

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

Əlyazması hüququnda

HƏBİBƏ ASLAN qızı ŞİRİNOVA

**PP+Fe₃O₄VƏ PVDF+Fe₃O₄ ƏSASLI POLİMER
NANOKOMPOZİTLƏRİN ALINMASI,
QURULUŞU VƏ XASSƏLƏRİ**

2222.01 – “Nanoquruluşların fizikası və texnologiyası” ixtisası üzrə

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

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

BAKİ – 2018

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin “Nanomaterialların kimyəvi fizikası” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

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

Professor **Luca Di Palma**

Rəsmi opponentlər: Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Müsavər Abdusalam oğlu Musayev

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Arif Musa oğlu Məhərrəmov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Texniki Universiteti
(Fizika kafedrası)

Müdafiə “_____” _____ 2018-ci ildə saat ____ -da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən D.02.012 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1148, 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 ildə göndərilmişdir.

D.02.012 Dissertasiya
Şurasının elmi katibi:

f.r.e.n., dos. M.R.RƏCƏBOV

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Nano ölçülü hissəciklərdən təşkil olunmuş sistemlərin xassələrinin öyrənilməsi həm fundamental elm nöqtəyi nəzərindən, həm də bele sistem və obyektlərin yeni texnoloji vasitələr kimi praktik istifadəsi baxımından olduqca maraqlı və vacibdir. Nanomateriallar həcmi materiallar ilə atomlar arasında aralıq mövqe tutur və yalnız belə sistemlərə xas unikal fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərlə xarakterizə olunur. Belə nanoölçülü obyektlər əsasında kompozit materialların alınması və xassələrinin araşdırılması onların imkanlarından maksimal istifadə edilməsi və potensiallarının qiymətləndirilməsi baxımından olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Öz strukturunda nanoölçülü əlavələr saxlayan kompozit materialların xassələri hər iki komponentin individual xüsusiyyətləri ilə yanaşı, onların hansı nisbətdə götürülməsindən, dispers fazanın ölçülərindən, formasından, aqlomerasiya dərəcəsindən və ən əsası doldurucu ilə matris arasındakı qarşılıqlı təsirlərin gücündən asılıdır. Xüsusən qeyd edilməlidir ki, nanokompozitin xassələrinin formalaşmasında fazalararası sərhəddin rolu olduqca böyükdür. Doldurucu və matris faza bir-birindən kəskin fərqli fiziki və kimyəvi xassələrə malik olduqda, iki fazanın sərhəddində olan hissə sadəcə fazaların kontakt hissələri arasındakı bölgə olmayıb, yeni, çox kiçik qalınlığa malik, üçüncü bir faza kimi çıxış edir. Dispers fazanın nano ölçülü olması, başqa sözlə, xüsusi səthinin sahəsinin böyük olması nəticəsində, nanokompozitlərdə kontakt sahəsinin payı klassik kompozitlərlə müqayisədə dəfələrlə çox olur ki, bu da özünü unikal xassələrin formalaşmasında əyanı şəkildə biruzə verir.

Polimer əsaslı nanokompozitlər xassələrinin qeyri-xəttiliyi və sinerqizmi nöqtəyi nəzərindən unikal ikifazalı sistemlərdir. Bu zaman kəsilməz faza olan polimer matrisdə təbiəti etibari ilə, ondan kəskin şəkildə fərqlənən nano ölçülü, müxtəlif formalı dispers hissəciklər paylanmış olur. Polimer matris əsasında alınmış nanokompozitlərin əsas üstün cəhəti polimer matrisin olduqca böyük səth enerjisinə malik nanohissəciklər üçün ideal stabilləşdirici mühit kimi çıxış etməsidir. Lakin bununla yanaşı qeyd edilməlidir ki, bu zaman polimer fazanın rolu yalnız funksional xüsusiyyətlərə malik nanohissəcikləri stabilləşdirməklə yekunlaşmır. O, eyni zamanda, alınmış yeni nanokompozit materialı doldurucu fazaya xas olmayan xüsusiyyətlərlə təmin edir.

Hal-hazırda öz strukturunda maqnit nanohissəcikləri saxlayan polimer əsaslı nanokompozit materiallar geniş tətbiq olunmaqdadır. Belə

materiallar elektronkada böyük tutuma malik yaddaş qurğuları, elektromaqnit dalğalarını udan örtüklər, biotibbdə dərman daşıyıcıları, maqnit rezonans tamoqrafiyasında kontrastverici agent və s. kimi istifadə oluna bilər. Məhz bu səbəbdən son illər maqnit təbiətə malik metal-polimer, metal oksid-polimer kimi nanokompozit materiallar özlərinin yeni xassələri və fərqli effektləri ilə tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir. Qeyd etmək lazımdır ki, qarşıya qoyulan məsələdə əsas tələb kompozitin komponentlərini dəyişmədən onun xassələrinin idarə olunmasıdır. Makro ölçülü quruluşlarla müqayisədə maqnit nanohissəciklərin forma və ölçülərinin modifikasiyası ilə bu tələb ödənilə bilər.

Bütün yuxarıda deyilənlər nəzərə alındıqda tədqiqat məqsədi ilə götürülmüş PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ polimer nanokompozitlərin quruluşunun tədqiqi və quruluş-xassə əlaqələrinin müəyyən edilməsi olduqca zəruri və aktual məsələlərdən hesab oluna bilər

Dissertasiya işinin əsas məqsədi qeyri-polyar PP və polyar PVDF əsaslı PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ polimer nanokompozitlərinin optimal alınma şəraitini müəyyən etməkdən, alınmış nanokompozit nümunələrin quruluşu və morfologiyası ilə mexaniki, termik, dielektrik, maqnit xassələri arasındakı qanunauyğunluqları araşdırmaqdan, mümkün tətbiq imkanlarını təyin etməkdən ibarətdir.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli qarşıya qoyulmuşdur:

- PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin yeni alınma texnologiyasının işlənməsi;
- Doldurucun miqdarının PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin quruluşuna təsirinin tədqiqi;
- Doldurucunun miqdarından asılı olaraq PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin mexaniki, dielektrik, termik xassələrinin və maqnit müqaviməti effektinin tədqiqi;
- Kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin quruluşunun tədqiqi;
- Kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin dielektrik, termik xassələrinin və maqnit müqaviməti effektinin tədqiqi;
- PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrinə termik və maqnit işlənmənin təsirinin tədqiqi;
- PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin yeni alınma texnologiyasının işlənməsi;

- Doldurucunun miqdarının PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin quruluşuna təsirinin tədqiqi;
- Doldurucunun miqdarından asılı olaraq PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin dielektrik, termik, maqnit xassələrinin və maqnit müqaviməti effektinin tədqiqi;
- Kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin quruluşunun tədqiqi;
- Kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin dielektrik xassələri və maqnit müqaviməti effektinin tədqiqi;
- PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrinə termik və maqnit işlənmənin təsirinin tədqiqi;

İşin elmi və praktiki əhəmiyyəti. İşdə polimer əsaslı, maqnit xassələri olan, yüksək eksploatasiya xüsusiyyətlərinə malik kompozit materiallar sintez olunmuşdur. Sintez olunmuş nanokompozitlər elm və texnikanın olduqca müxtəlif sahələrində uğurla istifadə oluna bilər. Belə ki, işdə göstəriləni kimi polimer əsaslı nanokompozitin kimyəvi tərkibini dəyişmədən, yalnız doldurucu hissəciklərinin polimerdəki miqdarını, alınma şəraitini dəyişməklə materialın xassələrini idarə etmək mümkündür. Polimer əsaslı nanokompozitlərdə müşahidə olunan superparamaqnit effekt, belə nanokompozit materialların müxtəlif ekoloji problemlərin həllində və ya dərman preparatlarının daşınmasında, asanlıqla xarici maqnit sahəsi tərəfindən idarə oluna bilər və vasitələr kimi istifadə olunması perspektivi yaradır. Polimer və polimer mühitdə bircins paylanmış dispers ferromaqnit nanohissəciklərindən ibarət sistemin yüksək tezlikli elektromaqnit dalğalarını yüksək effektivliklə udması faktı, belə polimer əsaslı nanokompozitlərin, hər b texnikasında radar sistemlərinə qarşı qoruyucu təbəqələr kimi istifadə olunmasına zəmin yaradır.

- İşin elmi yeniliyi.** Dissertasiya işində ilk dəfə olaraq,
1. Fe₃O₄ nanohissəciklərinin polipropilen matrisdə 3% kütlə miqdarına qədər daha optimal strukturun formalaşması hesabına PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərinin mexaniki möhkəmliyi artması, nanohissəciklərin polimer matrisdə sonrakı artımı zamanı isə strukturun optimallığını itirməsi göstərilmişdir.
 2. Maqnit nanohissəciyinin qeyri-polyar polimerə daxil edilməsi zamanı formalaşan üstmolekulyar quruluş hesabına nanohissəciklərin istilik daşınması mərkəzləri rolunu oynayaraq termik stabilliyi təmin etməsi və kristallaşma dərəcəsinin artması hesabına nanokompozitin termik davamlılığının artması göstərilmişdir.

