

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

---

*На правах рукописи*

**ПАРВАНА БАБАКИШИ кызы АСИЛБЕЙЛИ**

**РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В  
ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

2222.01 – физика и технология наноструктур

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени доктора  
философии по физике

**БАКУ - 2014**

Работа выполнена в Институте Физики им. Г.М. Абдуллаева  
Национальной Академии Наук Азербайджана

**Научные руководители:**

доктор физических наук, профессор **Рамазанов М.А.**  
доктор физико-математических наук, профессор **Абасов С.А.**

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор **Годжаев Э.М**  
кандидат физико-математических наук **Мурадов М.Б.**

**Ведущая организация:      Институт Радиационных Проблем НАН  
Азербайджана, лаб. Радиационная физика  
полимеров и электроактивных  
композитных материалов**

Защита диссертации состоится «17\_\_\_» 04\_\_\_2014 г в  
«\_\_\_» часов на заседании Диссертационного Совета D.02.012 при  
Бакинском Государственном Университете по адресу: AZ-1148, г.  
Баку, ул. З. Халилова, 23, Бакинский Государственный  
Университет, главный корпус, аудитория...

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Бакинского Государственного Университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_2014г.

**Учёный секретарь  
Диссертационного Совета  
D.02.012**

**доц. Раджабов М.Р.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В связи с развитием информационных технологий нового поколения, измерительной техники, сенсорной техники и т.д. резко возрос интерес к наноразмерным системам и, соответственно, нанокompозитам, так как эти объекты по сравнению с обычными объёмными материалами обладают рядом специфических свойств. С точки зрения возможности создания необходимых нанокompозитов и управления их структурой и свойствами особый интерес представляют полимеры в качестве основы нанокompозита, так как являются хорошими стабилизаторами, удобной матрицей для внедрения наночастиц, а также могут служить модельным материалом для изучения закономерностей взаимодействия компонентов нанокompозитов.

Одним из наиболее востребованных исследований последних лет является создание полимерных композитов, наполненных магнитными наночастицами. Полимерные системы, содержащие наночастицы металлов и их оксидов, являются материалами с уникальными магнитными и электрофизическими свойствами. Новый всплеск интереса к таким системам пришел с развитием и внедрением в последние годы «пластиковой электроники» и переходом к созданию микроэлектронных схем, сенсоров, преобразователей и накопителей энергии и дисплеев, созданных не на основе кремниевой технологии, а на основе полимеров, полимерных композитов, содержащих наночастицы металлов, полупроводников, ферромагнетиков.

Достижением в исследовании магнетизма наноматериалов следует признать открытие эффекта гигантского магнетосопротивления. Этот эффект находит свое применение при создании новых датчиков магнитного поля, а также при разработке сред для сверхплотной записи информации.

Согласно теоретическим представлениям об уникальных свойствах наноразмерных частиц металлов и их оксидов, достижение высоких эксплуатационных показателей (в том числе электропроводности и прочности) композитов возможно при малых степенях наполнения. Однако на практике положительные результаты при введении наночастиц достигаются не всегда и

характерны для узкого круга полимеров, что связано с недостатком знаний о морфологии и свойствах нанообъектов и их систематизации, а также особенностями взаимодействия наночастиц между собой и с полимерной матрицей. Проблема состоит еще и в том, что для реального внедрения наноразмерных систем в массовое производство необходимо углубленное изучение свойств и структуры нанообъектов, определение механизмов, определяющих эти свойства.

**Основная цель работы** заключалась в установлении роли межфазных явлений в формировании структуры и свойств суперпарамагнитных, магниторезистивных, диэлектрических и прочностных свойств нанокомпозитов на основе полиэтилена высокой плотности и поливинилиденфторида, содержащих ферромагнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а также выявлении возможности применения этих магнитных полимерных нанокомпозитов в различных областях техники.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

- анализ исследований в области разработки технологии получения и свойств полимерных нанокомпозитов ПЭВП+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ПВДФ+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,
- изучение влияния температурно-временного режима кристаллизации на механическую прочность нанокомпозитов ПЭВП+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ПВДФ+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,
- исследование влияния концентрации магнетита на структуру и морфологию нанокомпозитов ПЭВП+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ПВДФ+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,
- исследование влияния концентрации магнетита и магнитного поля на диэлектрические свойства нанокомпозитов ПЭВП+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ПВДФ+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,
- изучение влияния обработки нанокомпозитов ПЭВП+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ПВДФ+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в постоянном магнитном поле на механическую прочность этих же нанокомпозитов от объёмного содержания наполнителя,
- исследование удельной намагниченности нанокомпозитов ПЭВП+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ПВДФ+ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в зависимости от интенсивности магнитного поля,

- АСМ, МСМ, СЭМ исследования магнитных полимерных нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в зависимости от концентрации магнетита и от условия его получения,
- изучение влияния межфазного взаимодействия на магнитные и диэлектрические свойства нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;
- исследование влияния интенсивности постоянного магнитного поля на сопротивление нанокомпозита ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,
- изучение возможности применения магнитных полимерных нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в различных областях техники.

