

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazma hüququnda

TiO₂ NANOHİSSƏCİKLƏRİ İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ PVX ƏSASLI POLİMER NANOKOMPOZİTLƏRİN FOTOLÜMİNESENSİYA VƏ ELEKTRET XASSƏLƏRİ

İxtisas: 2222.01 – Nanoquruluşların fizikası və texnologiyası

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Almara Məhəmmədəli qızı Rəhimli**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2022

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Nanoaraşdırmalar ETL-də yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: – fizika elmləri doktoru, dosent
Hüseyn Mikayıl oğlu Məmmədov,
– professor **Hirotaka İhara**

Rəsmi opponəntlər: –AMEA-nın həqiqi üzvü,
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Cavad Şahvələd oğlu Abdinov,
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, dosent
Fərhad Ərəstun oğlu Rüstəmov,
– fizika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Aynurə Əlisa qızı Hədiyyeva



Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən BFD 2.19 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın müxbir üzvü,
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Aydın Həsən oğlu Kazımzadə

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

fizika üzrə fəlsəfə doktoru
Həbibə Aslan qızı Şirinova

Elmi seminarın sədri:

AMEA-nın müxbir üzvü,
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Oktay Kazım oğlu Qasımov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Son zamanlar polimer matrisə metal oksid nanohissəciklərinin daxil edilməsilə alınmış nanokompozit materialların xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində intensiv tədqiqat işləri aparılır. Metal-oksit nanohissəciklərinin polimer matrisə daxil edilməsi plastiklərə xas olan emal elastikliyinə saxlanılması ilə ayrı-ayrılıqda komponentlərdə müşahidə edilə bilməyən xüsusiyyətlərə malik materialların sintezinə imkan yaradır ki, bu da onların tətbiq sahələrini əhəmiyyətli dərəcədə genişləndirir. Nanokompozitlərin hərbi texnika, təhlükəsizlik, qoruyucu geyimlər, avtomobil, aviasiya, elektronika və optik cihazlar kimi müxtəlif sahələrdə geniş tətbiq imkanları vardır. Nanokompozitlərin xassələri, onun tərkib hissələrinin xassələrindən, komponentlərin konsentrasiyasından, doldurucunun matrisdə paylanmasından və eləcə də matris və doldurucu arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiətindən asılıdır. Xüsusilə, lüminessent nanohissəciklərin polimerə daxil edilməsi flüoressent xassəli yeni növ materialların sintezinə imkan yaradır.

Polimer matrisin xassələrindəki əhəmiyyətli dəyişiklik, nanohissəciklə polimer arasındakı fazalararası qarşılıqlı təsiri dəyişdirən nanohissəciyin səthin həcmə nisbətinin böyük qiyməti ilə izah olunur.

Odur ki, metal-oksit nanohissəcikləri daxil edilmiş polimer nanokompozitlərin unikal xassələrini şərtləndirən amillərdən danışarkən, fazalararası sərhəddə baş verən qarşılıqlı təsirlərin araşdırılması olduqca vacibdir. Bundan əlavə, metal-oksit nanohissəcikləri daxil edilmiş polimer nanokompozitləri kimi ikifazlı sistemlərdə hər iki fazanın dielektrik xassələrindəki fərq hesabına onlarda xarici sahənin təsiri altında polyar qrupların polyarizasiyasından əlavə, həmçinin fazalararası sərhəddə toplanan yüklərin hesabına miqrasiya polyarizasiyası da baş verir. Fazalararası sərhəddə toplanan miqrasiya yükləri fazalararası sərhəddə baş verən qarşılıqlı təsir proseslərini, və beləliklə də, yekun kompozitin fotolüminessensiya, elektret, fotovoltaiq, fotokeçiricilik və s. kimi aktiv xassələrini dəyişə bilər.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alsaq, tədqiqat obyektini kimi götürülmüş polivinilxlorid (PVX) polimeri və nanoölçülü titan-oksit (TiO_2) hissəcikləri əsasında sintez edilmiş polimer nanokompozitlə-

rin fotolüminessensiya və elektret xassələrinin tədqiqi və quruluş-xassə əlaqələrinin müəyyən edilməsi olduqca zəruri və aktual məsələlərdən hesab oluna bilər.

Təqdim edilən dissertasiya işində TiO_2 nanohissəcikləri daxil edilmiş PVX polimer matrisi əsasında alınmış nanokompozit quruluşlarda elektrik yüklərinin təsiri, polyarlaşma şəraiti və alınma texnologiyasından asılı olaraq onların elektret və fotolüminessensiya xassələri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqat obyektı kimi polyar polimer olan PVX və müxtəlif konsentrasiyalı TiO_2 nanohissəcikləri əsasında sintez edilmiş PVX/ TiO_2 nanokompozit materiallar götürülmüşdür. Nanokompozitlərin quruluşu, fotolüminessensiya və elektret xassələri tədqiq edilmiş, onların optimal fiziki parametrləri üçün TiO_2 nanohissəcikləri konsentrasiyası seçilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Tədqiqat işinin əsas məqsədi polyar, termoplastik polimer PVX və rutil fazalı TiO_2 nanohissəcikləri əsaslı PVX/ TiO_2 nanokompozitlərinin alınmasının optimal texnoloji şəraitinin, onların quruluşu ilə lüminessensiya, elektrofiziki və elektret xassələri arasındakı asılılıqların qanunauyğunluqlarının və bu nanokompozitlərin mümkün tətbiq imkanlarının müəyyənləşdirilməsidir.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli qarşıya qoyulmuşdur:

1. PVX/ TiO_2 polimer nanokompozitlərinin kombinasiyalı alınma texnologiyasının optimallaşdırılması;

2. Mikroskopik və spektroskopik üsullarla doldurucunun konsentrasiyasından, texnoloji alınma şəraitindən və xarici təsirlərdən asılı olaraq PVX/ TiO_2 polimer nanokompozitlərinin quruluşunda baş verən dəyişikliklərin tədqiqi;

3. Müxtəlif konsentrasiyalarda TiO_2 nanohissəcikləri ilə modifikasiya edilmiş PVX/ TiO_2 polimer nanokompozitlərinin kristallaşmanın temperatur-zaman (KTZ) rejimindən asılı olaraq lüminessensiya və elektrofiziki xassələrinin tədqiqi;

4. Elektrotermopolyarlaşma (ETP) prosesinin PVX/3% TiO_2 polimer nanokompozit nümunələrin quruluşunun formalaşmasında, fazalararası sərhəddin qalınlığının dəyişməsində və fazalararası sərhəddə

baş verən qarşılıqlı təsirlərindəki rolunun tədqiqi;

5. ETP prosesinin PVX/3%TiO₂ nanokompozitlərinin fotolüminessensiya xassələrinə və yüklənmə vəziyyətinə təsirinin tədqiqi.

Tədqiqatın metodları. Alınmış nanokompozitlərin kompleks xassələrinin tədqiqi üçün müxtəlif fiziki və kimyəvi metodlardan istifadə olunmuşdur ki, buraya ultrabənövşəyi (UB) spektroskopiya, infraqırmızı (İQ) spektroskopiya, spektroflüorimetriya, atom-qüvvə mikroskopiyası (AQM), skanedici elektron mikroskopiyası (SEM), rentgen şüa difraksiyası (XRD), elektrofiziki ölçmələr və termostimullaşdırılmış depolyarizasiya (TSD) daxildir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Polyar termoplastik PVX polimeri və TiO₂ nanohissəcikləri arasında nanokompozitlərin kombinasiyalı üsulla (məhluldan tökmə və isti presləmə) alınma texnologiyasının optimallaşdırılması;

2. PVX/TiO₂ polimer nanokompozitlərinin quruluş və xassələrinin TiO₂ nanohissəciklərinin konsentrasiyasından asılılığı;

3. KTZ rejimindən asılı olaraq PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin quruluşunda baş verən dəyişikliklərin rentgen şüa difraksiyası, İQ spektroskopiyası, AQM və SEM üsulları ilə tədqiqi üzrə alınmış nəticələr;

4. Temperatur və sahə tezliyindən asılı olaraq KTZ rejiminin PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin dielektrik xassələrinə təsirinin tədqiqi üzrə alınmış nəticələr;

5. PVX/TiO₂ polimer nanokompozitlərinin fotolüminessensiya xassələrinə texnoloji şəraitin təsirinin tədqiqi üzrə alınmış nəticələr;

6. ETP prosesinin təsiri altında PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin fazalararası sərhəddində baş verən polyarizasiya prosesləri nəticəsində onların quruluşunun, fotolüminessensiya xassələrinin və elektret xassələrinin dəyişilməsi;

7. ETP prosesinin nanokompozitlərin yüklənmə vəziyyətinə təsirinin tədqiqi üzrə alınmış nəticələr;

8. Doldurucunun (TiO₂) konsentrasiyasının PVX/TiO₂ polimer nanokompozitlərinin elektret xassələrinə təsiri.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

1. TiO₂-nin konsentrasiyasının artması ilə yüksək tezliklərdə nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun kəskin olaraq azalması relaksasiya proseslərinin artması və nəticə etibarilə polyarlaşma proseslərinin zəifləməsi ilə əlaqədardır.

2. Nanokompozitlərinin İQ spektrində müşahidə olunan C–O qrupunun deformasiya rəqslərinə uyğun olan maksimumlar nanohissəcik və matris arasındakı qarşılıqlı təsirin nəticəsidir.

3. Nanohissəciklərin konsentrasiyasının artması ilə İQ buraxma spektrlərində müşahidə olunan və Ti–O rabitəsinin gərilmə rəqslərinə uyğun enli udma zolağının intensivliyinin azalması Ti–O qruplarının rəqslərinin daha yüksək konsentrasiyalarda polimer matrisdə sərbəstlik dərəcəsinin azalması ilə bağlıdır.

4. PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin fotolüminessensiya spektrlərində 485 nm, 528 nm və 558 nm dalğa uzunluqlarında müşahidə olunan şüalanma zolaqları TiO₂ nanohissəciklərindəki oksigen vakansiyalarının yaratdığı donor səviyyəsindən PVX/TiO₂ ayrılma sərhəddində formalaşan akseptor səviyyələrinə şüalanmalı rekombinasiyası hesabına baş verir.

5. Təmiz polimerin TSD spektrində 360 K qiymətində müşahidə edilən maksimumun əlavə edilən TiO₂ nanohissəciklərinin konsentrasiyasının artması ilə temperaturun daha kiçik qiymətlərinə tərəf sürüşməsinin və intensivliyinin azalmasının səbəbi dipolların sahə istiqamətində yönəlmə qabiliyyətinin məhdudlaşmasıdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. İşin praktik əhəmiyyəti aşağıdakından ibarətdir:

Əlavə edilən doldurucunun konsentrasiyası, texnoloji alınma şəraiti və xarici təsirlərlə fotolüminessensiya, elektrofiziki və elektret xassələri məqsədyönlü şəkildə idarə edilə bilən PVX/TiO₂ nanokompozitlərindən elektret mikrofonların, yaddaş qurğularının, filtlərin, antipas sistemlərinin, lüminessent mənbələrin hazırlanmasında və tibbdə istifadə edilə bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinə daxil olan tədqiqatların əsas nəticələri adları aşağıda qeyd olunan Beynəlxalq və Respublika konfranslarında məruzə və müzakirə edilmişdir: «Modern Trends in Physics» International Conference (Bakı, 20-22 Aprel, 2017); «Fizika və astronomiya problemləri» (Bakı, 21 May, 2021); «İnterconf» (Hamburq, Almaniya, 26 Yanvar, 2022).

Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 6-sı Web of Science bazasına daxil olan impakt faktorlu jurnallarda olmaqla 7 elmi məqalə və 4 konfrans materialı dərc olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Nanoaraşdırmalar ETL-də yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi giriş, 4 (dörd) fəsil, əsas nəticələr və istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. 52 Şəkil, 5 cədvəl və 196 adda mənbədən ibarət ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla işin işarə ilə ümumi həcmi 196 839 (o cümlədən Giriş – 11446 işarə, I fəsil – 73445 işarə, II fəsil – 43332 işarə, III fəsil – 43629 işarə, IV fəsil – 22526 işarə, Nəticələr – 2461 işarə) həcmindədir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və qarşıya qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün həlli zəruri olan məsələlər, tədqiqat obyektləri və müdafiəyə təqdim olunan əsas elmi müddəalar göstərilmişdir. Bununla yanaşı, işin praktiki və elmi əhəmiyyəti əsaslandırılmış, aprobeasiyası, nəşrlər, dissertasiya işi verilmişdir. Burada həmçinin dissertasiyada baxılan məsələlər haqqında mövcud nəzəri və təcrübi işlərin qısa xülasəsi verilmişdir.

Birinci fəsildə müxtəlif növ metal-oksid nanohissəcikləri və polimer matris əsaslı nanokompozit materiallarının fərqli alınma üsulları və xassələrinin tədqiqinə, eləcə də tətbiq imkanlarının araşdırılmasına dair ədəbiyyat məlumatlarının icmalına həsr edilmişdir.

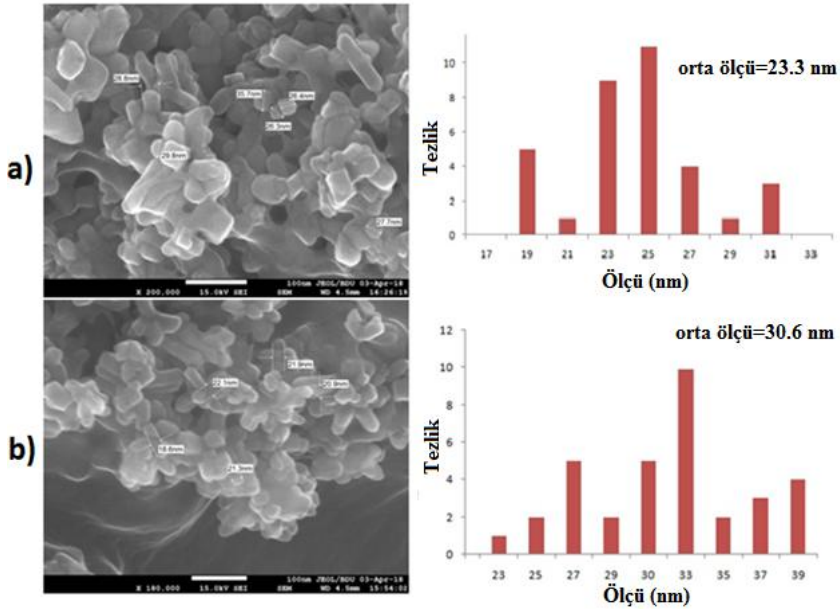
Aparılan ədəbiyyat işlərinin təhlilindən də aydın olur ki, TiO_2 nanohissəcikləri ilə modifikasiya edilmiş polimer kompozitlər çox az tədqiq olunmuş, bu kompozitlərin fotolüminessensiya və elektret xassələrinə elektrotermopolyarlaşmanın təsiri isə demək olar ki, tədqiq edilməmişdir. Alınmış nəticələr bu istiqamətdə araşdırmaların hələ də aktuallığını saxladığının göstəricisidir. Elmi ədəbiyyatın icmalı əsasən polimerlərin və bəzi kompozitlərin radiasiya fizikası və kimyasının son illərdəki nailiyyətlərini əhatə etsə də, elektrotermopolyarlaşmanın polimer əsaslı nanokompozitlərə təsirinə çox az öyrənilmiş bir sahə olduğunu söyləməyə əsas verir.

İkinci fəsildə nanokompozitlərin quruluş və xassələrinin müxtəlif spektroskopiya və mikroskopiya üsulları ilə tədqiqi haqda ətraflı məlumat verilmiş, onların polyarlaşma prosesinin aparılması metodikası şərh edilmişdir. Eyni zamanda, nanokompozitlərin elektret xassələrinin müəyyən edilməsi üçün onların elektret parametrlərinin təyin olunma üsulları təsvir edilmişdir. Nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrinin ölçülməsi metodikası, elektropolyarizasiyası və termostimullaşdırılmış depolyarizasiya metodu ilə yüklənmə vəziyyətinin tədqiqi metodikası və uyğun eksperimental qurğuların təsviri də bu fəsildə öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə polyar polimerlər sinfinə aid olan PVX-nın TiO_2 nanohissəciklərinin müxtəlif konsentrasiyaları ilə modifikasiyası əsasında PVX/ TiO_2 nanokompozit materiallarının alınması texnologiyası təsvir edilmiş, komponentlər haqqında ilkin məlumatlar verilmişdir. PVX polimer və TiO_2 nanohissəcikləri əsasında alınmış PVX/ TiO_2 əsaslı nanokompozitlərin doldurucunun matrisdəki miqdarından, kristallaşmanın temperatur-zaman rejimindən və elektrotermopolyarlaşmadan asılı olaraq quruluşu, fotoluminessensiya və elektrofiziki xassələri müxtəlif spektroskopiya və mikroskopiya üsulları ilə tədqiq edilmiş, xassə və quruluş arasında əlaqə müəyyən edilərək təqdim edilmişdir.

Şəkil 1-də PVX/ TiO_2 əsaslı nanokompozitin TiO_2 nanohissəciklərinin konsentrasiyasının 3 % və 10% qiymətlərində skanedici elektron mikroskopu (SEM, Jeol JSM-7600F) vasitəsi ilə əldə olunmuş mikro təsvirləri verilmişdir. SEM təsvirləri vasitəsi ilə nümunələrin morfoloqiyası, TiO_2 nanohissəciklərinin polimer matrisin həcmində paylanması öyrənilmişdir. SEM təsvirlərinə əsasən belə fikir irəli sürmək olar ki, TiO_2 nanohissəcikləri polimer matrisdə bircins paylanmışdır. Həmçinin məlum olmuşdur ki, nanohissəciciyin polimerdə konsentrasiyasının artması onun ölçülərinin nanometr tərtibində qalmaq ilə nisbətən böyüməsi ilə nəticələnir. Belə ki, konsentrasiyanın 3% qiymətində TiO_2 nanohissəciklərinin polimerdəki ölçüləri 19-29 nm olduğu halda, doldurucunun konsentrasiyasının 10% qiymətində matrisdəki ölçüləri 24-38 nm kimi artır.

Deməli, yuxarı konsentrasiyalarda, TiO_2 nanohissəciklərinin polivinilxlorid matrisinə daxil edilməsi polimerin üst molekulyar quruluşunu dəyişdirməklə bərabər, həm də matrisdə nanohissəciklərin birlə-



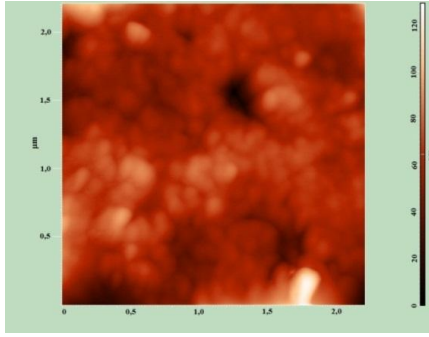
Şəkil 1. PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozit materialların mikrostrukturunun SEM vasitəsilə tədqiqi: a) PVX/3% TiO₂; b) PVX/10% TiO₂.

şərkək böyük aqlomeratlarının yaranmasına səbəb olur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, nanohissəciklərin konsentrasiyasının aşağı qiymətində polivinilxlorid matrisə daxil edilməsi polimerin supramolekulyar quruluşunu dəyişdirir və nisbətən nizamlı quruluşlu nanokompozitlərin meydana gəlməsinə səbəb olur.