3. Kiçik konsentrasiyalarda maqnit nanohissəciklərinin özünü polimer matrisdə birdomenli kimi aparması hesabına nanokompozitin superparamaqnit xassəyə malik olması göstərilmişdir.
4. Polipropilen və polivinildenflüorid matrislərinin strukturunda diamaqnit anizotropiyasının və yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının fərqli olması səbəbindən onlar əsasında alınmış nanokompozitlərin fərqli maqnit müqaviməti effekti nümayiş etdirməsi göstərilmişdir.
5. Maqnit nanohissəciklərinin polimerdəki kiçik konsentrasiyalarında onların koaqulyasiyasının böyük olması hesabına hissəciklərin ölçülərinin artması eksperimental və nəzəri olaraq müəyyən edilmişdir.
6. Polimerin üstmolekulyar quruluşunun və həcmi yüklərinin kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən və termiki işlənmə müddətindən asılı olaraq dəyişməsinin nanokompozitlərin mənfi maqnit müqaviməti effektinin dəyişməsinə səbəb olduğu göstərilmişdir.
7. Polimerin strukturunun çoxfazlı olması, nanohissəcik-matris fazalararası sərhəddində elektromaqnit dalğalarının səpilməsi və nanokompoziti təşkil edən komponentlərdə Maksvel relaksasiya müddətinin fərqli olması səbəbindən nanokompozitlərdə elektromaqnit dalğalarının udulması müşahidə olunmuşdur.

Müdafiyyə çıxarılan əsas elmi müddəalar:

1. Müəyyən edilmişdir ki, maqnit nanohissəciyinin 3% kütlə miqdarında maqnit nanokompozitdə optimal strukturun formalaşması hesabına mexaniki möhkəmlilik artır.
2. Göstərilmişdir ki, nanohissəciklərin polimer matrisə daxil olması ilə əmələ gələn üstmolekulyar quruluş hesabına nanohissəciklərin istilik daşınması mərkəzləri rolunu oynaması və kristallaşma dərəcəsinin artması nanokompozitin termik davamlılığını artırır.
3. Polimer matrisdə maqnit nanohissəciklərinin bir domenli olması nanokompozitlərdə superparamaqnit xassələrinin formalaşmasına gətirir.
4. Polimer nanokompozitlərdə müşahidə olunan maqnit müqaviməti effekti matrisin tipindən, növündən və üstmolekulyar quruluşundan asılı olaraq dəyişir.
5. Polimer nanokompozitlərin alınması zamanı ərintinin yüksək sürətlə soyudulması, yaranan struktur elementlərinin ölçüsünün azalması ilə nəticələnir.
6. 0,1-30 QHs tezliklərdə elektromaqnit dalğalarının PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlər tərəfindən udulmasının mexanizmi izah edilmişdir.

Tədqiqatın nəticələrinin aprotasiyası. Dissertasiya işinə daxil edilən tədqiqatların nəticələri aşağıda adları qeyd olunan Beynəlxalq və Respublika konfranslarında müzakirə olunmuş və materiallarında dərc olunmuşdur: Fizika Problemləri Institutunun yaradılmasının 10 illiyinə həsr olunmuş "Opto, nanoelektronika, kondensə olunmuş mühit və yüksək enerjilər fizikası" Beynəlxalq konfrans, Bakı, 25-26 dekabr, 2015; "Fizikanın aktual problemləri" Respublika elmi konfransı, Bakı, 17 dekabr, 2015; "Fizika və astronomiya problemləri" XVIII Respublika elmi konfransı, Bakı, 19 may 2016; "Fizikanın aktual problemləri" IX Respublika elmi konfransı, Bakı, 22 dekabr 2016; "Modern Trends in Physics" İnternational Conference, Bakı, 20-22 April 2017; "Fizika və astronomiya problemləri" XIX Respublika elmi konfransı, Bakı, 25 may 2017; International scientific conference of young researchers, Baku, 05-06 may 2017; The 2nd International Conference NINE, Roma, September 24-27, 2017. "Fizika və asrtonomiya problemləri" beynəlxalq elmi konfransı. Bakı, 24-25 may, 2018

Nəşrlər. Dissertasiya işinin materialları 8 məqalə və 8 tezis olmaqla yerli və xarici jurnallarda dərc edilmişdir. Bunlardan 7 məqalə *Tomson Reyters* və *Scopus* bazasına daxil olan impakt faktorlu jurnallarda çap olunmuşdur.

İşin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, 5 fəsildən, istifadə edilmiş 161 adda elmi ədəbiyyatın biblioqrafik siyahısından, 99 şəkil və 29 cədvəldən ibarət olub, 198 səhifədə əks olunmuşdur.

DİSSERTASIYANIN QISA MƏZMUNU

Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, elmi yeniliyi, müdafiyyə təqdim olunan əsas elmi müddəalar göstərilmiş, praktiki əhəmiyyət əsaslandırılmış, ayrılıqda dissertasiyanın fəsillərinin qısa məzmunu şərh edilmişdir.

Birinci fəsilə polimer matris və maqnit nanohissəcikləri əsasında alınmış nanokompozit materialların quruluşu və xassələrinin öyrənilməsinə əhatə edən yerli və xarici elmi ədəbiyyatın ətraflı şərh verilmişdir. Elmi ədəbiyyatın təhlili nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, polimer matris və maqnit nanohissəcikləri əsaslı nanokompozitləri müxtəlif metodlarla almaq mümkündür. Maqnit xassəyə malik nanohissəciklərin polimerdə dispersliyinin artırılması, bu kompozit materialların yeni alınma texnologiyalarının işlənməsi və strukturun tədqiqi, maqnit xassələri ilə yanaşı, elektrik, termik, mexaniki, maqnitoelektrik və s. kimi istehsalat

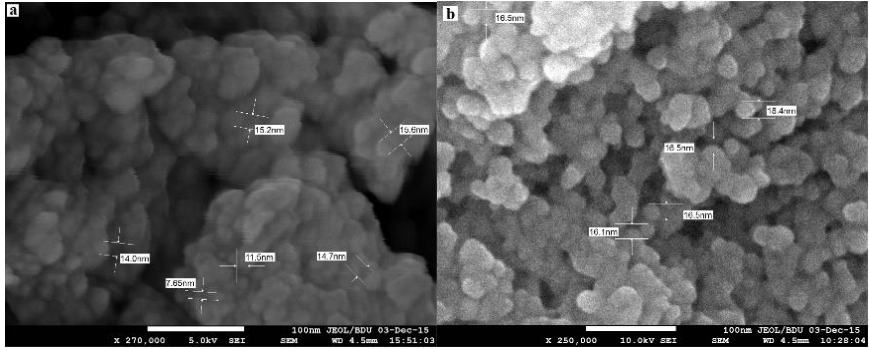
nöqteyi nəzərdən vacib xassələrinin araşdırılması bu sahədə aparılan müasir tədqiqat işlərinin əsas obyektidir. Məlum olmuşdur ki, polimer matris və maqnit nanohissəcikləri əsasında alınmış kompozitin xassələri, başlıca olaraq doldurucu hissəciklərinin polimer matrisdəki ölçüləri, forması, miqdarı, paylanması və matris ilə doldurucunun sərhəd oblas-tında gedən proseslərdən asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, ferromaqnit nanohissəciklərinin xassələri onun ölçülərindən kəskin asılıdır və materialın maqnit xassələrini onu təşkil edən maqnit fazanın domen quruluşu ilə izah olunur. Ölçülərin kiçilməsi ilə materialın domen quruluşu elə məhdudlaşır ki, o, bir domenli olur və bu zaman təbii ki, onun maqnit xassələri də kəskin dəyişir. Məlum olmuşdur ki, ferromaqnit nanohissəcikləri üçün 30 nm kritik ölçü hesab oluna bilər. Belə ki, bu ölçüdə daha kiçik ölçüyə malik ferromaqnit nanohissəcikləri özlərini bir domenli quruluşlar kimi aparır və superparamaqnit xassə göstərir. Eyni zamanda dispers fazanın polimer matrisdəki konsentrasiyası da əhəmiyyətli faktorlardandır. Məlum olmuşdur ki, polimer və maqnit nanohissəcikləri əsaslı nanokompozit materialların xassələri polimerdə doldurucunun miqdarından xətti asılıdır. Bununla yanaşı, çox saylı ədəbiyyat icmallarından bu qənaətə gəlinmişdir ki, nanohissəciklərin polimerdə bircins paylanmış olması və polimer matris ilə maqnit doldurucu arasında yaxşı adqeziyanın olması kompozitin xassələrinin formalaşmasına müsbət təsir edir.