#### **Научная новизна работы:**

1. Разработаны способы синтеза композитных наноматериалов на основе полимерных матриц ПЭВП и ПВДФ и наночастиц магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Впервые установлены оптимальные условия и параметры процесса синтеза (температура, концентрация металлосодержащего соединения, время и температурно-временной режим кристаллизации), оказывающее влияние на фазовый состав, размер наночастиц и физико-механические свойства в целом.
2. Выявлена роль надмолекулярной структуры полимерной матрицы и степени взаимодействия между фазами компонентов нанокомпозитов в изменении механической прочности нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в зависимости от концентрации наночастиц.
3. Выявлена роль поляризации магнитной наночастицы и частичного изменения ориентации молекулы полимера в изменении механической прочности нанокомпозитов после обработки в постоянном магнитном поле ( $H=3кЭ$ ).
4. Выявлена причина изменения удельной намагниченности нанокомпозитов в зависимости от магнитного поля и от типа полимерной матрицы.
5. Объяснены причины уменьшения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  магнитных полимерных нанокомпозитов.

6. Обнаружен эффект отрицательного магнетосопротивления, впервые наблюденный в нанокompозите ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты изучения свойств (структуры, морфологии, фазового состава, химического состава, механических, электрофизических и магнитных свойств) нанокompозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, магнитно-силовой микроскопии, метода определения диэлектрических характеристик, метода определения механической прочности образцов нанокompозитов и метода исследования магнитных свойств.
2. Результаты изучения, связанные с увеличением объёмного содержания Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в полимерной матрице, приводящие к изменению свойств материала нанокompозита.
3. Результаты изучения роста механической прочности нанокompозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с увеличением скорости температурно-временного режима кристаллизации.
4. Результаты причин изменения удельной намагниченности в зависимости от магнитного поля и от типа полимерной матрицы.
5. Экспериментальные данные по изучению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь нанокompозитов после их обработки в постоянном магнитном поле.
6. Результаты наблюдаемого магниторезистивного эффекта в нанокompозите ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с увеличением размеров наночастиц магнетита.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Разработана технология получения нанокompозитов с различным объёмным содержанием магнетита и впервые получены нанокompозиты ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
2. Полученные в работе закономерности по изменению различных свойств в постоянном магнитном поле, позволяют создать новые магнитные нанокompозиты для применения их

в различных устройствах техники, например, технике связи, запоминающих устройствах, компьютерной технике и т.д.

3. Установленные в работе закономерности позволяют проводить научно обоснованный выбор компонентов для получения новых высокоэффективных магнитных нанокompозитных материалов с улучшенными свойствами различного назначения.

**Апробация работы.** Отдельные научные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения», Волгоград, 2007, X Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Международной конференции «Наноструктурные материалы», Киев, 2010

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях и 4 тезисах республиканской и зарубежной печати.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав и выводов. Общий объём составляет 148 компьютерных печатных страниц, включая 45 рисунков, 2-х таблиц. Список цитируемой литературы содержит 139 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проведённых исследований, сформулированы их основная цель и конкретные задачи, научная новизна и практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации «Формирование структуры и свойств в нанокompозитах на основе полимерных матриц» представляет литературный обзор по возможным методам получения наночастиц в различных композитах.

Важнейшим классом магнитных материалов, который годами всесторонне изучался, являются ферриты из-за широкого спектра их технического применения. Уже сейчас наночастицы феррита исследуются в высокочастотной области, в биодатчиках, а также изучается возможность их использования для получения катализаторов, магнитных носителей информации, лекарств, пигментов (красителей).