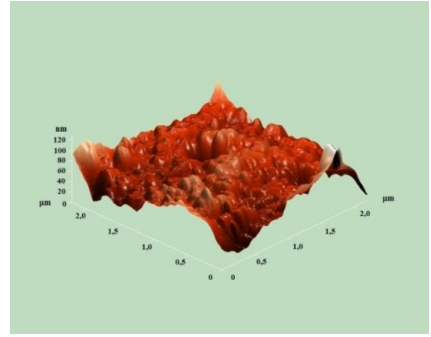
PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozit nümunələrin səthinin relyefi, quruluş xassələrinin təsviri, hissəciklərin polimer matrisdə necə paylanması və onlar arasındakı qarşılıqlı təsirin xarakteri haqqında məlumat əldə etmək məqsədilə AQM tədqiqat üsulundan istifadə olunmuşdur.

Şəkil 2-də PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin müxtəlif konsentrasiyalarına uyğun 2D və 3D AQM təsvirləri verilmişdir.

Şəkil 2 və 3-dən görüldüyü kimi polimer matrisdə nanohissəciklərin konsentrasiyasının artması polimerin üst molekulyar quruluşunun dəyişməsinə səbəb olur. Belə ki, polimer matrisdə hissəciklərin konsentrasiyasının müəyyən qiymətinə qədər artması ilə daha nizamlı quru-

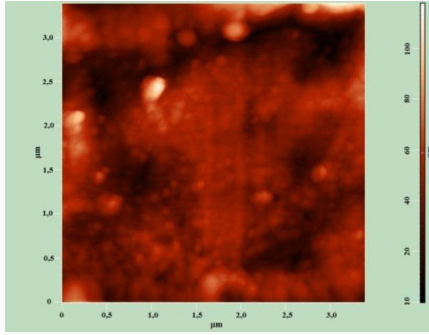


a)

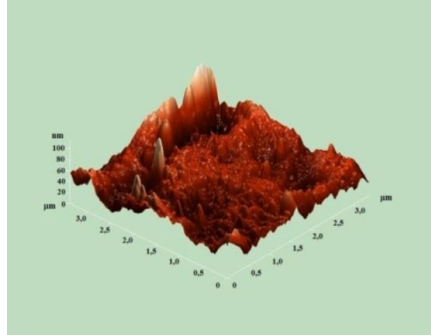


b)

Şəkil 2. PVX/3%TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin AQM təsvirləri: a) 2D və b) 3D.



a)



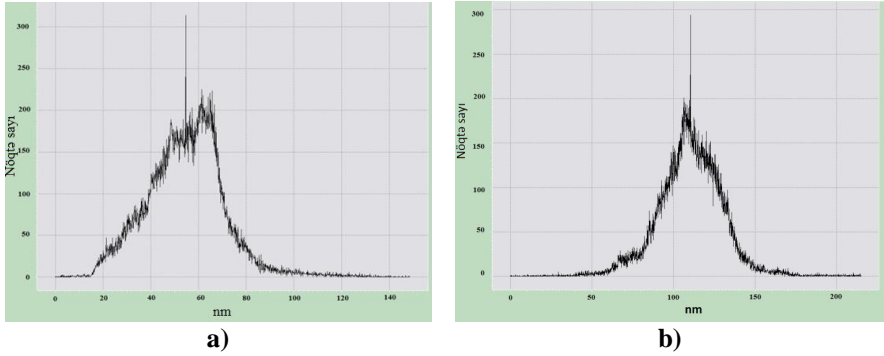
b)

Şəkil 3. PVX/10%TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin AQM təsvirləri: a) 2D və b) 3D

luşların əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, TiO₂ nanohissəciklərinin konsentrasiyasının sonrakı artımı səthin struktur elementlərinin və hissəciklərin ölçülərini artırır. Nanohissəciklərin polimer matrisdə konsentrasiyasının artması onların birləşərək böyük ölçülü aqlomeratlar yaratmasına səbəb olur, həm də səthin quruluş elementlərində böyümə baş verir.

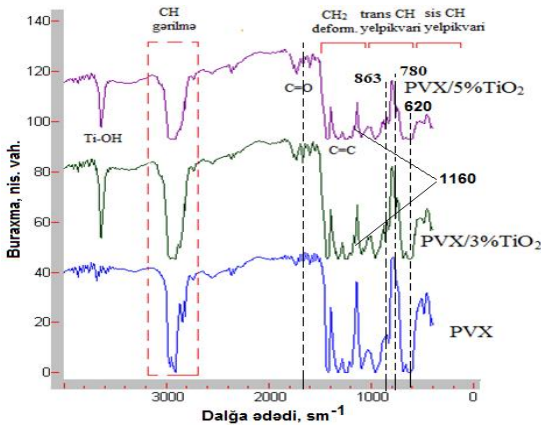
Şəkil 4-də PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin səthinin kələ-kötürlüyünü əks etdirən histqramları verilmişdir. Şəkillərdən məlum olur ki, səthin orta kvadratik kələ-kötürlüklüyü PVX/3%TiO₂ (şəkil 4,a) üçün 40-85 nm, PVX/10% TiO₂ (şəkil 4,b) üçün 60-110 nm təşkil edir. Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, hissəciklərin konsentrasiyasının yuxarı qiymətləri ilə müqayisədə kiçik qiymətlərində polimer matrisin üst molekulyar quruluşu daha nizamlıdır. Belə

ki, nanohissəciklərin konsentrasiyasının kiçik qiymətlərində onların birləşərək klasterlər əmələ gətirməsi ehtimalı azdır.



Şəkil 4. PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin doldurucunun konsentrasiyasından asılı olaraq histqramları: a) PVX/3% TiO₂ və b) PVX/10% TiO₂

PVX/TiO₂ nanokompozit nümunələrin İQ spektrləri 400-4000 sm^{-1} dalğa uzunluğu intervalında Varian 3600 FT-IR cihazı vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir. Şəkil 5-də təmiz PVX-nın və müxtəlif konsentrasiyalı PVX/TiO₂ nanokompozit nümunələrin İQ spektrləri verilmişdir.



Şəkil 5. Təmiz PVX polimeri və doldurucunun müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozit nümunələrin İQ spektrləri

Təmiz polimerin spektrində müşahidə olunan 2910 sm^{-1} uyğun udulma zolağı CH qrupunun valent, 2837 sm^{-1} CH₂ qrupunun valent, 1770–1720 sm^{-1} C=O karbonil qruplarının, 1462 sm^{-1} CH₃ qrupunun deformasiya, 1329 sm^{-1} dalğa ədədi -CH qrupunun deformasiya, 1303 sm^{-1} -CH qrupunun struktur, 1675 sm^{-1} C=C zəncirinin valent, 1420-1330 sm^{-1} O-H qrupunun əyilmə rəqslərinə, 1258 sm^{-1} CHCl-

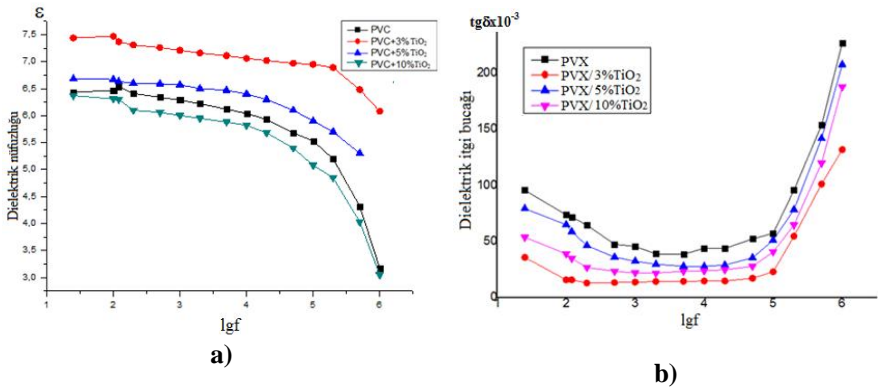
un C–H rabitəsinin gərilmə rəqslərinə, 1065 sm^{-1} C–C zəncirinin gərilmə rəqsləri, 967 sm^{-1} CH₂ qrupunu kəfkirovəri deformasiya rəqsləri 841 sm^{-1} CH₃ qrupunun struktur deformasiya rəqslərinə, 834 sm^{-1} -ə uyğun udulma zolağı C–Cl rabitəsinin dartılma rəqslərinin, 695 sm^{-1} -ə uyğun udulma zolağı isə PVX-nın sindiotaktik və izotaktik strukturlarının C–Cl rabitəsinin valent rəqslərinə, 614 sm^{-1} -də müşahidə edilən udma zolağı isə C–Cl rabitəsinin uzanma rəqslərinə uyğundur. Bu udulma xətlərinin polivinilxloridə aid olduğu ədəbiyyatdan məlumdur.

Təmiz polimerin və PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitin spektrlərinin müqayisəli təhlili nanokompozitin strukturunda polimerdə mövcud olmayan yeni qrupun yaranmasını göstərir və bu qrupa uyğun rəqslərin tezliyi polimerin strukturunda nanohissəciyin konsentrasiyasının artması ilə azalır.

Nanokompozitlərin spektrlərində C–O qrupunun deformasiya rəqslərinə uyğun olan 1162 sm^{-1} və 1160 sm^{-1} dalğa uzunluğundakı piklər müşahidə olunur və bu piklər nanohissəcik və matris arasında qarşılıqlı təsirin göstəricisidir. Bundan əlavə, nanokompozitlərə uyğun İQ spektrlərində, polimerə uyğun udma zolaqlarında müşahidə olunan piklərin intensivlikləri azalmışdır ki, bu da nanohissəciklərlə polimerin molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin azalması ilə izah olunur. İQ buraxma spektrlərində uzaq infraqırmızı oblastda müşahidə olunan 863 sm^{-1} tezlikli geniş udulma zolağı polimer matrisdə TiO₂ nanohissəciklərinin daxil edilməsilə meydana gəlir. Ti–O rabitəsinin gərilmə rəqslərinə aid pik bütün nanokompozitlərdə müşahidə olunur və bu polimer matrislə doldurucu arasında qarşılıqlı təsirlərin artmasının göstəricisidir.