Ədəbiyyat araşdırmasından ümumi olaraq bu qənaətə gəlmək olar ki, maqnit nanohissəcikləri ilə alınmış polimer əsaslı nanokompozitlər, doldurucu hissəciklərinin funksional xüsusiyyətləri hesabına polimerə xass olmayan yeni fiziki xassələr nümayiş etdirməklə yanaşı, doldurucunun polimer matrisdə müəyyən konsentrasiyasına qədər, alınma və işlənmə üsulundan asılı olaraq polimer fazanın da elastikliyi, deformasiya oluna bilmə qabiliyyəti və s. kimi istismar (ekspluatasiya) xüsusiyyətlərini özündə saxlayır. Alınma şəraitinin şərtləri, müxtəlif xarici amillərin təsiri, ən başlıcası, doldurucu hissəcikləri ilə polimer molekulları arasında meydana gələn müxtəlif təbiətli qarşılıqlı təsirlər yekunda əldə olunmuş materialın kompleks xüsusiyyətlərini, o cümlədən də, fiziki-mexaniki xassələrini şərtləndirir.

İkinci fəsildə tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmış, PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit təbəqələrin alınma texnologiyası ətraflı şərh olunmuşdur. Dissertasiya işində alınmış nanokompozit təbəqələrin tərkib və quruluş analizlərini həyata keçirmək məqsədi ilə kompleks fiziki-kimyəvi metodlar tətbiq olunmuşdur:

skanedici elektron(SEM), keçirici elektron(KEM), atom qüvvə(AQM) mikroskopik üsulları, infraqırmızı(İQ), elektron paramaqnit spektroskopik metodları, rentgen struktur, termoqravimetrik(TQA), differensial skanedici kalorimetrik(DSK) analiz metodları. İkinci fəsildə tətbiq olunan bütün metodların qısa şərhı verilmişdir. Bununla yanaşı PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələrin maqnit xassələrinin tədqiqi məqsədi ilə vibrasiyalı maqnitometr, elektrofiziki parametrlərinin tədqiqi məqsədi ilə dielektrik spektroskopiyası, mexaniki və möhkəmlik xassələri və bu kompozit materiallarda müşahidə oluna biləcək digər effektlərin tədqiqi məqsədi ilə istifadə olunan cihaz və qurğular barədə məlumat verilmişdir.

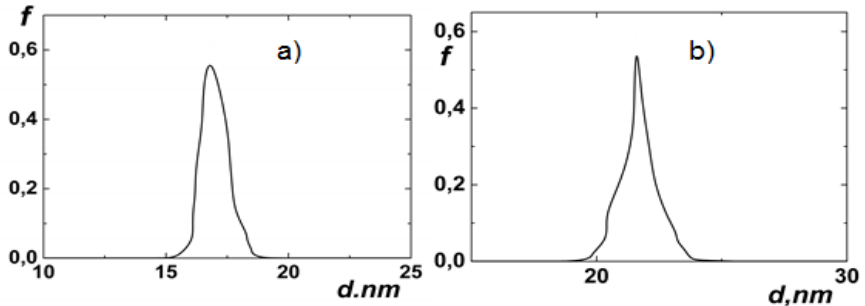
Üçüncü fəsildə PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin doldurucunun miqdarından və kristallaşmanın temperatur-zaman (KTZ) rejimindən asılı olaraq quruluşu və xassələri tədqiq edilmişdir. Fe₃O₄ nanohissəciklərinin polimer matrisdə paylanması və ölçülərinin konsentrasiyadan asılı olaraq dəyişməsi SEM vasitəsi ilə araşdırılmışdır. Şəkil 1-də PP+Fe₃O₄ əsaslı maqnit nanokompozitlərin SEM təsvirləri verilmişdir. Məlum olmuşdur ki, PP polimerdə doldurucu hissəciklərinin konsentrasiyasının artımı onların ölçülərində böyümə ilə müşayiət olunur.



Şək.1. PP+Fe₃O₄ əsaslı maqnit nanokompozit materialların mikrostrukturunun skanedici elektron mikroskopu vasitəsilə tədqiqi:
a) PP+5% Fe₃O₄ b) PP+10% Fe₃O₄

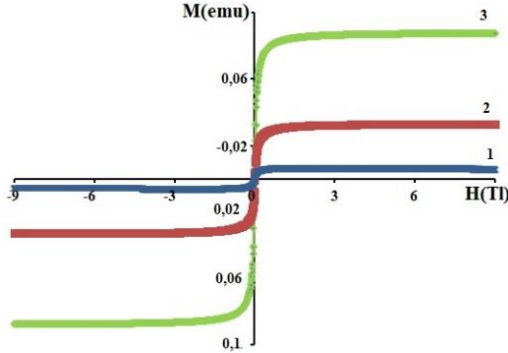
SEM təsvirlərindən götürülmüş ölçülərə əsasən statistik olaraq müəyyən edilmişdir ki, PP matrisdə Fe₃O₄ nanohissəciklərinin ölçüyə görə paylanması loq-normal paylanma funksiyası ilə ifadə oluna bilər. Bu zaman nəzəri olaraq hissəciklərin hesablanmış orta qiyməti eksperimental

metodlarla əldə olunmuş ölçülərlə uzlaşır. Şəkil 2-də Fe_3O_4 nanohissəciklərinin polipropilen matrisdə ölçüyə görə loq-normal paylanma asılılığı verilmişdir. Asılılıqdan görüldüyü kimi aşağı konsentrasiyalarda polimer matrisdə ferromaqnit nanohissəciklərinin orta ölçüləri 15-20nm, nisbətən yuxarı konsentrasiyalarda 20-25nm arasında variasiya edir.

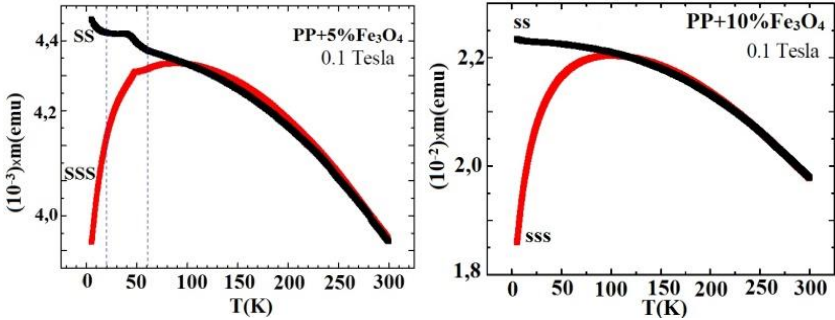


Şək.2. Fe_3O_4 nanohissəciklərinin polipropilen matrisdə ölçüyə görə loq-normal paylanma asılılığı: a) PP+5% Fe_3O_4 , b) PP+10% Fe_3O_4

PP+ Fe_3O_4 əsaslı nanokompozitlərin kompleks xassələri, o cümlədən, maqnit xassələri tədqiq edilmişdir. Şəkil 3-də PP+ Fe_3O_4 əsaslı nanokompozitlərin maqnitlənməsinin maqnit sahəsinin qiymətindən asılılığı verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polimer matrisdə Fe_3O_4 nanohissəciklərinin kiçik konsentrasiyalarında nanokompozit superparamaqnit xassəyə malik olur və böyük konsentrasiyalarda isə kompozit özünü ferromaqnit material kimi aparır. Kiçik konsentrasiyalarda nanokompozitin özünü superparamaqnit kimi aparması maqnit nanohissəciklərin bir domenli olması ilə, böyük konsentrasiyada isə ferromaqnit kimi aparması maqnit nanohissəciklərin birləşərək çox domenli struktura keçməsi ilə izah olunur. Şəkil4-də isə PP+ Fe_3O_4 əsaslı nanokompozitlərin maqnitlənməsinin temperaturdan asılılıq əyriləri təsvir olunmuşdur. Görüldüyü kimi, nanokompozit üçün müsbət maqnit momenti qeydə alınmışdır.



Şək. 3. PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərin M(H) asılılıqları:
1)PP+5% Fe₃O₄, 2) PP+10% Fe₃O₄, 3) PP+40% Fe₃O₄



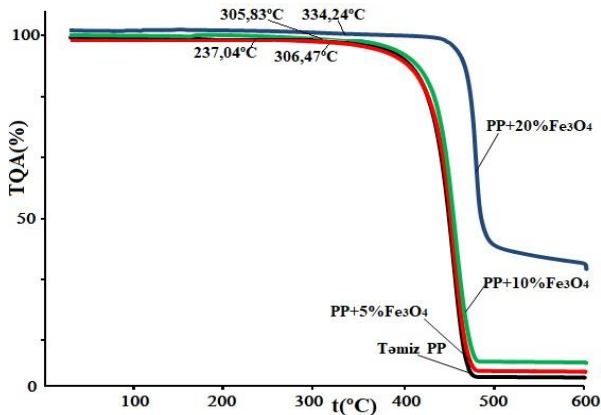
Şək. 4. PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit maqnitlənməsinin temperaturdan asılılıq ayrılıqları

Həmçinin, nanokompozitin $m(T)$ asılılıq ayrılıqlarında SSS ayrılıqlarında maksimum müşahidə olunmuşdur və hər iki konsentrasiya üçün hər iki ayrı (SS və SSS) dönəndir. Nanokompozitin $m(T)$ asılılığında belə xarakteristikaların mövcud olması onun superparamaqnit təbiəti ilə bağlıdır. PP+5% Fe₃O₄ əsaslı nanokompizit nümunələri üçün maqnitlənmənin temperatur asılılığından bloklanma temperaturunun 90 K, PP+10% Fe₃O₄ əsaslı nümunələr üçün isə 100K olduğu qeyd alınmışdır. Məlumdur ki, daha kiçik hissəciklər daha aşağı bloklanma temperaturuna, nisbətən böyük nanohissəciklər isə birinci ilə müqayisədə daha yuxarı bloklanma temperaturuna malik olur. Bütün qeyd olunanlar onu deməyə əsas verir ki, polimer matrisdə Fe₃O₄ nanohissəciklərinin kiçik ölçüləri hesabına material superparamaqnit xassə nümayiş etdirir. Konsentrasiyanın artırması ilə bloklanma temperaturunun artması hissəciklərin ölçülərindəki böyümə

ilə bağlıdır.