Здесь рассматриваются формирования магнитных, электрофизических и прочностных свойств в полимерах, формирование структуры и свойства нанокомпозитов на основе полимеров с магнитными добавками, влияние технологии получения на структуру и свойства нанокомпозитов на основе полимер-ферромагнетита. Из анализа литературы сделаны выводы:

- Важную роль в формировании полимерных нанокомпозитов играют силы дальнего действия между наночастицами, макромолекулами, а также между образующимися наноструктурами.
- Свойства наноструктур зависят также и от явлений на межфазовых поверхностях наночастица-полимер, наночастица-растворитель и полимер-растворитель. Существует и обратная связь: морфология полимерных наносистем определяет характер процессов формирования наноструктур.

**Вторая глава** диссертации «Технология получения и методы исследования магнитных полимерных нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>» посвящена обоснованию выбора компонентов нанокомпозитов, методики получения и условия вариации технологии, обработка в постоянном магнитном поле, диэлектрические, прочностные, магнитные характеристики, атомно- и магнитно-силовая, сканирующая электронная микроскопия.

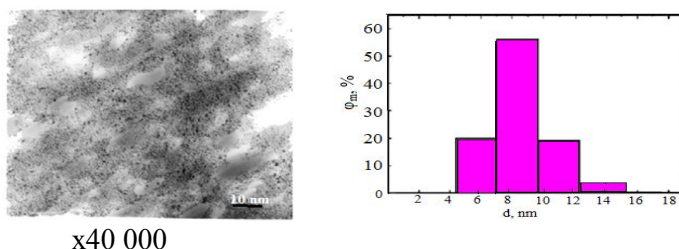
В первую очередь в ходе проведённых химических реакций был получен раствор-смесь полимера и магнетита. После этого, полученная смесь выливалась в чашку Петри и высушивалась в вакуумном шкафу. Полученный продукт по внешнему виду отличался по цвету: от светло-коричневого (для малых концентраций Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) до темно-коричневого (для больших концентраций Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Получившиеся непрозрачные образцы плёнок, толщиной приблизительно 60-193 мкм обрабатывались следующим образом. Образцы нанокомпозитов изготавливались методом горячего прессования в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа с выдержкой при температуре плавления полимеров в течение 10 мин и в различных температурно-временных режимах кристаллизации. Это быстрый режим (БО) при скорости β=2000 град/мин («закалка в жидкой азотной среде») и медленный режим (МО) снижения температуры при скорости β=4 град/мин без снятия давления.



Такой способ получения магнитных полимерных нанокомпозитов весьма эффективен и имеет целый ряд преимуществ.

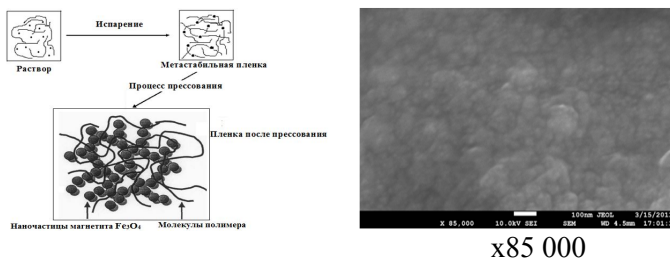
**Третья глава** диссертации «Структура и свойства магнитных полимерных нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>» представляет влияние температурно-временного режима кристаллизации на структуру и на прочностные свойства магнитных полимерных нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Электронная микрофотография наночастиц магнетита и их распределение по размерам показывает, что размер магнитных частиц лежит в пределах 5-14 нм (см. Рис.1).



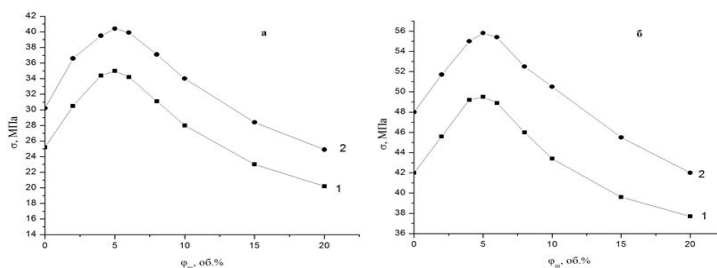
*Рис. 1. Электронная фотография наночастиц магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и гистограмма распределения наночастиц по размерам в магнитной жидкости*

Схема предполагаемого механизма формирования наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в полимерной матрице и его экспериментальный результат показан на рисунке 2



*Рис. 2. Теоретическая модель механизма формирования наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в полимерной матрице и структура реального нанокомпозита ПВДФ+5 об.% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*

Экспериментальное исследование влияния температурно-временного режима кристаллизации на механические (прочностные) свойства образцов нанокомпозитов при температуре 293 К установило, что их механическая прочность, полученных в режиме МО больше, чем у образцов нанокомпозитов, полученных в режиме БО (см. Рис. 3).