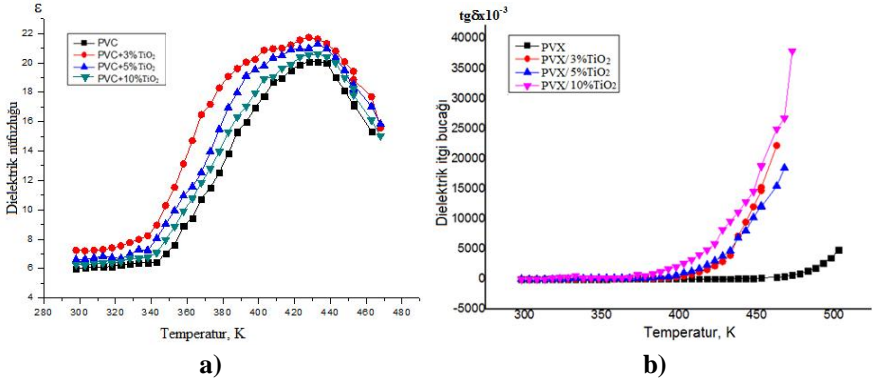
PVX polimerinin müxtəlif konsentrasiyalarda TiO₂ nanohissəciklərlə modifikasiya edilməsi ilə alınmış kompozitlərin dielektrik xassələrinin temperatur-tezlik asılılığının müqayisəli tədqiqi də bu fəsilə təqdim olunur. Müxtəlif konsentrasiyalarda nanohissəciklərin polimer matrisə daxil edilməsilə alınmış kompozitlərin dielektrik parametrlərinin (ϵ , $\text{tg}\delta$ və ρ) müqayisəli analizini aparmaqla sistemdə gedən relaksasiya proseslərini öyrənmək, polimer matrisə və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində qarşılıqlı əlaqənin təsvirini vermək olar.

Doldurucunun müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun (ϵ) və dielektrik itki bucağının ($\text{tg } \delta$) tezliyin 50 kHz ÷ 1 MHz intervalında loqarifmik qiymətindən asılılıq qrafikləri şəkil 6-da göstərilmişdir. ϵ -un tezlikdən asılı olaraq dəyişmə qanunauyğunluğu, bütün nanokompozitlər üçün eynidir. Belə ki, ϵ aşağı tezlik oblastında əvvəl azalır, nisbətən yüksək tezlik oblastında isə kəskin olaraq artır. Bu isə onunla izah oluna bilər ki, nanohissəciklərin polimerə daxil edilməsi ilə polimerdəki daxili sahə modifikasiya olunur, nəticədə yuxarı tezliklərdə xarici sahənin qiymətinin dəyişməsi zamanı, polimerdə bu dəyişmələrə cavab olaraq rezonans maksimumu itir, eyni zamanda səpilmələrinin miqdarı artmış olur. Elektrik sahəsi altında polyarlaşan materialda əgər polyarlaşma elektrik sahəsinin dəyişməsinə nəzərən zəif baş verərsə onda dielektrik relaksasiya itkisi baş verəcəkdir. Dielektrik itki bucağının tezlikdən asılılıq qrafikindən müəyyən edilmişdir ki, dielektrik itki bucağı tezliyin aşağı qiymətlərində əvvəl yavaş, tezliyin yuxarı qiymətlərində isə sürətlə artır. Sahənin kiçik tezliklərində dielektrikdə səpilən enerjinin miqdarı nisbətən kiçik olduğundan dielektrik itkisi kiçikdir, lakin sahənin tezliyi artdıqca enerji səpilməsi də artır bu isə dielektrik itkisinin qiymətində artımda özünü göstərir.



Şəkil 6. Təmiz PVX polimeri və doldurucunun müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozit nümunələrin a) dielektrik nüfuzluğunun (ϵ) və b) dielektrik itki bucağının ($\text{tg } \delta$) tezlikdən asılılıq qrafikləri

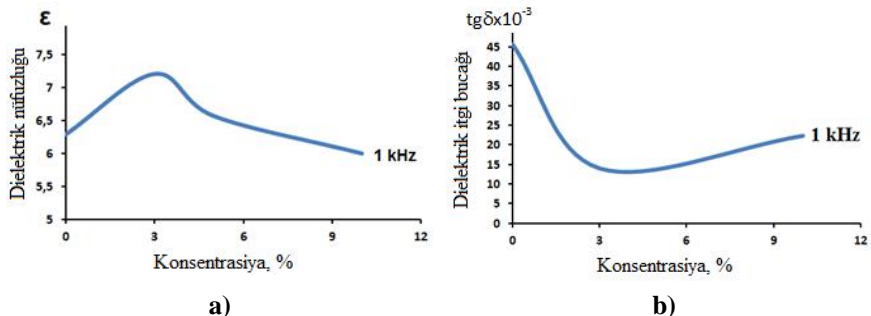
Şəkil 7-də doldurucunun müxtəlif konsentrasiyalarına uyğun PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozit nümunələrin dielektrik nüfuzluğunun (ϵ) və dielektrik itki bucağının ($\text{tg } \delta$) tezliyin 1kHz qiymətində ölçülmüş temperaturdan asılılıq qrafiki verilmişdir.



Şəkil 7. Təmiz PVX polimeri və doldurucunun müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozit nümunələrin: a) dielektrik nüfuzluğunun (ϵ) və b) dielektrik itki bucağının ($\text{tg } \delta$) temperaturdan asılılığı

Dielektrik nüfuzluğunun temperaturdan asılılıq qrafikindən aydın olur ki, bütün nanokompozitlər üçün temperaturun artması ilə dielektrik nüfuzluğunun qiyməti də artır. Dielektrik nüfuzluğunun temperaturdan asılı olaraq dəyişmə qanunauyğunluğu bütün nanokompozitlər üçün eynidir. Belə ki, əvvəlcə PVX-nın ərimə temperaturuna qədər artır, sonra isə kəskin azalır, bu isə keçiriciliyin və polyar qrupların mütəhərriqliyinin artması ilə izah oluna bilər.

Həmçinin dielektrik nüfuzluğunun tezlik və temperatur asılılıqlarından məlum olur ki, TiO₂ nanohissəciklərini PVX matrisinə daxil edilməsi əksər konsentrasiyalarda nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun qiymətinin təmiz PVX-nın dielektrik nüfuzluğunun qiymətinə nəzərən artmasına gətirib çıxarır. Dielektrik nüfuzluğunun artması polimer nanokompozitlərin polyarlaşma qabiliyyətinin artmasının göstərir və bu cür materiallar gələcəkdə elektret polimer nanokompozit materialları kimi geniş istifadə edilə bilər. PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin dielektrik ϵ (a) və $\text{tg } \delta$ -in (b) nanohissəciklərin faiz miqdarından asılılıq əyriləri şəkil 8-də verilmişdir.



Şəkil 8. PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozit nümunələrin: dielektrik nüfuzluğunun (a) və dielektrik itki bucağının tangensinin (b) doldurucunun konsentrasiyasından asılılığı

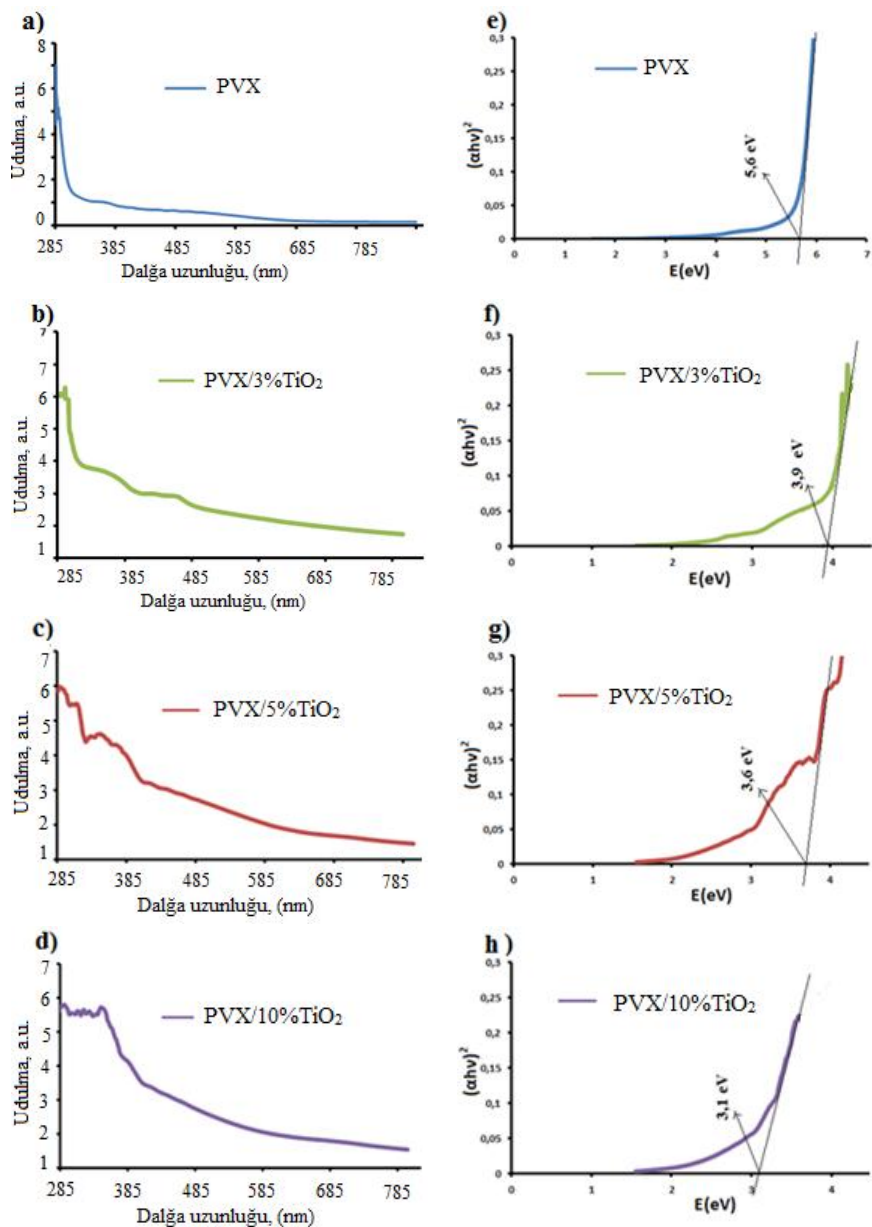
Göründüyü kimi ϵ -un qiyməti konsentrasiyadan asılı olaraq bütün nanokompozitlər üçün ekstremumla dəyişir. Dielektrik nüfuzluğu TiO₂ nanohissəciklərinin konsentrasiyasının 3% qiymətində ən yüksək qiymətini alır və nanohissəciklərin konsentrasiyasının sonrakı artımı ilə azalmağa başlayır. Maksvel-Vaqner modelinə görə kompozit materiala xarici dəyişən elektrik sahə təsiri etdikdə dielektrik nüfuzluğuna görə bir-birindən fərqlənən fazaların sərhəddinə yüklər yığılır. Bu yükləri dipol momentinin istiqaməti sahənin istiqamətinə uyğun olaraq dəyişən dipol kimi qəbul etmək olar. Konsentrasiyanın kiçik qiymətlərində fazalararası sərhəddin payı çox olduğundan, sahə istiqamətində dönmə dipolların miqdarı artır, ümumilikdə, nümunənin polyarlaşma qabiliyyətinə pay verir. Dielektrik itkisinin nanohissəciklərin konsentrasiyasından asılılıq əyrisindən görünür ki, dielektrik itkisi nanohissəcik konsentrasiyasının artması ilə əvvəl azalır, sonra dəyişmir və tezliyin yüksək qiymətlərində artır. Bu isə onunla izah olunur ki, aşağı konsentrasiyalarda dielektrik itkiləri, yəni enerji səpilmələri azalır, konsentrasiyanın sonrakı artımı ilə səpilmələrdə artım müşahidə olunur.