Bununla yanaşı, məlum olmuşdur ki, Fe_3O_4 nanohissəciklərinin PP polimerə daxil edilməsi və konsentrasiyasının sonrakı artımı ilə materiala məxsus ilkin destruksiya temperaturu ~ 100 dərəcəyə qədər artmışdır.

Şəkil 5-də PP+ Fe_3O_4 əsaslı nanokompozit nümunələrin Fe_3O_4 nanohissəciklərinin miqdarından asılı olaraq TQA əyriləri təsvir olunmuşdur. Təmiz PP polimerinin ilkin destruksiya temperaturu 237°C -dir. Matrisə Fe_3O_4 nanohissəciklərinin daxil edilməsi ilə destruksiyanın ilkin etapına uyğun gələn temperatur daha yuxarı temperatur oblastına doğru sürüşür. Belə ki, doldurucunun 20% kütlə miqdarında ilkin destruksiya temperaturu $334,24^\circ\text{C}$ -yə qədər sürüşmüş olur.

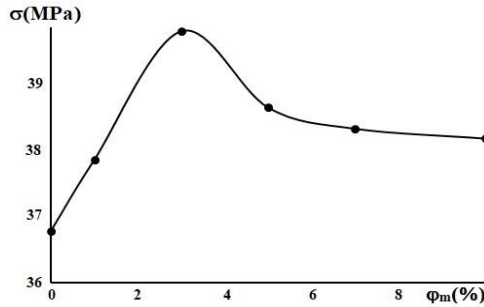


Şək.5. PP+ Fe_3O_4 əsaslı nanokompozit nümunələrin Fe_3O_4 miqdarından asılı olaraq TQA əyriləri

Maqnetit nanohissəciklərinin PP matrisə daxil edilməsi ilə materialın termik davamlılığının artması, doldurucu nanohissəcikləri ətrafında üstmolekulayar quruluşun formalaşması zamanı nanohissəciklərin istilik daşınması mərkəzləri rolu oynayaraq materialın termik stabilliyini təmin etməsi ilə və polimerin kristallaşma dərəcəsinin artması ilə əlaqədardır.

PP+ Fe_3O_4 əsaslı polimer nanokompozitlərinin elektrik xassələrinin tədqiqi göstərmişdir ki, Fe_3O_4 nanohissəciklərinin polimerə daxil edilməsi ilə konsentrasiyanın 5% kütlə miqdarına qədər nümunələrin dielektrik nüfuzluğu artır, konsentrasiyanın sonrakı artımında dielektrik nüfuzluğunun azalması müşahidə olunur. Ümumiyyətlə, elektrofiziki parametrlərin eksperimentdən alınmış qiymətlərinin tədqiqi onu deməyə

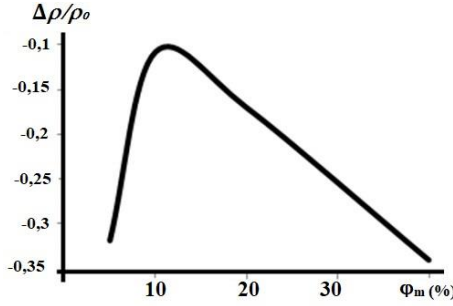
imkan verir ki, elektrik xassələri baxımından doldurucunun polimerdəki nisbətən aşağı konsentrasiyaları əhəmiyyət daşıyır.



Şək. 6. PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələrin mexaniki möhkəmliyinin Fe₃O₄ nanohissəciklərinin konsentrasiyasından asılılığı

Şəkil 6-da doldurucunun kütlə miqdarından asılı olaraq PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələrin mexaniki möhkəmliyi (σ) tədqiq olunmuşdur. Qrafikdən aydın görünür ki, doldurucunun kompozitdə kütlə miqdarının artması ilə nümunənin mexaniki möhkəmliyi artır. Mexaniki möhkəmliyin doldurucunun miqdarından asılı əyrisində doldurucunun 3% kütlə miqdarında maksimum ilə müşahidə olunur. Lakin doldurucunun konsentrasiyasının sonrakı artımında nümunələrin mexaniki möhkəmləri getdikcə azalır. Aşağı konsentrasiyalarda nanokompozitin mexaniki möhkəmliyinin artması polimerin quruluşunun bu konsentrasiyalarda daha nizamlı olması, başqa sözlə daha optimal strukturun formalaşması ilə əlaqədardır.

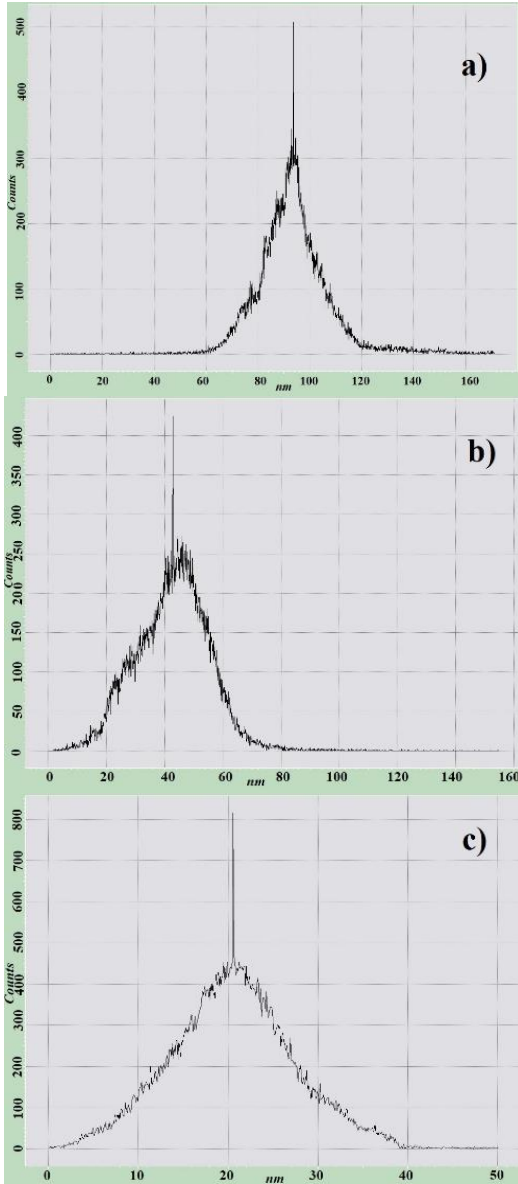
Bütün bunlarla yanaşı baxılan nanokompozit nümunələrdə doldurucunun miqdarından asılı olaraq maqnit sahəsində elektrik müqavimətinin dəyişməsi, yəni maqnit müqaviməti effekti də araşdırılmışdır. Şəkil 7-də maqnit müqaviməti effektinin ferromaqnit doldurucunun konsentrasiyasından asılı əyrisi təsvir olunmuşdur. Şəkildən də görüldüyü kimi kompozitin bütün konsentrasiyalarında $\Delta\rho/\rho_0$ nisbəti mənfi qiymət almışdır. Maqnit sahəsinin təsiri ilə elektrik müqavimətinin azalması faktı ədəbiyyatdan məlumdur və bu mənfi maqnit müqaviməti effekti və ya tunnel maqnit müqaviməti adlanır. Müşahidə olunan mənfi maqnit müqaviməti nəhəng maqnit müqavimətinə bənzəyir. Mənfi maqnit müqavimətinin nəhəng maqnit müqavimətindən fərqi ondan ibarətdir ki, bu zaman qeyri-maqnit metal rolunda izolə edici dielektrik tunnel baryeri çıxış edir.



Şək. 7. PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozit nümunələlərin nisbi müqavimətinin doldurucunun miqdarından asılılığı

Bu effekt, maqnit nanokristalları və dielektrik matrisdən ibarət olan müxtəlif nanokompozit materiallarda müşahidə olunur. Bu zaman kristalın maqnit momenti maqnit sahəsində istiqamətlənir. Ferromaqnit nanohissəciklər və dielektrik matrisdən ibarət kompozit materiallarda iki qonşu nanohissəciyin spin maqnit momentləri paralel olaraq yönəldikdə onlar arasında elektronların tunel keçidinin ehtimalı artır.

PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin kristallaşmanın temperatur-zaman (KTZ) rejimindən asılı olaraq quruluşu və xassələri də araşdırılmışdır. Məlum olmuşdur ki, soyuma sürətinin artması ilə polimer əsaslı nanokompozitin səthində quruluş elementlərinin xırdalanması baş verir. Şəkil8-də müxtəlif KTZ rejimlərində alınmış PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərin histogrammaları təsvir olunmuşdur. Nanokompozitin səthinin orta kvadratik kələ kötörlüyü yavaş soyuma rejimində alınmış nümunələr ($\beta=20^\circ/\text{dəq}$) üçün 90–95 nm, suda soyudularaq alınmış nümunələr ($\beta=200^\circ/\text{dəq}$) üçün 40 nm, maye azota salınaraq soyudulmuş nümunələr ($\beta=2000^\circ/\text{dəq}$) üçün isə 20 nm civarında variyasiya etmişdir. AQM tədqiqatlardan belə qənaətə gəlmək olar ki, maye azota salınmaqla soyudulmuş nümunələrdə digər rejimlərdə alınmış nümunələrlə müqayisədə daha kiçik kristallitlərə malik üstmolekulyar quruluş formalaşır. Alınmış bu nəticələr ədəbiyyatlarda göstərilmiş nəticələrlə uzlaşır, belə ki, ərintinin yavaş soyuması zamanı nanohissəciklərin ətrafında formalaşan polimerin makromolekulları nizamlı və böyük üstmolekulyar quruluşa malik struktur formalaşdırmağa daha çox imkan tapır. Ərintinin soyuma sürəti artıqca polimer molekullarının birləşərək daha böyük üstmolekulyar quruluşa malik struktur yaratma ehtimalı azalır və nəticədə formalaşan quruluş elementləri daha kiçik ölçülü olur.

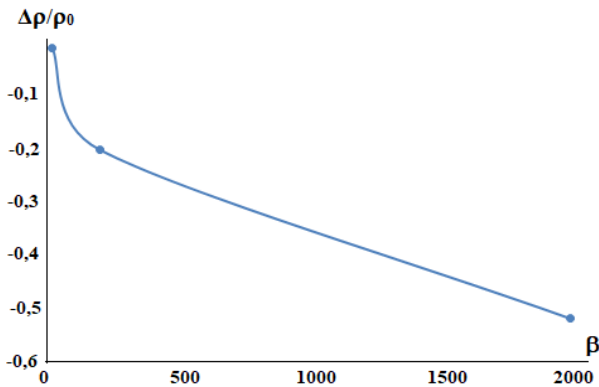


Şək. 8. Müxtəlif KTZ rejimlərində alınmış PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərin histoqrammaları:

a) β=20°/dəq, b) β=200°/dəq, c) β=2000°/dəq

Belə ki, polimerin soyuma sürətinin artması, başqa sözlə, nanokompozitin isti preslənmədən sonra $\beta=2000^\circ/\text{dəq}$ sürətlə soyudulması onun həmin andakı, yəni ərinti halındakı quruluşunun fiksə edilməsi ilə nəticələnir, bu da hissəciklərin ətrafında yaranan quruluş elementlərinin xırdalanması deməkdir. Sözsüz ki, bu quruluş fərqi xassələrə də təsir edir. Məlum olmuşdur ki, soyuma sürəti böyük olan nümunələrin termik davamlılığı da nisbətən yuxarı olur. DSK analizi vasitəsi ilə müəyyən olunmuşdur ki, soyuma sürətinin artması kompozitin kristallıq dərəcəsinin aşağı düşməsinə səbəb olur. Dielektrik nüfuzluğunun da ən yuxarı qiyməti $\beta=2000^\circ/\text{dəq}$ sürətlə soyudularaq alınmış nanokompozitlərdə alınmışdır.

Kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq $\text{PP}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ əsaslı nanokompozit nümunələrdə mənfə maqnit müqaviməti effekti tədqiq olunmuşdur. Şəkil 9-da müxtəlif KTZ rejimlərində alınmış $\text{PP}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ əsaslı nanokompozitlərin soyuma sürətindən asılı olaraq maqnit müqavimətinin dəyişməsi təsvir olunmuşdur.



Şək. 9. Müxtəlif KTZ rejimlərində alınmış $\text{PP}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ əsaslı nanokompozitlərin soyuma sürətindən asılı olaraq maqnit müqaviməti

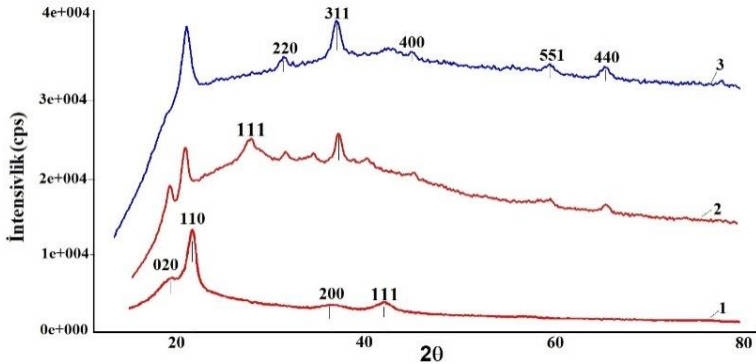
Kompozit materialların elektrik keçiriciliyi və digər elektrofiziki parametrləri doldurucu ilə polimer matrisin sərhəddindəki kontakt hadisələrindən əsaslı şəkildə asılıdır. İkifazlı sistemlərdə keçirici kanalların əmələ gəlməsi elektrik keçiriciliyinə malik hissəciklər arasındakı fazalararası sərhəddin təbiətindən asılıdır. Təbii ki, bu sərhəddə istənilən bir dəyişiklik materialın kompleks fiziki xassələrinə təsir göstərərək onun keçiriciliyinə də təsir göstərəcək. Keçirici-dielektrik sistemlərdə yükdaşıyıcıların potensial çəpəri aşması üçün onlar ya kifayət qədər enerjiyə

malik olmalıdırlar, ya da tunel keçidi baş verməlidir. Doldurucu hissəciklərinin ölçüləri kifayət qədər kiçik olduqda və onlar polimerdə bircins paylandıqda hissəciklər arasındakı məsafə təqribən De Broyl dalğası tərtibində olduqda, iki keçirici hissəcik arasında elektronların asanlıqla tunel keçidi baş verir. Artıq qeyd olunduğu kimi soyuma sürətinin artması ilə səth elementlərinin xırdalanması baş verir. Bu zaman maqnit sahəsinin təsiri ilə ferromaqnit hissəciklərin spinlərinin xarici maqnit sahəsi istiqamətində dönməsi zamanı keçiricilikdə iştirak edən yükdaşıyıcılar üçün potensial çəpər rolunu oynayan izolyasiya layının qalınlığının azalması, keçid edən elektronlarının sayının artması ilə nəticələnəcək və nəticədə keçiricilik artacaqdır. Bu isə müqavimətin maqnit sahəsində azalması deməkdir.

Dördüncü fəsildə PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin doldurucunun miqdarından və kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq quruluşu və xassələri verilmişdir. PP+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitdə olduğu kimi, PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlər üçün də SEM analizi aparılmış, məlum olmuşdur ki, konsentrasiyanın artması ilə bu kompozitlərdə də ölçülər nisbətən böyüyür. Qeyri-polyar polimer olan PP-dən fərqli olaraq polyar polimer olan PVDF-də Fe₃O₄ eyni konsentrasiyasında hissəciklərin ölçüsü nisbətən daha böyükdür. Belə ki, PP+5%Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitdə nanohissəciklərin polimerdə orta ölçüsü 13nm olduğu halda, PVDF+5%Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitdə 16nm-dir. Bu polimerlərin polyarlıqlarının və üstmolekulyar quruluşlarının fərqli olması ilə əlaqələndirilmişdir.

PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitin quruluşunun tədqiqi məqsədi ilə rentgen-struktur analiz metodundan istifadə edilmişdir. Şəkil 10-da təmiz PVDF və müxtəlif konsentrasiyalı PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin rentgen difraktoqrammaları verilmişdir. Təmiz PVDF təbəqəsinin difraktoqrammasında 2θ bucağının 18,83° və 20,41° qiymətində iki intensiv pik müşahidə olunur. Bu piklər PVDF-in α və β fazalarına aid olub, müllər indeksləri 020 və 110-dır. Bundan əlavə, PVDF-in difraktoqrammasında 2θ bucağının 35,43° və 41,19° qiymətlərində iki pik daha müşahidə olunur ki, bu piklər də α fazanın 200 və 111 indeksi ilə ifadə olunan xarakteristik difraksiya pikləridir. Nanohissəciklərin polimerə daxil olması ilə polimerin üstmolekulyar quruluşu dəyişir. Belə ki, maqnetit nanohissəciklərinin daxil edilməsi nəticəsində PVDF-in qeyri-polyar α fazasına məxsus 18,83° dərəcədə müşahidə olunan 020 indeksli pik tamamilə itir. Molekulların maqnit momentinin sıfırdan fərqli olduğu β fazanın xarakteristik xətlərinin

intensivliyi isə nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Bu zaman doldurucunun əlavə olunması ilə PVDF zəncirinin kənar qrupları fəzadə vəziyyətini dəyişir, makromolekul spiral konformasiyasından müstəvi ziqzaq konformasiyasına keçir.