*Рис. 3. Зависимости механической прочности образцов нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а), ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (б) от объёмного содержания наполнителя, полученных в режимах: 1. БО; 2. МО*

Видно, что закономерность изменения механической прочности ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> от объёмного содержания наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для образцов нанокомпозитов, полученных в режиме МО и БО сохраняется. Также установлено, что механические прочности нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> отличаются, т.е. механическая прочность нанокомпозита на основе ПВДФ больше, чем на основе ПЭВП. Установлено, что увеличение механической прочности нанокомпозитов ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> полученных медленным охлаждением, связано с увеличением межфазного взаимодействия компонентов композита.

АСМ-исследование этих образцов показало, что с изменением температурно-временного режима кристаллизации размеры наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> изменяются.

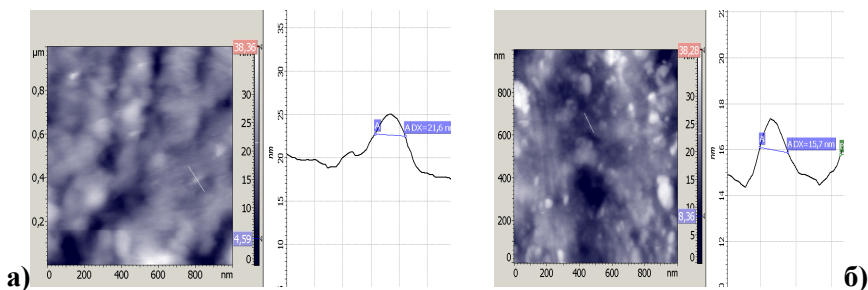


Рис. 4. АСМ изображения поверхности нанокompозита ПВДФ+5 об.%  $Fe_3O_4$  и размеры наночастиц  $Fe_3O_4$ : а) МО; б) БО

Как видно, размер наночастицы  $Fe_3O_4$  в полимерной матрице в режиме получения МО составляет 21 нм, а в режиме БО он равен 15 нм, т.е. в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации нанокompозита размеры структурных элементов меняются.

АСМ и МСМ исследование показывает что, реальные геометрические размеры наночастиц  $Fe_3O_4$  отличаются от магнитных размеров.

Механические прочностии нанокompозитов после обработки в постоянном магнитном поле ( $H=3$  кЭ) изменяются. Это связано с поляризацией магнитной частицы, в результате чего происходит разупорядочивание структуры. Возможно также, что под действием постоянного магнитного поля молекулы полимера могут частично ориентироваться, в результате чего снижается потенциальный барьер сдвиговых актов и следовательно, уменьшается значение механической прочностии нанокompозита.

Также установлено, что величина удельной намагнитченности для нанокompозита ПВДФ+ $Fe_3O_4$  больше, чем ПЭВП+ $Fe_3O_4$ . Незначительное изменение удельной намагнитченности в зависимости от магнитного поля и от типа полимерной матрицы можно связать с различием диамагнитной анизотропии полимерной матрицы ПВДФ и ПЭВП. Показано, что с увеличением концентрации  $Fe_3O_4$  в полимерной матрице из ПЭВП увеличивается удельная намагнитченность. При низких значениях магнитного поля наблюдается насыщение. Это связано с тем, что

направления осей легкого намагничивания в них распределены случайным образом. При достаточно малом размере наночастиц они являются однодоменными, направления их магнитного момента ориентируются действием внешнего магнитного поля и стабилизируются действием магнитной анизотропии.

Выявлена однодоменная магнитная структура наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в полиэтилене. Эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическим расчётом.

Показано, что увеличение концентрации наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в полимерной матрице ПЭВП приводит к изменению свойств материала нанокompозитов, т.е. нанокompозит проявляет ферромагнитные свойства и наночастицы переходят в многодоменную структуру. АСМ исследования образцов нанокompозитов, полученных в режиме БО показывает, что с увеличением концентрации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  размеры наночастиц увеличиваются. Установлено, что наночастицы в полимерной матрице от 3 об.% до 15 об.% проявляют суперпарамагнитные свойства, а размеры наночастиц изменяются от 15 до 65 нм. Дальнейшее увеличение размеров частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  приводит к изменению свойств нанокompозита, т.е. нанокompозит приобретает ферромагнитные свойства. Увеличение размеров наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  выше 90 нм приводит к изменению свойств нанокompозита, т.е. наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  переходят в многодоменную структуру, в результате чего материал приобретает ферромагнитные свойства. Предполагается, что нанокompозиты, имеющие размеры наночастиц от 15 до 65 нм являются однодоменными, поэтому они проявляют суперпарамагнитные свойства, а нанокompозиты с размером наночастиц выше 90 нм являются многодоменными и проявляют ферромагнитные свойства.