TiO₂ nanohissəcikləri konsentrasiyanın kiçik qiymətlərində polimer matrisada struktur formalaşdırıcı rolunu oynayır və alınmış nanokompozitlərdə yeni polyar qruplar və elektrik yükləri üçün dayanıqlı elektrik tələləri yaranır ki, bu da nanokompozitin dielektrik nüfuzluğunun artmasına, yəni polyarlaşma qabiliyyətinin yaxşılaşmasına gətirib çıxarır. Konsentrasiyanın sonrakı artımı zamanı nanohissəciklər

ayrıca dispers faza kimi özünü apardığı üçün onların konsentrasiyasının artması hesabına keçiriciliyi də artır və nəticədə nanokompozitin polyarlaşma qabiliyyəti tədricən azalır.

TiO₂ nanohissəciklərinin PVX polimerinin optik xassələrinə təsirinin araşdırılması məqsədilə təmiz PVX polimerin və PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin ultrabənövşəyi və görünən tezlik oblastında UV-gör. Specord 250 cihazının köməyi ilə udma spektrləri çəkilmişdir. Udma spektrlərindən aydın olur ki, TiO₂ nanohissəciklərinin polimer matrisdə miqdarı artdıqca PVX/TiO₂ nanokompozitinin udma intensivliyi də artır. Təmiz polimerin udma spektri ilə müqayisədə, PVX/3%TiO₂ nanokompozit üçün 301, 326 və 457 nm dalğa uzunluğunda yeni piklər müşahidə olunur. TiO₂-nin 3 % həcmi miqdarına uyğun gələn nanokompozitlərin udma spektrində 300 nm dalğa uzunluğunda müşahidə edilən dar pik isə nanohissəciklərin polimer matrisdə daha homogen paylandığını göstərir. Nanohissəciklərin miqdarı artdıqca onlar birləşərək polimer matrisdə daha böyük ölçülü aqlomeratlar yaradır ki, bu da 5% və 10% nanohissəcik miqdarına uyğun nanokompozitlərin udma spektrlərində müşahidə edilən pikin genişlənməsi və intensivliyinin artması ilə müşayiət olunur. Bundan əlavə, nanokompozitlərin udma spektrində 300 nm-də müşahidə olunan pik nanohissəciklərin miqdarının artması ilə udma spektrində qırmızı sürüşmə müşahidə edilir. Qırmızı sürüşmə dedikdə udulma zolağının kənarının alçaqtezlikli oblasta (yəni böyük dalğa uzunluqlarına) doğru sürüşməsi başa düşülür ki, bu da yarımkeçiricilərdə hissəciklərin ölçüsünün artması və nanohissəcikləri əhatə edən matrisin dielektrik xassələrinin dəyişməsi ilə müşahidə olunan prosesdir. Təmiz polimerin və nanokompozitlərin udma spektrlərinə əsasən nanokompozitlərin qadağan olunmuş zonasının eni (1) düsturuna əsasən hesablanmışdır. Udma spektrləri və onlar əsasında qurulmuş udulma əmsalının kvadratının enerjiden asılılıq qrafiki (($\alpha h\nu$)²~ $h\nu$) (b) şəkil 9-da verilmişdir. Udma spektrlərinə əsasən qurulmuş spektrdə şəkildə göstəriləndiyi kimi toxunan çəkib, onu absis oxunu kəsənə qədər uzadaraq, icazə olunan düz keçidlər üçün qadağan olunmuş zolağın eni hesablanmışdır.

$$a = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$



Şəkil 9. PVX polimeri və PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozit nümunələrin $(\alpha h\nu)^2/E$ udma spektrləri və qadağan olunmuş zolağın eninin hesablanma spektrləri (e, f, g, h): a) PVX; b) PVX/3%TiO₂; c) PVX /5%TiO₂; d) PVX /10%TiO₂

A – sabit, $h\nu$ – işə fotonun enerjisidir. Qadağan olunmuş zonanın eni $(h\nu\alpha)^2$ -nin $h\nu$ -dən asılılığı qrafikindən hesablanmışdır. Beləliklə, udma əmsalı aşağıdakı düsturla ifadə olunur.

$$a(h\nu) \gg 2 \times 10^4 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

burada $h\nu$ və E_g elektronvolla (eV) verilən qiymətlərindən istifadə olunur.

Cədvəl 1-də təmiz PVX polimerin və PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin qadağan olunmuş zonası eninin (E_g) qiymətləri verilmişdir.

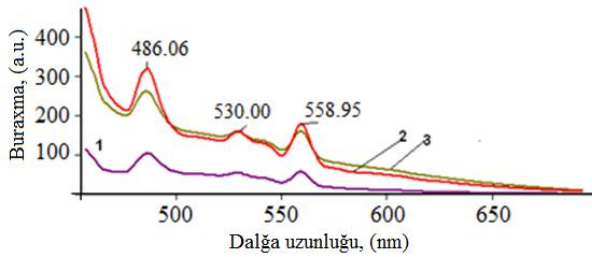
Cədvəl 2. Təmiz PVX polimerin və PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin qadağan olunmuş zonanın eninin (E_g) qiymətləri

Nanokompozit nümunələr	Qadağan olunmuş zonanın eni – E_g və ekvivalent dalğa uzunluğu
PVX	5,6 eV (221 nm)
PVX/3% TiO ₂	3,9 eV (317 nm)
PVX/5% TiO ₂	3,6 eV (344 nm)
PVX/10%TiO ₂	3,1 eV (400 nm)

Beləliklə, təmiz PVX polimerin və PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin E_g qadağan olunmuş zonasının eni üçün tapılmış qiymətlər cədvəl 1-də verilmişdir. Təmiz polimer üçün qadağan olunmuş zonasının eni 5.6 eV, TiO₂ nanohissəciklərinin 3%, 5% və 10 % həcmi miqdarına uyğun TiO₂/PVX nanokompozitlər üçün işə uyğun olaraq 3.9, 3.6 və 3.1 eV tapılmışdır (cədvəl 1). Nanohissəciklərin polimerə daxil edilməsi ilə polimerin qadağan olunmuş zona eni 5.6 eV-dan 3.1 eV-a qədər azalmışdır ki, bu da bir çox polimer nanokompozitlər üçün müşahidə edilən nəticədir. Qadağan olunmuş zonanın eninin qiymətinin nanohissəciklərin konsentrasiyası ilə tərs mütənəsisib olması valent və keçirici zonaların sürüşməsinin artması ilə izah oluna bilər. Həmçinin, nanohissəciklərin konsentrasiyasının artması ilə yükdaşıyıcıların miqdarının artması da qadağan olunmuş zonanın qiymətini azalda bilər. Bundan əlavə, doymamış qüsurların mövcudluğu qadağan olunmuş zonada lokallaşmış halların sıxlığını artırır. Nanohissəciklərin konsentrasiyasının ən yüksək qiyməti ilə təmiz polimerin qadağan olunmuş zona eni arasında fərq 2.5 eV-a bərabərdir (10%).

Bundan əlavə cədvəl 1-dən aydın olur ki, polimer matrisdə nano-hissəciklərin miqdarı artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni də kiçilir. Deməli, nanohissəciklərin polimerdə faiz miqdarını idarə etməklə, daha kiçik qadağan olunmuş zolaq eninə malik nanokompozit almaq mümkündür. Bu da görünən oblastda udulmanı artırmaq üçün arzu-olunan nəticədir. UB spektroskopiyaya ölçmələrindən alınan nəticələr RTA və AQM nəticələri ilə də uzlaşır.

PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin 3%, 5% və 10% həcmi miqdarlarında 300-700 nm dalğa uzunluğu intervalında fotolüminessensiya spektrləri çəkilmişdir. Lüminessensiya spektrləri polimer nanokompozit nümunələri 420 nm dalğa uzunluqlu işıqla həyəcanlandırmaqla alınmışdır. Şəkil 10-dan görüldüyü kimi lüminessensiya intensivliyi konsentrasiyadan asılı olaraq artır və titan oksidinin müəyyən həcmi miqdarında artım dayanır və doyma yaranır. Bu isə, lüminessensiya edən səthin sahəsinin böyüməsi ilə izah edilə bilər. Sonrakı doyma isə konsentrasiyanın artması hissəciklərin ölçülərinin böyüməsi və beləliklə xüsusi səth sahəsinin dəyişməməsi və ya müəyyən qədər kiçilməsi ilə izah edilir.

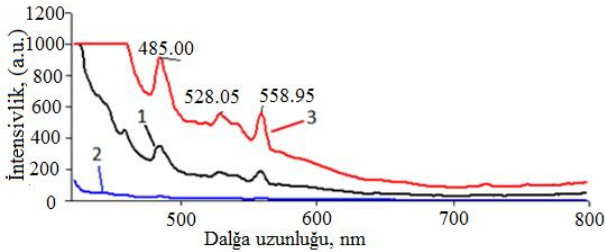


Şəkil 10. Təmiz PVX polimeri və PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin doldurucunun miqdarından asılı olaraq fotolüminessensiya spektrləri: 1) PVX; 2) PVX/3%TiO₂; 3) PVX/5%TiO₂

Şəkil 10-da verilmiş lüminessensiya spektrlərindən görünür ki, PVX/TiO₂ nanokompoziti müxtəlif dalğa uzunluğunda 485 nm, 528 nm və 558 nm dalğa uzunluqlarında maksimumları var. Spektrdəki bu maksimumların lüminessensiya olduğunu müəyyən etmək üçün onların həyəcanlanma və emissiya spektrləri tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, 485 nm, 528 nm və 558 nm dalğa uzunluğunda olan maksimumlar lüminessensiya mərkəzlərinin verdiyi şüalardır və

onlar lüminessensiya maksimumlarıdır. Yüksək doldurucu miqdarında lüminessensiya intensivliyinin aşağı düşməsi isə onunla izah olunur ki, nanohissəciklərin miqdarı artdıqca onların aqlomerasiya ehtimalı da artır ki, bu da öz növbəsində kristallaşma mərkəzlərinin sayını əhəmiyyətli dərəcədə azaldır. Bu onunla izah olunur ki, polimer matrisdə TiO_2 nanohissəciklərinin miqdarı artdıqca onların koaqulyasiyası baş verir, nəticədə nanohissəciklərin ölçülərinin böyüməsi və lüminessensiya verən nanohissəciklərin xüsusi səth sahəsinin azalması baş verir. Beləliklə, fotolüminessensiyanın intensivliyinin ekstremumla dəyişməsi nanohissəciklərin ölçülərinin artması hesabına lüminessensiya edən xüsusi səthin azalması ilə bağlıdır.

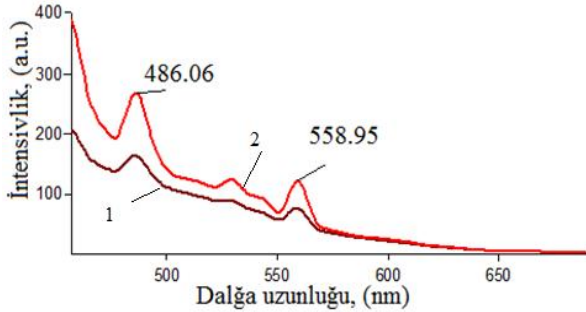
Müəyyən edilmişdir ki, PVX/3% TiO_2 nanokompozitlərdə kristallaşmanın temperatur zaman şəraitini dəyişməklə alınmış nümunələrdə lüminessensiya spektrləri dəyişir. Şəkil 11-dən görünür ki, soyuma sürəti artması ilə lüminessensiya intensivliyi də artır. Soyuma sürətinin artması ilə polimerin üstmolekulyar quruluşu dəyişir və polimerdə daha kiçik ölçülü kristallitlər formalaşır və bu da nanohissəciklə matris arasında fazalararası qarşılıqlı təsirin artmasına səbəb olur. Fazalararası qarşılıqlı təsir nanohissəcikdə yeni lüminessensiya mərkəzlərinin həyəcanlanmasına səbəb olur ki, bu da son nəticədə lüminessensiya intensivliyinin artmasına səbəb olur. Şəkildən görüldüyü kimi, PVX/ TiO_2 nanokompozisiyanın lüminessensiyasının intensivliyi əsasən 485 nm, 528 nm və 558 nm dalğa uzunluğundakı piklərdə müşahidə edilmişdir. Spektrlərdən görünür ki, 485 nm, 528nm və 558nm dalğa uzunluğunda olan maksimumlar lüminessensiya mərkəzlərinin verdiyi şüalanmalardır (şəkil 11).



Şəkil 11. PVX/ TiO_2 əsaslı polimer nanokompozitlərin müxtəlif soyutma rejimlərində fotolüminessensiya spektrləri: 1) suda soyutma; 2) yavaş soyutma; 3) maye azotda soyutma

Nanokompozitlərin lüminessensiya spektrlərində müşahidə edilən şüalanmalar oksigen vakansiyasının yaratdığı donor səviyyələrindən valent zonaya yaxın akseptor səviyyələrinə şüalanmalı rekombinasiya hesabına formalaşır. Aydınır ki, TiO_2 nanohissəciklərində oksigen vakansiyaları donor səviyyəsi yaradır. Akseptor səviyyələrinin yaranmasını isə polimerlə nanohissəciklərin fazalararası sərhəddindəki kimyəvi əlaqələrin məhsulu kimi qəbul etmək olar. Nəzərə alsaq ki, relaksasiya prosesi çox kiçik zaman müddətində baş verir, ona görə də belə ehtimal etmək olar ki, şüalanma rekombinasiyası triplet eksitonların aneglyasiyası hesabına baş verir.

Şəkil 12-də $\text{PVX}/3\%\text{TiO}_2$ nanokompozitinin ETP-dən əvvəl və sonra çəkilmiş lüminessensiya spektrləri verilmişdir.



Şəkil 12. $\text{PVX}/3\%\text{TiO}_2$ əsaslı polimer nanokompozitlərin fotolüminessensiya spektrləri: 1) ETP-dən əvvəl və 2) ETP-dən sonra

Elektrotermopolyarlaşma temperaturu 100°C və elektrik sahəsinin gərginliyi isə $30 \text{ kV}/\text{sm}$ olmuşdur. Lüminessensiya spektrləri polimer nanokompozit nümunələri 410 nm dalğa uzunluqlu işıqla şüalandırmaqla çəkilmişdir. Şəkindən aydın olur ki, $\text{PVX}/3\%\text{TiO}_2$ nanokompozitinin lüminessensiya spektrində müxtəlif dalğa uzunluğunda 486 nm , 528 nm və 558 nm maksimumları var.

486 nm və 560 nm -də müşahidə olunan piklər TiO_2 -yə məxsus lüminessensiya pikləridir. Bununla yanaşı, şəkindən görüldüyü kimi, ETP-dən sonra nanokompozitlərin fotolüminessensiyasının intensivliyində artım müşahidə olunmuşdur.

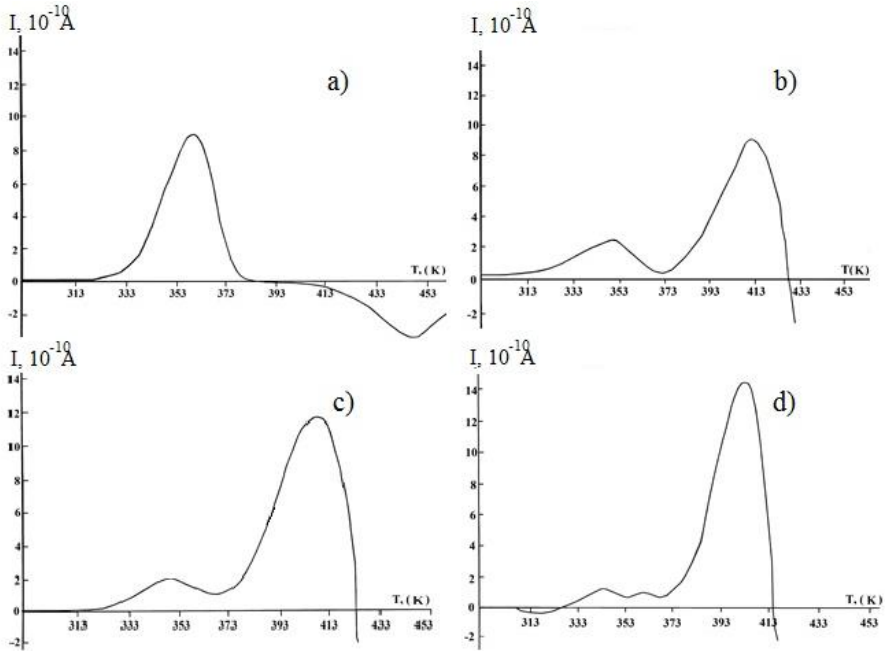
Ədəbiyyat məlumatlarının təhlilindən məlum olduğu kimi, müx-

təlif fiziki proseslərin (elektrotermo-polyarlaşma, taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşma və sair) təsiri ilə polimer nanokompozitlərin polyarlaşması nəticəsində nanokompozitlərin fazalararası sərhəddində çoxlu sayda sərhədyanı yüklər yığılır. Bu yüklər öz növbəsində yüksək daxili lokal sahə yaradır ki, bu sahənin təsiri altında polimer nanokompozitlərdə titan oksidin əlavə lüminessent mərkəzləri həyəcanlanır. Nəticədə, ETP-nin təsiri nəticəsində PVX/3%TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin fotolüminessensiya intensivliyi artmış olur.