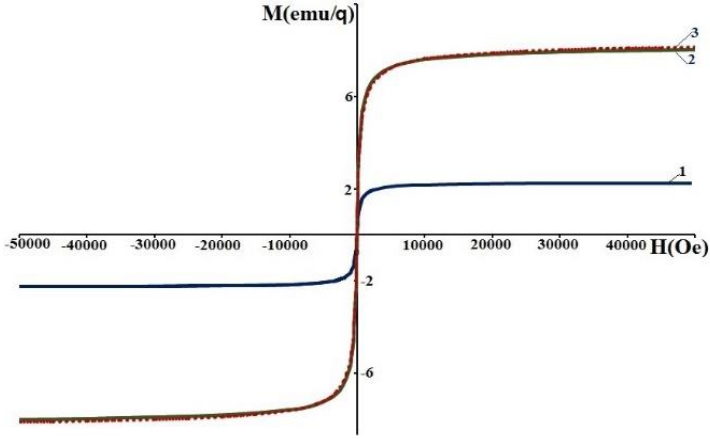
Şək. 10. Təmiz polimertəbəqə və müxtəlif konsentrasiyalı PVDF+ Fe_3O_4 nanokompozit təbəqələrin difroktogrammaları:
1)PVDF, 2)PVDF+5% Fe_3O_4 , 3)PVDF+20% Fe_3O_4

Fe_3O_4 nanohissəciklərinin polimerdəki bütün konsentrasiyaları üçün Fe_3O_4 -ün xarakteristik pikləri müşahidə olunmaqdadır. Belə ki, 2θ bucağının $30,2^\circ$; $35,5^\circ$; $43,2^\circ$; $53,5^\circ$ və $62,9^\circ$ qiymətlərində kristal qəfəsin hkl indeksləri (220), (311), (400), (511), (440) maqnetitin kubik sipinal kristallik fazasına uyğundur(kart nömrəsi DB 01-073-9877).

Dissertasiya işində rentgen-struktur analiz III fəsilədə PP+ Fe_3O_4 əsaslı polimer nanokompozitlər üçün də aparılmış. Məlum olmuşdur ki, istər PVDF, istərsə də PP matrisə Fe_3O_4 nanohissəciklərinin daxil edilməsi polimerin quruluşunda, kristallıq dərəcəsində dəyişikliyə səbəb olur.

Bununla yanaşı, PP+ Fe_3O_4 əsaslı nanokompozitdə olduğu kimi PVDF+ Fe_3O_4 əsaslı polimer nanokompozitlərin maqnit xassələri tədqiq edilmişdir.

Şəkil 11-də PVDF+ Fe_3O_4 əsaslı polimer nanokompozitin maqnitlənməsinin maqnit sahəsinin qiymətindən asılılıq əyriləri verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, bütün konsentrasiyalarda maqnitlənmə əyrilərinin xarakteri eynidir və nanokompozit baxılan bütün konsentrasiyalarda superparamaqnit xüsusiyyətlər nümayiş etdirir.



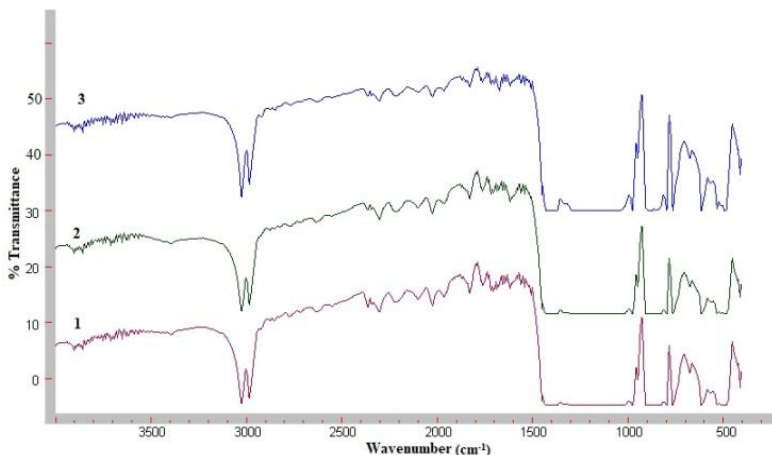
Şək. 11. PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələrin sahənin kiçik qiymətlərində M(H) maqnitlənmə əyrisi:
1)PVDF+5% Fe₃O₄, 2)PVDF+10%Fe₃O₄, 3)PVDF+20%Fe₃O

Konsentrasiyadan asılı olaraq PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələrin termik xassələri araşdırılmış, məlum olmuşdur ki, Fe₃O₄ nanohissəciklərinin PVDF matrisə daxil olması və konsentrasiyasının sonrakı artımı ilə materialın termik davamlılığı azalır. Eyni doldurucu hissəciklərinin PP matrisdə termik destruksiya prosesinin ilkin başlama temperaturunu 100°C qədər artırması, PVDF matrisdə isə təqribən o qədər aşağı salınması, baxılan nanokompozit nümunələrdə matris fazanın quruluşunun bir-birindən fərqli olması və nəticədə doldurucu və polimer arasında qarşılıqlı təsirin və uyğun olaraq fazalararası təbəqənin xüsusiyyətlərinin bir-birindən fərqlənməsi ilə izah edilmişdir. PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin doldurucunun miqdarından asılı olaraq elektrik xassələrinin tədqiqi göstərmişdir ki, PP matrisdə olduğu kimi PVDF matrisdə də doldurucunun aşağı konsentrasiyaları elektrik xassələrinin yaxşılaşmasına səbəb olur.

Fe₃O₄ nanohissəciklərinin PVDF polimerdə miqdarından asılı olaraq materialların maqnit sahəsində elektrik müqavimətinin dəyişməsi tədqiq edilmişdir və göstərilmişdir ki, PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərin maqnit sahəsinin təsiri ilə müqavimətin dəyişməsi PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitə nəzərən daha böyük olmuşdur. Bu PVDF matrisin polyar olması ilə əlaqələndirilə bilər.

Kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələr tədqiq edilmişdir.

KTZ rejimindən asılı olaraq alınmış PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərin quruluşu İQ spektrometr vasitəsi ilə öyrənilmişdir (şəkil 12).



Şək. 12. Müxtəlif KTZ rejimlərində alınmış PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin İQ spektrləri:

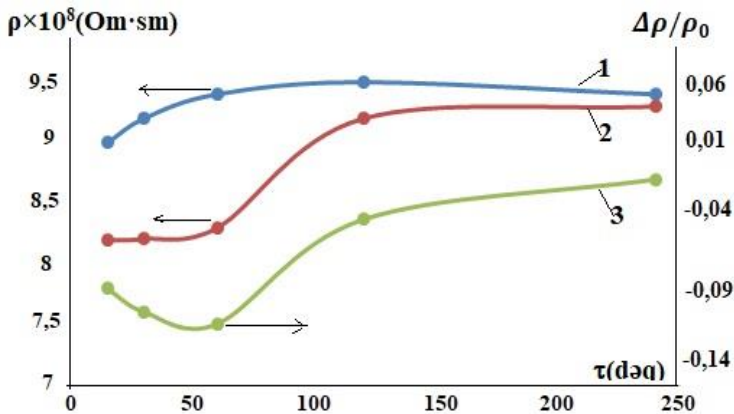
1) $\beta=20^\circ/\text{dəq}$, 2) $\beta=200^\circ/\text{dəq}$, 3) $\beta=2000^\circ/\text{dəq}$

Məlum olmuşdur ki, hər üç rejimdə alınmış nanokompozit üçün PVDF-in əsasən alfa fazası xarakterikdir. Bu onunla əlaqədardır ki, daha PVDF-in α fazası digər fazaları arasında ən stabili hesab olunur və PVDF-in polimer ərintisinin kristallaşması zamanı ən çox rast gəlinən fazadır. İstər PP+Fe₃O₄ istərsə də PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlər üçün kristallaşmanın temperatur zaman rejimindən asılı olaraq apralınmış İQ tədqiqatlar onu deməyə əsas verir ki, soyuma sürətinin dəyişməsi nanokompozitin kimyəvi quruluşunda heç bir dəyişiklik yaratmır.

Kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun sahənin tezliyindən asılılığı tədqiq edilmişdir. Soyuma sürətinin artması ilə polimer nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun artması relaksasiya prosesləri ilə izah olunmuşdur. Qeyd edək ki, bu nəticə PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit üçün də doğrudur.

PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nümunələrdə maqnit müqaviməti effektinin kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılılığı tədqiq edilmiş və o qənaətə gəlinmişdir ki, soyuma sürətinin artması maqnit sahəsində müqavimətin daha çox dəyişməsinə səbəb olur.