Магнитное состояние наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в полимерной матрице исследовалось методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ), которые подтвердили основные предположения о характере намагничивания.

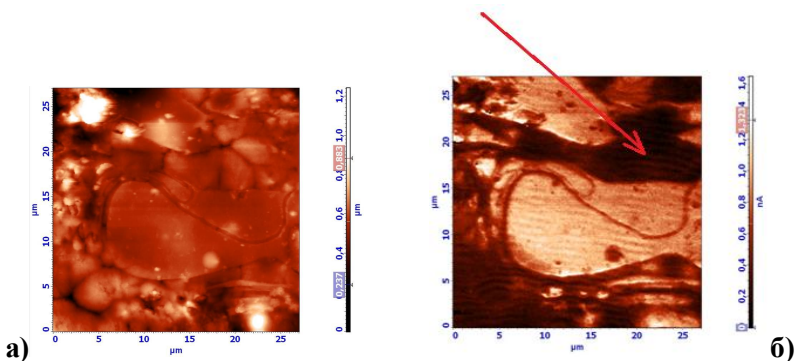


Рис.5. Изображение высоты (а) и МСМ изображение образца нанокompозита ПЭВП+15 об.%  $Fe_3O_4$  (б), полученного в режиме БО

Такие распределения дают коллективные распределения частиц на изображении (см. Рис. 5 а, б).

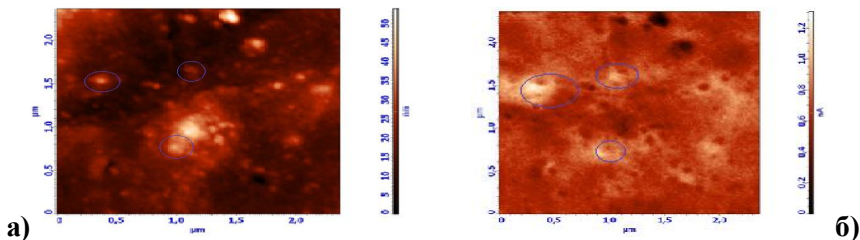


Рис. 6. Изображение рельефа поверхности (а) и МСМ изображение этого же участка поверхности (б) образца нанокompозита ПЭВП+15 об.%  $Fe_3O_4$  (БО)

Видно, что на изображении присутствуют светлые и темные поля, соответствующие областям, где действуют силы отталкивания и притяжения, из чего следует, что частица является однодоменной (см. Рис. 6).

**Четвертая глава** диссертации представляет влияние межфазного взаимодействия на магнитные и диэлектрические свойства нанокompозитов ПВДФ+ $Fe_3O_4$  и ПЭВП+ $Fe_3O_4$ .

Были сделаны некоторые теоретические расчеты для определения концентрации наночастиц магнетита в среде.

Используя разложение функции Ланжевена для малых магнитных полей, определили максимальный магнитный диаметр ( $d_{mag}^{max}$ )

$$d_{mag}^{max} = \left( \frac{72 \chi_0 kT \mu_0}{M_s^2 \varphi_m} \right)^{1/3}$$

где,  $\chi_0$  – начальная магнитная восприимчивость среды,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость,  $M_s$  – намагниченность насыщения образца.

Используя данные магнитных измерений ( $\chi_0, \varphi_m$ ), определили максимальный магнитный диаметр наночастиц при различных концентрациях в полимерной матрице. На рисунке 7 показана зависимость магнитного диаметра агломератов наночастиц магнетита от их концентрации в полимерной матрице.