Dördüncü fəsildə elektrotermopolyarlaşmanın (ETP) PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin yük halına təsiri TSD spektroskopiya üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Həmçinin, PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin TSD spektrlərindən hesablanmış fazalararası sərhəddin qalınlığı, komponentlər arasındakı fazalararası sərhəddə yığılmış yüklərin miqdarı, yüklərin səthi sıxlığı, yüklərin yaratdığı lokal elektrik sahəsinin intensivliyi və həmçinin yüklərin aktivləşmə enerjisinin qiymətləri hesablanmışdır. PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin doldurucunun müxtəlif həcmi miqdarlarında elektret yüklərinin səthi sıxlığının (σ) zamandan (t) asılılığı induksiya metodu vasitəsilə tədqiq edilmişdir və yüklərin səthi sıxlığının nanohissəciklərin konsentrasiyasından asılılığı müəyyən edilmişdir. Polimer nanokompozitləri ETP üsulu ilə polyarlaşdırmaq və sonra termostimullaşdırılmış depolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrini analiz etməklə onların yüklənmə halını təyin edən parametrlər haqqında müəyyən fikir yürütmək mümkündür. Poliar polimerlərin yüklənmə vəziyyəti dipolların mütəhərriqliyi və yük tutma mərkəzlərinin qadağan olunmuş zonada hansı səviyyələrdə lokallaşmasından, yəni materialın səthində və həcmində tələlərin konsentrasiyasından və energetik dərinliyindən asılıdır. Bu parametrlərin idarə olunması ilə eyni tərkibli polimer kompozitlər əsasında müxtəlif üstmolekulyar quruluşa (ÜMQ) malik materiallar əldə etmək olar. PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin fazalararası sərhəddində toplanan elektret yüklərinin sabilliyini proqnozlaşdırmaq və onların inversiya səbəblərini öyrənmək üçün termostimullaşdırıcı depolyarlaşma metodundan (TSDC) istifadə edilmişdir. Bu məqsədlə, termostimullaşmış depolyarlaşma cərəyanı (TSDC) ölçülmüş, və həcmi yüklərin miqdarı, yüklərin səthi sıxlığı

və yüklərin yaratdığı lokal elektrik sahəsinin intensivliyi təcrübi olaraq təyin edilmişdir. Nanokompozitlər bir saat ərzində 120 °C-də 30 kV/sm ilə polyarizasiya olunmuş və sonra sahə hələ də açıq ikən soyudulmuşdur. Polyarizasiya temperaturunun seçimi, ideal polyarlaşma temperaturunun Tg-dən bir qədər aşağı olmasını göstərən tədqiqatlar əsasında aparılmışdır.

PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin ETP-dən sonra çəkilmiş TSD əyriləri şəkil 13-də göstərilmişdir. Təmiz polimerin və nanokompozitlərin spektrlərində müşahidə edilən bir neçə pik, nümunələrdə müxtəlif tipli relaksasiya proseslərinin baş verdiyini göstərir. Təmiz polimerin TSDC spektrlərində, PVX-nın şüşələşməyə keçid temperaturu (87°C) ətrafında bir pik və əks istiqamətdə isə ikinci bir pik uyğun olaraq 360K və 448K temperaturalarda müşahidə edilir ki, bu piklər homo və heteroyüklərin buraxılması ilə əlaqələndirilir. Belə ki, heteroyüklərin buraxılması adətən aşağı temperaturalarda, homoyüklərin buraxılması isə daha yuxarı temperaturalarda baş verir. Ona görə də, bipolyar materialların qızdırılması zamanı, temperaturun artması ilə piklər işarəsini dəyişir və əks tərəfdə müşahidə olunur. Amorf polimerlərdə yüksək tezlikli β, γ pikləri çox genişdir. Bu isə kooperativ olmayan relaksasiya mexanizmini göstərir. TSD spektrlərindən əldə edilən nəticələr elektrofiziki xassələrdə baş verən dəyişikliklərin və onların izahlarının doğruluğunu bir daha təsdiqləyir. Həm təmiz polimerin, həm də nanokompozitlərin TSD spektrlərində PVX-nın şüşələşməyə keçid temperaturunda müşahidə olunan pik **a** relaksasiya ilə əlaqədardır və şüşələşməyə keçid temperaturunda buraxılan yüklərin dipol oriyentasiyası hesabına baş verir. Təmiz polimerin və nanokompozitlərin TSD spektrlərinin müqayisəli analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, təmiz polimerin spektrində temperaturun 360 K qiymətində müşahidə edilən bu pik, polimer matrisdə nanohissəciklərin konsentrasiyasının artması ilə temperaturun daha kiçik qiymətlərinə tərəf sürüşür və pikin altında qalan sahə kiçilir. Deməli, nanokompozitdə doldurucunun konsentrasiyası artdıqca dipolların sahə istiqamətində yönəlmə qabiliyyəti yəni mütəhərriqliyi məhdudlaşır və nanohissəciklərin konsentrasiyasının 10% qiymətinə uyğun gələn nanokompozitin spektrində bu pikin altında qalan sahə özünün ən kiçik qiymətini alır.



Şəkil 13. PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin elektrotermopolyarlaşmadan sonra TSD spektrləri: a) PVX; b) PVX/3%TiO₂; c) PVX/5%TiO₂; d) PVX/10%TiO₂

Təmiz polimerin spektrində daha yüksək temperaturlarda müşahidə edilən ikinci pik isə, elektrodlardan nümunəyə inyeksiya olunan və fazalararası sərhəd tərəfindən tutulan fəza yüklərinin buraxılması nəticəsində əmələ gəlir. Nanohissəciyin konsentrasiyasının 3% olduğu kompozitlərdə polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda yığılan yüklərin miqdarı 72,8 *Kl* olduğu halda nanohissəciyin konsentrasiyasının 10% olduğu kompozitlərdə polimerdoldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin qiymətinin 41,6 *Kl*-a qədər azaldığını görürük. Bundan başqa, müəyyən edilmişdir ki, TiO₂ nanohissəciklərinin polimer matrisdə konsentrasiyası artdıqca fazalararası sərhəddin qalınlığı da artır. Belə ki, nanohissəciklərin konsentrasiyasının 3%-dən 10%-ə qədər artması ilə fazalararası sərhəddin qalınlığının 2,96 *nm*-dən 1,69 *nm*-ə qədər azalması müşahidə edilmişdir. Deməli, nanohissəciyin konsentrasiyasının kiçik qiymətlərində aqlomerasiya ehtimalının az olması hesabına nanohissəciyin

effektiv səth sahəsinin yüksək olması səbəbindən amorf və kristallik fazalar arasında mövcud olan sərhəddin qalınlığı artır, bu isə orada daha çox yük toplanması ilə nəticələnib.

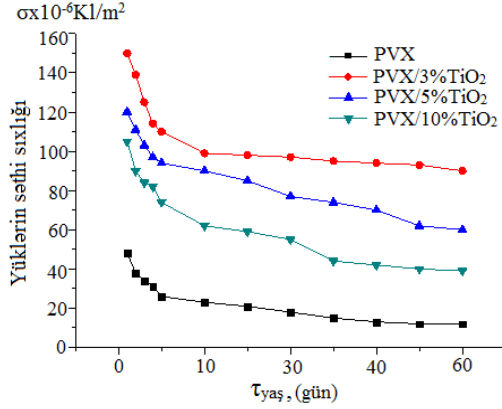
Cədvəl 2. PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərinin elektret xassəsini təyin edən parametrlər

Nümunələr	Həcmi yüklər 10 ⁻⁹ Kİ	Həcmi yüklərin sıxlığı, 10 ⁻⁸ Kİ/sm ²	Həcmi yüklərin yaratdığı lokal sahənin intensivliyi (MV/sm)	Aktivasiya enerjisi (eV)	Fazalararası sərhəddin qalınlığı (nm)
PVX/3%TiO ₂	72,8	41,2	5,17	E ₁ =1,22	2,96
PVX/5%TiO ₂	44,8	25,4	3,19	E ₁ =1,36	2,91
PVX/10%TiO ₂	41,6	23,6	3,72	E ₂ =1,41	1,69

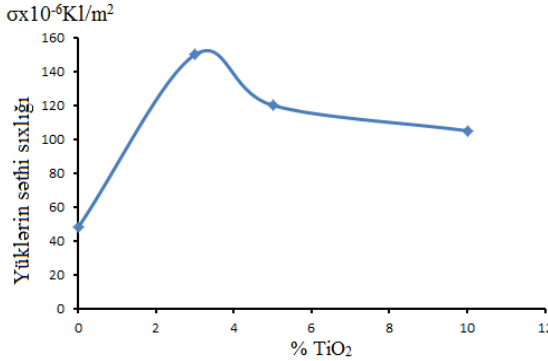
PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin doldurucunun konsentrasiyasının müxtəlif qiymətlərində elektret yüklərinin səthi sıxlığının (σ) zamandan asılılığı induksiya metodu vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Şəkil 14-də PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin elektret yüklərinin səthi sıxlığının (σ) zamandan (t) asılılığı verilmişdir. Şəkildən gördüyü kimi elektret yüklərinin səthi sıxlığı və yükün yaşama müddəti nanohissəciklərin həcmi miqdarının artması ilə artmış və TiO₂-nin konsentrasiyasının 3% qiymətində öz maksimal qiymətinə çatmışdır.

Şəkil 15-də elektret yüklərinin səthi sıxlığının (σ) TiO₂-in konsentrasiyasından asılılığı verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nanokompozitlərin elektret yüklərinin səthi sıxlığı (σ) TiO₂-in konsentrasiyasından asılı olaraq ekstremumla dəyişir, yəni konsentrasiyanın 3% qiymətinə qədər artır və daha sonra azalır. Bu onunla izah olunur ki, kiçik konsentrasiyalarda TiO₂ nanohissəcikləri polimer matrisada struktur formalaşdırıcı rolunu oynayır və alınmış nanokompozitlərdə yeni polyar qruplar və elektrik yükləri üçün dayanıqlı elektrik tələləri yaranır ki, bu da nanokompozitin dielektrik nüfuzluğunun artmasına, yəni polyarlaşma qabiliyyətinin yaxşılaşmasına gətirib çıxarır.