Bununla yanaşı, PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitlərin maqnit müqavimətinin qiymətinin termik işlənmə müddətindən asılı olaraq dəyişməsi tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə nümunələr müxtəlif zaman müddətlərində: $\tau=15, 30, 60$ və 240 dəqiqə olmaqla $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda vakuum sobasında saxlanıldıqdan sonra nümunələrin sabit maqnit sahəsində və maqnit sahəsi olmadıqda elektrik müqavimətləri təyin edilmişdir. Bu tədqiqat PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit üçün də III fəsilə aparılmışdır. Şəkil 13-də PVDF+Fe₃O₄ əsaslı polimer nanokompozitin maqnit müqavimətinin termik işlənmə müddətindən asılılığı verilmişdir. Müxtəlif zaman müddətlərində 100°C -də vakuum şəraitində saxlanmış PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələrin maqnit müqavimətinin qiymətinin sabit maqnit sahəsinin təsiri ilə dəyişməsinin tədqiqi göstərmişdir ki, PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələr 60 dəqiqə müddətində, PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit nümunələr isə 30 dəqiqə müddətində termik işlənməyə məruz qaldıqda xüsusi müqavimətin qiyməti maqnit sahəsinin təsiri ilə nisbətən daha çox dəyişir. Bu fakt onu deməyə əsas verir ki, termik işlənmənin nanokompozitin maqnit müqavimətinə təsiri nanokompozitdə gedən relaksasiya prosesləri ilə bağlıdır.



Şək. 13. Termik işlənmə müddətinin PVDF+Fe₃O₄ nanokompozitlərin xüsusi müqavimətinə və maqnit müqavimətinə təsiri.

- 1) PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit üçün $\rho(\tau)$ asılılığı ($H=0$).
- 2) PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozit üçün $\rho(\tau)$ asılılığı ($H=1\text{kOe}$).
- 3) PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitin maqnit müqavimətinin (τ) asılılığı

Termik işlənmə müddətini dəyişməklə, polimer əsaslı nanokompozitdə gedən relaksasiya proseslərini dəyişmiş oluruq. Bu da maqnit sahəsində nanokompozitin maqnit müqavimətinin dəyişməsi ilə nəticələnir.

Beşinci fəsildə $PP+Fe_3O_4$ və $PVDF+Fe_3O_4$ əsaslı polimer nanokompozitlərin potensial tətbiq imkanları araşdırılmışdır. Xüsusən göstərilmişdir ki, dəmir oksid nanohissəcikləri və polimer matris əsasında alınmış polimer nanokompozitlərdən hazırlanmış materiallar elektromaqnit dalğalarını uda bilən örtüklər kimi geniş tətbiq imkanına malikdir. Göstərilmişdir ki, $PP+Fe_3O_4$ və $PVDF+Fe_3O_4$ əsaslı nanokompozitlər 0,1-30 QHs tezlik diapazonunda elektromaqnit dalğalarını udur. Məlum olmuşdur ki, $PP+Fe_3O_4$ əsaslı nanokompozitlər elektromaqnit dalğalarını 40% qədər, $PVDF+Fe_3O_4$ əsaslı polimer nanokompozitlər isə 60% qədər uda bilir. Materialın elektromaqnit dalğalarını uda bilməsi nümunənin qalınlığından, doldurucunun polimerdə miqdarından asılıdır. $PP+Fe_3O_4$ və $PVDF+Fe_3O_4$ əsaslı nanokompozitlər 0,1-30 QHs tezliklərdə elektromaqnit dalğalarını udması polimer fazanın strukturunun çoxfazlı olması və nanohissəciklə matris sərhəddində elektromaqnit dalğalarının maqnit və dielektrik itkilərinin fərqli olması səbəbindən enerji səpilməsinin artması ilə izah olunur.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR:

1. $PP+Fe_3O_4$ əsaslı nanokompozitin mexaniki möhkəmliyinin doldurucunun 3% konsentrasiyasına qədər artması, sonra isə azalması müəyyən olunmuşdur. Doldurucunun polimerdəki 3% konsentrasiyasında nanokompozitin mexaniki möhkəmliyinin maksimum olması daha optimal strukturun formalaşması ilə əlaqədardır.

2. $PP+Fe_3O_4$ əsaslı nanokompozitin termik davamlılığının doldurucunun konsentrasiyasının artması ilə artması göstərilmişdir. Maqnetit nanohissəciklərinin polimer matrisə daxil edilməsi ilə materialın termik davamlılığının artması, doldurucu nanohissəcikləri ətrafında üstmolekulyar quruluşun formalaşması zamanı nanohissəciklərin istilik daşınması mərkəzləri rolu oynayaraq materialın termik stabilliyini təmin etməsi ilə və polimerin kristallaşma dərəcəsinin artması ilə əlaqədardır.

3. Polimer matrisdə Fe_3O_4 nanohissəciklərinin kiçik konsentrasiyalarında nanokompozitin superparamaqnit xassəyə malik olduğu, böyük konsentrasiyalarda isə kompozitin özünü ferromaqnit kimi aparması müəyyən edilmişdir. Kiçik konsentrasiyalarda nanokompozitin özünü superparamaqnit kimi aparması maqnit nanohissəciklərin bir domenli

olması ilə, böyük konsentrasiyada isə ferromaqnit kimi aparması maqnit nanohissəciklərin birləşərək çox domenli struktura keçməsi ilə izah olunur.

4. PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərdə maqnit sahəsinin təsiri ilə mənfi maqnit müqaviməti effekti müşahidə olunmuşdur. PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitdə bu effektin PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitə nəzərən daha yüksək olduğu müşahidə edilmişdir. Bu polimerlərin strukturunda diamaqnit anizotropiyasının və elektronların konsentrasiyasının fərqli olması ilə izah olunur.

5. Polimer nanokompozitlərdə kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən asılı olaraq soyuma sürətinin artması ilə quruluş elementlərinin xırdalanmasının baş verdiyi göstərilmişdir. PP+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərdə soyuma sürətinin artması ilə quruluş elementlərinin xırdalanması matrisdə böyük ölçülü üstmolekulyar quruluşun yaranma bilməməsi və amorf fazanın payının artması ilə əlaqədardır.

6. Fe₃O₄ nanohissəciklərinin polimerə daxil edilməsi zamanı matrisdə nanohissəciklərin koaqulyasiyası hesabına onların ölçülərinin artması nəzəri və eksperimental olaraq göstərilmişdir. Kiçik konsentrasiyalarda koaqulyasiyanın daha sürətlə baş verməsi, böyük konsentrasiyalarda isə koaqulyasiyanın nisbətən zəifləməsi müəyyən olunmuşdur. Polimer matrisdə Fe₃O₄ nanohissəciklərinin həndəsi ölçülərinin onların maqnit ölçülərindən kiçik olması göstərilmişdir.

7. Polimer nanokompozitlərdə müşahidə olunan mənfi maqnit müqaviməti effektinin, nanokompozitin soyuma sürətindən və termik işlənmə müddətindən asılı olması göstərilmişdir. Nanokompozitin mənfi maqnit müqavimətinin kristallaşmanın istilik zaman şəraitindən və termiki işlənmə müddətindən asılı olaraq dəyişməsinin matrisin üstmolekulyar quruluşu və həcmi yüklərin konsentrasiyasının dəyişməsi ilə əlaqədar olması müəyyən edilmişdir.

8. PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlərin 0,1-30 QHs tezlik diapazonunda elektromaqnit dalğalarını udması göstərilmişdir. PP+Fe₃O₄ və PVDF+Fe₃O₄ əsaslı nanokompozitlər 0,1-30 QHs tezliklərdə elektromaqnit dalğalarını udması polimer fazanın strukturunun çoxfazlı olması və nanohissəciklə matris sərhəddində elektromaqnit dalğalarının maqnit və dielektrik itkilərinin fərqli olması səbəbindən enerji səpilməsinin artması ilə izah olunur.