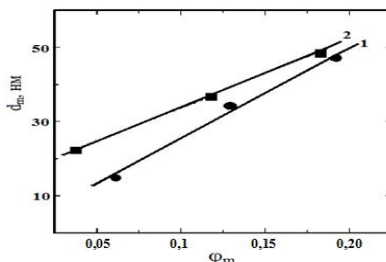


Рис. 7. Зависимость магнитного диаметра агломератов наночастиц от их концентрации в полимерной матрице: 1. ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 2. ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O

Из представленного рисунка видно, зависимость  $d_m$  от  $\varphi_m$  линейная, с увеличением концентрации увеличивается магнитный диаметр, т.е. происходит коагуляция наночастиц. Однако коагуляция наночастиц зависит не только от концентрации наночастиц, она также зависит от надмолекулярной структуры и степени кристалличности полимера. Изменение надмолекулярной структуры для ПВДФ сильнее, чем для ПЭВП. Как видно из рисунка, при одной той же концентрации наночастиц ( $\varphi_m=0.011$ ) для полимеров ПВДФ и ПЭВП значения магнитного диаметра различны. Итак, теоретические расчеты показали, что

геометрический и магнитный диаметры меняются по некоторому линейному закону и сходятся с результатами полученными на практике. Показаны кривые намагничивания на рисунке 8 а, б для нанокomпозитов на основе ПВДФ и ПЭВП с объёмной концентрацией наночастиц магнетита  $\varphi_m=0.011$ .

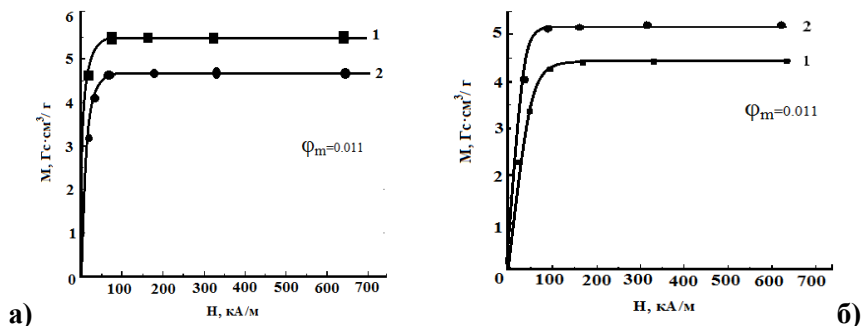


Рис. 8. а) Кривые намагничивания образцов нанокomпозитов ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (кривая 1) и ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (кривая 2); б) кривые намагничивания нанокomпозита ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в режимах: 1. БО; 2. МО

Как видно из рисунка, намагничивания образцов нанокomпозитов ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имеют суперпарамагнитный характер. Удельная намагниченность для нанокomпозитов на основе ПВДФ больше, чем на основе ПЭВП. Отметим, что ПЭВП и ПВДФ обладают диамагнитными свойствами, т.е. эти полимеры являются диамагнетиками. Однако отметим, что магнитные свойства С-F и С-N связей в макромолекулах ПВДФ и ПЭВП различны. Магнитная восприимчивость зависит от надмолекулярной структуры полимера и степени кристалличности. Изменение удельной намагниченности в зависимости от магнитного поля и от типа полимерной матрицы можно связать с различием диамагнитной анизотропии, надмолекулярной структуры и степени кристалличности полимерной матрицы ПВДФ и ПЭВП

Экспериментально установлено, что удельная намагниченность наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в полимере зависит от температурно-временного режима кристаллизации полимера.

Показаны кривые намагничиваний нанокompозита ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных при различных температурно-временных режимах кристаллизации. Предполагается, что изменение удельной намагниченности нанокompозитов ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в зависимости от интенсивности магнитного поля и от типа полимера связано с диамагнитной анизотропией полимерной матрицы, её надмолекулярной структурой и различной степенью кристаллизации. Теоретические расчеты показали, что геометрический и магнитный диаметры меняются по некоторому линейному закону и сходятся с результатами полученными на практике.

Исследована величина  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  магнитного нанокompозита ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при различных содержаниях магнетита в зависимости от частоты измерения. Уменьшение  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  образцов нанокompозитов с ростом частоты объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации, т.е. ухудшением поляризационного процесса. Отметим, что в условиях малой концентрации Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в высокочастотном диапазоне наблюдаются повышенные значения  $\epsilon$  по сравнению с образцами плёнок, полученных при больших концентрациях Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Установлено, что при внесении нанокompозита в постоянное магнитное поле, его сопротивляемость постепенно растёт, а при выведении из магнитного поля значение магнетосопротивления резко падает. Экспериментально установлено, что в нанокompозите ПЭВП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наблюдается магниторезистивный эффект, а также, что с увеличением размеров наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> этот эффект ослабевает.