Konsentrasiyanın sonrakı artımı zamanı nanohissəciklərin ayrıca dispers faza kimi özünü apardığı üçün onun konsentrasiyasının artması hesabına keçiriciliyi də artır və nəticədə nanokompozitin polyarlaşma qabiliyyəti tədricən azalır.



Şəkil 14. PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin elektret yüklərinin səthi sıxlığının (σ) zamandan (t) asılılığı: 1. PVX; 2. PVX/3%TiO₂; 3. PVX/5%TiO₂; 4. PVX/10%TiO₂



Şəkil 15. PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin elektret yüklərinin səthi sıxlığının (σ) TiO₂ nanohissəciklərinin konsentrasiyasından asılılığı

Müəyyən edilmişdir ki, PVX matrisində elektret effektinin müşahidə olunması TiO₂ nanohissəciklərinin əlavə olunması ilə bağlıdır. Yükün qiyməti zamandan asılı olaraq əvvəl sürətlə sonra isə daha yavaş azalmağa başlayır.

Müəyyən olunmuşdur ki, ETP polimer nanokompozitlərin üstmolekulyar quruluşunu, komponentlər arasındakı fazalararası qarşılıqlı təsirləri, fazalararası sərhəddin qalınlığını dəyişir və nəticədə polimer nanokompozitlərin aktiv xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Həm-

çinin müəyyən olunmuşdur ki, PVX/TiO₂ əsaslı nanokompozitlər üçün elektret effekti nanohissəciklərin konsentrasiyasının 3% qiymətinə uyğun kompozitlərdə ən yüksəkdir. Bu isə öz növbəsində PVX polimerinin zəncirlərin polyarlığı və xlor atomunun elektromənfiliyi hesabına bu polimerlərdə daha dərin «tələlər» və polyar qrupların mövcudluğu ilə izah olunur.

NƏTİCƏLƏR

1. PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin quruluşunun XRD analizi və AQM metodu ilə tədqiqi əsasında müəyyənləşdirilmişdir ki, TiO₂ nanohissəciklərinin konsentrasiyasının ³ 3% qiymətlərində aqlomerasiya prosesi nəticəsində kompozitlərin həcmi boyunca nanohissəciklərin bircins paylanması pozulur, nanohissəciklərin ölçüsü böyüyür və fazalararası effektiv səthin sahəsi kiçilir.
2. Göstərilmişdir ki, maye azot temperaturunda soyudulmaqla alınmış nanokompozitlərin fotoluminessensiya spektrində maksimumların intensivliyi suda soyudulmaqla alınmış nanokompozitlərə nisbətən 5 dəfə böyükdür və buna səbəb sürətli soyutma zamanı matrisin üstmolekulyar quruluşunu formalaşdıran struktur elementlərinin ölçüsünün daha kiçik və nümunələrin daha şəffaf olmasıdır. Aşağı sürətli soyuma zamanı yaranan iriölçülü sferalit strukturlar səpilməni artıraraq maksimumların intensivliyinin azaldır.
3. PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin İQ buraxma spektrlərindəki Ti-O rabitəsi ilə əlaqədar 638 sm^{-1} və 863 sm^{-1} , Ti-OH rabitəsi ilə əlaqədar ~ 3720 sm^{-1} udulma zolağının intensivliyinin nanohissəciklərin konsentrasiyasının \approx 3% qiymətlərində artması polimer-doldurucu qarşılıqlı təsirinin artması, doldurucunun daha yüksək konsentrasiyalarında isə intensivliyin azalması isə fazalararası effektiv səthin sahəsinin kiçilməsi və uyğun olaraq rabitələr sıxlığının azalması ilə izah olunur.
4. PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin fotoluminessensiya spektrlərində 485 nm, 528 nm və 558 nm dalğa uzunluqlarında müşahidə olunan şüalanma zolaqları TiO₂ nanohissəciklərindəki oksigen vakansiyalarının yaratdığı donor səviyyəsindən PVX/TiO₂ ayrılma sərhədində formalaşan akseptor səviyyələrinə şüalanmalı rekombina-

siyası hesabına baş verir.

5. Təmiz polimerin TSD spektrində 360 K temperaturda müşahidə edilən maksimumun polimer matrisdə nanohissəciklərin konsentrasiyasının artması ilə temperaturun nisbətən kiçik qiymətlərinə tərəf sürüşməsinin və intensivliyinin azalmasının səbəbi dipolların sahə istiqamətində yönəlmə qabiliyyətinin məhdudlaşmasıdır.
6. PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin TSD spektrlərində polimer-doldurucu fazalararası sərhəddə yığılan yüklərin relaksasiyası ilə əlaqədar maksimuma (~403K) uyğun yüklərin sıxlığı konsentrasiyanın 3% qiymətində ən böyük qiymət alır və >3% konsentrasiyalarda azalır. Bu nanokompozitlərdə dayanıqlı elektrik təbiətli tələlərin yüksək konsentrasiyası ilə əlaqədardır ki, bu da kompozitlərin elektret xassələrini şərtləndirir.
7. PVX və PVX/TiO₂ nanokompozitlərinin İQ spektrlərinin müqayisəli təhlili nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, nanokompozitin spektrində müşahidə olunan C–O qrupunun deformasiya rəqslərinə uyğun olan 1162 sm^{-1} və 1160 sm^{-1} dalğa uzunluğundakı maksimumlar nanohissəcik və matris arasındakı qarşılıqlı təsirin nəticəsidir.

Dissertasiyanın əsas nəticələrinin dərc olunduğu elmi əsərlər:

1. Ramazanov, M.A. Rahimli, A.M. The study of the morphology and dielectric properties of PVC/TiO₂ based nanocomposites // An International Journal Integrated Ferroelectrics, – 2019. Dec; Vol. 201, Is. 1, – p. 178-182.
2. Ramazanov, M.A., Rahimli, A.M., Həjiyeva, F.V. The influence of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on the structure, optical and dielectric properties of polyvinyl chloride (PVC) // Journal of Modern Physics Letters B, – 2020. Jun; Vol. 34, Is. 28, – p. 2050301--2050310
3. Rahimli, A.M. Carbon coating for reinforcing photocatalytic activity of titanium dioxide: A Review // Journal of Low Dimensional Systems. – 2020. Vol. 4, No 1, – p. 40-44.

4. Ramazanov, M.A., Rahimli, A.M. The effect of temperature-time mode of crystallization on the photoluminescence and dielectric properties of PVC/TiO₂ nanocomposites // An International Journal Integrated Ferroelectrics, – 2020. Nov; Vol. 212, Is. 1, – p. 61-67.
5. Rahimli, A.M., Ramazanov, M.A., Hajiyeva, F.V., Maharramov, A.M., Ahmadova, A.B., Nuriyev, M.A., Hasanova U.A. The influence of corona discharge on the electret properties and charge state of polymer nanocomposites based on isotactic polypropylene and titanium dioxide nanoparticles (TiO₂) // The International Conference Modern Trends in Physics, – Baku: – 20 – 22 April, – 2017, p. 19-22.
6. Rahimli, A.M. Influence of polarization charges on the photoluminescence properties of nanocomposites based on polyvinylidene fluoride and titanium dioxide nanoparticles / A.M.Rahimli, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva [et al.] // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, – 2017. Sep; Vol. 27, – p. 239-243.
7. Rahimli, A.M., Mammadov, H.M. Electrotermopolarization induced changes in structure and photoluminescence properties of PVC/TiO₂ Nanocomposites, InterConf, 2022, – p. 856-865
8. Rahimli, A.M. Metal-oksüd nanohissəcikləri ilə modifikasiya olunmuş termoplastik polimer əsaslı nanokompozitlərin fotoluminessensiya və elektret xassələri // – Bakı: AJP, Fizika Az, – 2021. C. XXVII, № 1, – s. 30-35.
9. Rahimli, A.M., Mammadov, H.M. TiO₂ nanohissəciklərinin PVX/TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərinin elektret xassələrinə təsiri // «Fizika və Astronomiya Problemləri» mövzusunda magistrantların və gənc tədqiqatçıların XXI ümumrespublika elmi konfransının materialları, – Bakı: – 4 May, – 2021, – s.123-124
10. Rahimli, A.M. Kristallaşmanın müxtəlif temperatur-zaman rejimində alınmış PVX/TiO₂ polimer nanokompozitlərin quruluş dəyişiklikləri // «Fizika və Astronomiya Problemləri» mövzusunda magistrantların və gənc tədqiqatçıların XXI ümumrespublika elmi

- konfransının materialları, – Bakı: – 5 May, – 2021, – s.131-132.
11. Rahimli, A.M. Influence of Polarization Processes on the Morphology and Photoluminescence Properties of PP/TiO₂ Polymer Nanocomposites / A.M.Rahimli, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva [et al.] // Journal of Acta Physica Polonica, – 2017. Vol. 131, No 6, – p. 1540-1543.
 12. Rahimli, A.M., Mammadov, H.M. TiO₂ nanohissəciklərinin PVX/TiO₂ polimer nanokompozitlərin optik xassələrinə təsiri // – Bakı: Bakı Universitetinin Xəbərləri, Fizika-Riyaziyyat Elmləri seriyası, – 2021, № 4, – s. 87-90.
 13. Rahimli, A.M. Emission color control in polymer film by memorized fluorescence solvatochromism due to a new class of totally-organic fluorescent nanogel particles / A.M.Rahimli, H.Ihara, M.A.Ramazanov [et al.] // Chemistry – A European Journal, – 2019. Vol. 15, №2, – p.10141-10148

Dissertasiyanın müdafiəsi **11 noyabr 2022-ci il** tarixində saat **15⁰⁰-da** Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən BFD 2.19 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1148, Bakı ş., Z. Xəlilov küç. 23, Bakı Dövlət Universiteti, Əsas bina

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi Kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Bakı Dövlət Universitetinin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat **07 oktyabr 2022-ci il** tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 27.09.2022
Kağızın formatı: A5 (60´90 1/16)
Həcm: 39 472 işarə
Tiraj: 100 nüsxə