DISSERTASIYANIN MÖVZUSUNA DAİR DƏRC OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI

1. A.M.Məhərrəmov, M.Ə.Ramazanov, H.A.Şirinova. Izotaktik polipropilen və maqnetit (PP+Fe₃O₄) əsaslı nanokompozitlərin alınma texnologiyasının işlənməsi və strukturu. BDU-nun Xəbərləri (texnika elmləri seriyası), 2016, №1, s.108-111.
2. Habiba Shirinova, Luca Di Palma, Fabrizio Sarasini, Jacopo Tirillò, Mahammadali.A.Ramazanov, Flora Həjiyeva, Diana Sannino, Massimiliano Polichetti, Armando Galluzzi. Synthesis and Characterization of Magnetic Nanocomposites for Environmental Remediation. Chemical Engineering Transactions vol.47, 2016,p 103-108.
3. A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, Luca Di Palma, F.V.Həjiyeva, H.A.Shirinova. U.A.Hasanova. Role of structure of the PP/magnetite nanocomposites on their thermal properties. J.CET vol. 60, 2017, p55-60.
4. M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, F.V.Həjiyeva, H.A.Shirinova, Luca Di Palma. The Effect of the Temperature–Time Mode of Crystallization on the Morphology and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Polypropylene and Magnetite (Fe₃O₄). J Inorg Organomet Polymer Mater. May 2018, Volume 28, Issue 3, p. 1171–1177
5. M.A.Ramazanov, F.V.Həjiyeva, A.M.Maharramov, Luca Di Palma, Diana Sannino, Makoto Takafuji, H.M.Mammadov, U.A.Hasanova, H.A.Shirinova, Z.A.Bayramova. New Magnetic Polymer Nanocomposites on the Basis of Isotactic Polypropylene and Magnetite Nanoparticles for Adsorption of Ultrahigh Frequency Electromagnetic Waves. Polymer-Plastics Technology and Engineering . Vol-57, Issue 5, 2018, p 449-458.
6. A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, Luca Di Palma, H.A.Shirinova, F.V.Həjiyeva. The influence of magnetite nanoparticles on dielectric properties of metaloxide- polymer based nanocomposite. Russian Physics Journal. January 2018, Volume 60, Issue 9, pp. 1572–1576
7. M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, R.A.Ali-zada, H.A.Shirinova, F.V.Həjiyeva. Theoretical and experimental investigation of the magnetic properties of polyvinylidene fluoride and magnetite nanoparticles-based nanocomposites. J Theor Appl Phys.March 2018, Vol12, Issue 1, pp. 7–13
8. Luca Di Palma, Irene Bavasso, Fabrizio Sarasini, Jacopo Tirillo, Debora Puglia, Franco Dominici, Luigi Torre, Armando Galluzzi, Massimiliano Polichetti, Mahammadali Ahmed Ramazanov, Flora V. Həjiyeva, Habiba A. Shirinova. Effect of Nano-Magnetite Particle Content on Mechanical,

Thermal and Magnetic Properties of Polypropylene Composites. Polymer composites,2018, <https://doi.org/10.1002/pc.24727>.

9. A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, H.A.Shirinova. Development of technology of obtaining and structure of nanocomposites based on isotactic PP and magnetite(Fe_3O_4). BDU-nun Fizika Problemləri Institutunun yaradılmasının 10 illiyinə həsr olunmuş “Opto, nanoelektronika, kondensə olunmuş mühit və yüksək enerjilər fizikası” Beynəlxalq konfrans, 25-26 dekabr, 2015, s27-28.
10. M.Ə.Ramazanov, H.A.Shirinova. PP+ Fe_3O_4 əsaslı nanokompozitlərin mexaniki xassələri. “Fizikanın aktual problemləri” respublika elmi konfransı, 17 dekabr 2015. s. 244-246.
11. H.A.Şirinova., Cavadova.N.M. PP+ Fe_3O_4 əsaslı nanokompozit materialların quruluşunun tədqiqi. Magistrantların və Gənc tədqiqatçıların “Fizika və Astronomiya problemləri” XVIII respublika Elmi konfransı, 19 may 2016-cı il. s. 99-101.
12. M.A.Рамазанов, Х.А.Ширинова, Ф.В.Гаджиева, М.Р.Гасанова. Исследование нанокмползитов на основе изотактического полипропилена и наночастиц магнетита методом ДСК. “Fizikanın aktual problemləri” respublika elmi konfransı. 22 dekabr 2016. 179-181.
13. M.A.Ramazanov, H.A.Şirinova, Cavadova N.M. İzotaktik polipropilen və Fe_3O_4 əsasında alınmış nanokompozit nümunələrin dielektrik nüfuzluğunun maqnit sahəsində işlənmədən asılılığı. I International scientific conference of young researchers, Baku, 05-06,may 2017.s 67-68.
14. H.A.Şirinova, Cavadova.N.M. İzotaktik polipropilen və Fe_3O_4 əsasında alınmış nümunələrin elektrik möhkəmliyinin tədqiqi. "Fizika və astronomiya problemləri" XIX Respublika elmi konfransı, Bakı, 25 may 2017.110-112.
15. A.M.Магеррамов,М.А.Рамазанов, Лука Ди Пальма, Х.А.Ширинова, Ф.В.Гаджиева. Влияние наночастиц магнетита на диэлектрические свойства нанокмползитов оксид металла /полимер на основе полипропилена. Modern Trends in Physics.20-22april 2017.c24
16. M.R.Həsənova, M.Ə.Ramazanov, H.A.Şirinova. PP+ Fe_3O_4 nanokompozitin maqnit müqavimətinin kristallaşmanın temperatur-zaman şəraitindən asılılığı. "Fizika və asrtonomiya problemləri" beynəlxalq elmi konfransı.24-25 may2018. s229-232

ШИРИНОВА ХАБИБА АСЛАН ГЫЗЫ

СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПП+Fe₃O₄ И ПВДФ+Fe₃O₄

В диссертационной работе, получены два типа пленок нанокompозита на основе распределения наночастиц оксида железа(Fe₃O₄) в неполярной (ПП) и полярной (ПВДФ) полимерной матрице соответственно, и исследована зависимость свойств нанокompозитов от их структуры. Установлено, что с введением наночастиц магнетита в полипропиленовую матрицу механическая прочность нанокompозита увеличивается до 3% массовой концентрации наполнителя в матрице. При малых содержаниях наночастиц Fe₃O₄ в матрице, наночастицы играют роль центра структурообразователя. Установлено, что с введением наночастиц оксида железа в полярную матрицу, термостойкость нанокompозита уменьшается. А в неполярной матрице наночастицы оксида железа играют роль центра теплопроводности, что приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно термостойкости материала. Также показано, что наличие магнитных наночастиц в полимерной матрице приводит к образованию суперпарамагнитных свойств в нанокompозитах.

Также у исследованных материалов наблюдался эффект отрицательного магнитосопротивления. Установлено, что значение эффекта ОМС зависит от типа матрицы, структуры, способа получения и от термической обработки нанокompозита. За счет разницы диамагнитной анизотропии и концентрации носителя заряда в ПП и ПВДФ полимере, ОМС эффект выше в нанокompозите на основе ПВДФ матрице чем в ПП. Увеличение скорости охлаждения сплава при получении образца уменьшает размер структурных элементов и кристалличность нанокompозита.

В работе показано, что магнитные нанокompозиты на основе ПП и ПВДФ поглощают электромагнитные волны в высокочастотном диапазоне. Поглощение электромагнитных волн на частотах 0,1-30 ГГц нанокompозитами на основе ПП и ПВДФ объясняется многофазовой структурой полимерной фазы и увеличением рассеяния энергии за счет наличия разницы между диэлектрическими и магнитными потерями электромагнитных волн на границе наночастица-матрица.

**OBTAINING, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE
PP+Fe₃O₄ AND PVDF+Fe₃O₄ NANOCOMPOSITES**

In the thesis, two types of nanocomposite films were obtained on the basis of the distribution of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles in the nonpolar (PP) and polar (PVDF) polymer matrix, respectively. The dependence of nanocomposite properties on their structure was studied. It has been established that with the introduction of magnetite nanoparticles into the polypropylene matrix, the mechanical strength of the nanocomposite is increased up to 3% of the weight concentration of the filler in the matrix. At low contents of Fe₃O₄ nanoparticles in the matrix, nanoparticles play the role of the center of the structure-forming agent. It has been established that with the introduction of iron oxide nanoparticles into the polar matrix, the thermal stability of the nanocomposite decreases. It was found that the addition of magnetite nanoparticles in non-polar matrix increases the thermal stability and heat resistance, and this observed up to 20% of the weight content of Fe₃O₄. This fact is associated with the inorganic nature of magnetite with uniform distribution, which supplies the superior interference of heat sources, thus, improves the thermal stability. It is also shown that the presence of magnetic nanoparticles in a polymer matrix leads to the formation of superparamagnetic properties in nanocomposites.

The negative magnetoresistance effect was also observed in this polymer nanocomposites. It is established that the value of the NMR effect depends on the type of matrix, the structure, the method of preparation, and the thermal treatment of the nanocomposite. Due to the difference in the diamagnetic anisotropy and charge carrier concentration in the PP and PVDF polymer, the NMR effect is higher in the PVDF-based nanocomposite than in the PP. An increase in the rate of cooling of the alloy during sample preparation reduces the size of the structural elements and the crystallinity of the nanocomposite.

It was also determined that the magnetic polymer nanocomposite materials based on PP+Fe₃O₄ and PVDF+Fe₃O₄ are able to absorb UHEMW in the wavelength frequencies range from 0.1 to 30 GHz. This fact explained by the multiphase structure of the polymer phase and the increase in energy dissipation due to the difference between the dielectric and magnetic losses of electromagnetic waves at the nanoparticle-matrix interface.

“Müəllim” nəşriyyatında çap olunmuşdur.

Sifariş 92. Sayı 100.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

ШИРИНОВА ХАБИБА АСЛАН ГЫЗЫ

**СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ПОЛУЧЕНИЕ
ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПП+Fe₃O₄ И ПВДФ+Fe₃O₄**

2222.01 – “Физика и технология наноструктур”

АВТОРЕФЕРАТ

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

БАКУ – 2018