Количественный элементный состав шести точечных спектров для образца нанокompозита ПЭВП+10 об.% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (МО) методом СЭМ позволил установить, что светлая фаза состоит в основном из углерода кислорода, железа, а тёмная – из углерода. Для подтверждения элементного состава фаз было проведено картирование, доказывающее выше изложенное.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Впервые получены магнитные полимерные нанокомпозиты, содержащие наночастицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и экспериментальным путем (АСМ и МСМ, СЭМ) доказано, что в полученном материале содержатся наночастицы магнетита и, что реальные геометрические размеры наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в полимерной матрице отличаются от магнитных размеров.

- Установлено, что изменение механической прочности нанокомпозитов от концентрации наночастиц магнетита и температурно-временного режима кристаллизации полимера связано с изменением надмолекулярной структуры матрицы и степени взаимодействия между фазами компонентов нанокомпозита.

- Изменение механической прочности нанокомпозитов после обработки в постоянном магнитном поле ( $H=3\text{кЭ}$ ) связано с поляризацией магнитной наночастицы и частичным изменением ориентации молекулы полимера.

- Определен количественный и качественный элементный состав магнитных полимерных нанокомпозитов методом микрорентгеноспектрального анализа.

- Экспериментально установлено, что коагуляция наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в полимерной матрице зависит не только от концентрации наночастицы магнетита, но и от надмолекулярной структуры и от степени кристалличности полимера. Выявлена однодоменная и многодоменная магнитная структура наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , добавленных в полимеры.

- Изменение удельной намагниченности в зависимости от магнитного поля и от типа полимерной матрицы можно связать с различием диамагнитной анизотропии, её надмолекулярной структурой и различной степенью кристаллизации полимерных матриц ПВДФ и ПЭВП.

- Уменьшение  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  нанокомпозитов с ростом частоты объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации, т.е. с ухудшением поляризационного процесса.

- Полученные материалы могут найти свое применение при создании новых датчиков магнитного поля, а также при разработке сред для сверхплотной записи информации.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Агакишиева П.Б. Влияние микроструктуры на магнитные свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / сборник научных трудов Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения - 2007», 9-12 октября 2007, г. Волгоград (Россия), с. 70.
2. Рамазанов М.А., Агакишиева П.Б., Абасов А.С. Влияние температурного-временного режима кристаллизации на механическую прочность и структуру магнитных полимерных нанокомпозитов на основе ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / сборник научных трудов Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения - 2007», 9-12 октября 2007, г. Волгоград (Россия), с. 77-78.
3. Рамазанов М.А., Агакишиева П.Б., Абасов С.А., Али-Заде Р.А. Влияние температурного-временного режима кристаллизации на механическую прочность и структуру полимерных магнитных нанокомпозитов на основе ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>// Ж. Fizika, 2007, №5, с. 47-49.
4. Рамазанов М.А., Агакишиева П.Б., Абасов С.А. Диэлектрические свойства магнитных полимерных нанокомпозитов / труды X Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, 2008, с. 143.
5. Рамазанов М.А., Агакишиева П.Б., Абасов С.А. Влияние микроструктуры на магнитные свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПЭ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // Ж. Пластические массы, 2008, Москва, № 10, с. 14-16.
6. Ramazanov M.A., Agakishiyeva P.B., Nuriyev M.A., Amirov Sh.Sh. Magnetoresistance effect in a PE+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based polymer nanocomposite system // Optoelectronics and Advanced

- Materials-Rapid Communications (OAM-RC), 2010, v. 4, №9, p. 1387–1390.
7. Ramazanov M.A., Ali-zade R.A., Agakishieva P.B. Structure and magnetic properties of nanocomposites on the basis PE+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and PVDF+ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, July-September 2010, v. 5, №3, p. 727-733.
  8. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Агакишиева П.Б., Нуриев М.А. Эффект магнетосопротивление в полимерной нанокомпозитной системе на основе ПЭ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Материалы международной конференции Наноструктурные материалы-2010, Киев, с. 290.
  9. Maharramov A.M., Ramazanov M.A., Alizade R.A., Asilbeyli P.B. Structure and dielectric properties of nanocomposites on the basis of polyethylene with Fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, October-December 2013, v. 8, № 4, p. 1447-1454.

## ƏSİLBƏYLI PƏRVANƏ BABAKİŞI QIZI

### MAQNİT POLİMER NANOKOMPOZİTLƏRİNİN STRUKTUR VƏ XASSƏLƏRİNİN FORMALAŞMASINDA FAZALARARASI QARŞILIQLI TƏSİRİN ROLU

#### XÜLASƏ

Dissertasiya işi  $YSPE+Fe_3O_4$  və  $PVDF+Fe_3O_4$  maqnit polimer nanokompozitlərinin alınmasına, onların quruluşunun, fiziki-mexaniki və maqnit xassələrinin tədqiqinə və eyni zamanda fazalararası qarşılıqlı təsirlərin bu xassələrin formalaşmasında rolunun müəyyənləşdirilməsinə həsr olunmuşdur.

Bunun üçün işdə polimer və  $Fe_3O_4$  əsasında  $Fe_3O_4$ -nin konsentrasiyasından asılı olaraq kompozit nümunələrin sintez olunması metodları, kompozitlərin mexaniki möhkəmliyi, maqnit və dielektrik xassələri, atom-qüvvət, maqnit-qüvvət, elektron mikroskoplardan alınan nəticələri verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, kristallaşmanın istilik-zaman şəraitindən asılı olaraq polimerlərin fiziki quruluşu və fazalararası qarşılıqlı təsiri kəskin olaraq dəyişir və bu da onun möhkəmlik xassələrinə təsir edir.

İşdə ilk dəfə müəyyən edilmişdir ki, nanokompozitlərdə mexaniki möhkəmliyin artması kompozitlərin komponentləri arasında fazalararası qarşılıqlı təsirin artmasından asılıdır, nanohissəciklərin ölçülərinin artması isə  $Fe_3O_4$  nanohissəciklərinin koaulyasiya ehtimalının artması ilə əlaqədardır.

Dissertasiya işində təcrübi nəticələrlə parallel olaraq nəzəri metodlarla da hesablamalar verilmişdir. Nəzəri hesablamalar göstərdi ki, nanohissəciyin həndəsi və maqnit diametri müəyyən xətti qanunauyğunluqla dəyişir və təcrübədən alınan nəticələrlə uzlaşır.

Təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki,  $YSPE+Fe_3O_4$  nanokompozitlərində maqnit rezistiv effekt müşahidə edilir və  $Fe_3O_4$  nanohissəciklərinin ölçülərinin artması ilə elektrik müqaviməti azalır.

**THE ROLE OF INTERPHASE PHENOMENA IN FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF MAQNIT POLIMERS NANOCOMPOSITES**

**ABSTRACT**

Dissertational work is devoted to the development of an optimal mode technology magnetic polymer nanocomposites of HDPE+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and PVDF+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and study of their structure, mechanical, magnetic and electrical properties and also establishment of nature of interaction between phases polymer nanoparticle.

For this work, HDPE+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and PVDF+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites with various maintenance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> have been synthesized and results of studying of their properties by means of methods of scanning electronic, atomic-force microscope, magnetic-force microscopes, a definition method the dielectric properties, a method of determination of mechanical strength of samples of nanocomposites and a method of research of magnetic properties have been presented. It is shown that sizes of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and increase with concentration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in polymer matrix. It was established that the change of mechanical strength of the nanocomposites from magnetite nanoparticles concentration and temperature-time regime of crystallization of the polymer due to the change of the supramolecular structure of the matrix and the degree of interaction between the phases of the components of the nanocomposite. For the first time in work it was received that the increase of mechanical strength of nanocomposition samples, obtained in the modes of slow cooling is connected with increase of interphase interaction of composition components, and increase of nanoparticle sizes is connected with increase of coagulation probability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particle. Theoretical calculations have shown, that geometrical and magnetic diameter of nanoparticles linearly depends on its geometrical diameters and these results harmonize very well with experimental data.

The periodic change in resistance of HDPE+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite has been studied in the absence of magnetic field and when it was present. It has been found that the magnetoresistance effect for nanocomposite decreases with increasing in sizes of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ  
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

---

*Əlyazması hüququnda*

**PƏRVANƏ BABAKİŞİ QIZI ƏSİLBƏYLİ**

**MAQNİT POLİMER NANOKOMPOZİTLƏRİNİN STRUKTUR  
VƏ XASSƏLƏRİNİN FORMALAŞMASINDA FAZALARARASI  
QARŞILIQLI TƏSİRİN ROLU**

2222.01– Nanoquruluşların fizikası və texnologiyası

Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim olunmuş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**BAKİ-2014**