

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
POLİMER MATERİALLARI İNSTİTUTU**

---

**Əlyazması hüququnda**

**ELVİN YAŞAR OĞLU MƏLİKOV**

**MALEİN ANHİDRİDİ BİRGƏ POLİMERLƏRİ VƏ  
POLİVİNİL SPİRTİ İLƏ KARBON NANOBORULARIN  
FUNKSIONALLAŞDIRILMASI VƏ ALINAN  
NANOQURULUŞLARIN TƏDQIQI**

İxtisas: 2304.01-“Makromolekullar kimyası”

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

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

**Sumqayıt - 2016**

**İş Bakı Dövlət Universitetinin Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası kafedrasında yerinə yetirilmişdir.**

**Elmi rəhbərlər:**

k.ü.e.d., prof. **O.H. Əkbərov**  
f.r.ü.f.d. **M.B. Muradov**

**Rəsmi opponentlər:**

t.ü.e.d., prof. **K.S. Şıxəliyev**  
k.ü.e.d., **N.A. Zeynalov**

**Aparıcı təşkilat:** Sumqayıt Dövlət Universiteti (Yüksəkmolekullu birləşmələr və analitik kimya kafedrası)

Müdafiə «06» may 2016-cı il saat 10:00-da AMEA Polimer Materialları İnstitutu nəzdindəki D.01.251 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ5004, Sumqayıt şəhəri, S.Vurğun prospekti,124

E-poçt: ipoma@science.az

Dissertasiya ilə AMEA Polimer Materialları İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016-cı ildə göndərilmişdir.

**D.01.251 Dissertasiya Şurasının  
Elmi katibi**



k.ü.f.d. **A.Z.Çələbiyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Funksional polimerlər onlara kimyəvi reaksiyalara daxil olma qabiliyyəti verən funksionallığa malik polimerlərdir. Onlar müəyyən şəraitdə kiçik molekullu birləşmələr kimi asanlıqla kimyəvi reaksiyalara girərək yeni xassələr kəsb edə, mövcud xassələrini yaxşılaşdırma və yeni quruluşlar yarada bilərlər. Polimer materiallara tələbat artdıqca funksional polimerlər, onların sintezi, kimyəvi reaksiyaları və tətbiqi sahəsində aparılan elmi tədqiqatların həcmi də artır, polimerlər kimyasına nanotexnologiyaların tətbiqi isə polimer materialların tətbiq imkanlarını xeyli dərəcədə genişləndirir.

1991-ci ildə Iijima tərəfindən karbon nanoboruları kəşf edildi. Əvvəllər hesab edilirdi ki, nanoborular xüsusi sinif materiallardır, lakin son tədqiqatlar nəticəsində qəbul olunmuşdur ki, karbon nanoborular yeni sinif polimerlərdir. Hətta dünya alimləri karbon nanoboruları “son polimer” (“The ultimate polymer”) kimi adlandırırlar. Bu fikrə nanoboruların strukturu, fiziki kimyəvi xassələri və s. üzərində aparılmış çoxsaylı tədqiqatlar səbəb olmuşdur. Karbon nanoborular inert materiallar olsalar da oksidləşdirildikdə onların səthində defekt zonalar əmələ gəlir ki, bu zonalar da əsasən karboksil, hidroksil və digər funksional qruplarla zəngin olur. Beləliklə, səthində funksional qruplar saxlayan nanoborular özlərini funksional polimerlər kimi apararaq bu tip polimerlər üçün xarakterik olan polimeranaloji çevrilmələr, tikilmə, calaqlunma, destruksiya və s. reaksiyalara daxil ola bilərlər.

Karbon nanoborular unikal xassələrə malik materiallar olduqları üçün çox geniş tətbiq imkanlarına malikdirlər. Elektrik, optik, mexaniki və s. xassələrinə görə asanlıqla fotoqalvanik qurğularda, optik izolyatorlarda, yüksək mexaniki xassələrə malik kompozitlərin alınmasında və s. tətbiq oluna bilərlər. Karbon nanoboruların tətbiq imkanları geniş olsa da bəzi texnoloji problemlərlə əlaqədar onların tətbiqi hələ də lazımı səviyyədə deyil. Belə ki, bütün unikal xassələrlə bərabər karbon nanoboruların bəzi çatışmazlıqları da vardır. Bunların ən əsası karbon nanoboruların Van-der-Vaals qüvvələri hesabına bir-birinə dolaşaraq assosiatlar əmələ gətirməyə meyilliyidir. Bunun sayəsində karbon nanoborular heç bir sistemdə normal səviyyədə dispersləşə bilmirlər və beləliklə kompozitlərin alınması çətinləşir. Hazırda karbon nanoborular üzərində aparılan tədqiqatların əsas hissəsini bu problemin aradan qaldırılması üsullarının öyrənilməsi təşkil edir.

Dissertasiya mövzusunun “Malein anhidridi birgə polimerləri və polivinil spirti ilə karbon nanoboruların funksionallaşdırılması və alınan nanoquruluşların tədqiqi” şəklində seçilməsində məqsəd karbon nanoboruların tətbiqinə mane olan bu problemin aradan qaldırılması istiqamətində yeni üsulların tədqiqi, funksional polimerlərlə karbon nanoborular əsasında xüsusi xassəli yeni quruluşların və nanokompozitlərin alınması və gələcək tətbiq imkanlarının araşdırılmasıdır. Tədqiqatda funksional polimerlər olaraq polivinil spirti (PVS), malein anhidridi-hepten-1 (MAH), malein anhidridi-nonen-1 (MAN) və malein anhidridi-okten-1 (MAO) birgə polimerlərindən istifadə edilmişdir. PVS sənaye əhəmiyyətli homopolimerlərə aiddir, MAH, MAN və MAO isə malein anhidridinin laboratoriya şəraitində sintez edilmiş binar birgə polimerləridir. Funksional polimer və karbon nanoborular əsasında alınmış məhsulların matrisində metal sulfid nanohissəcikli nanokompozitlər sintez olunmuş və xassələri öyrənilmişdir.

Yuxarıda deyilənlər dissertasiya mövzusunun elmi və praktiki cəhətdən aktuallığını müəyyən edir.

**İşin məqsədi.** Dissertasiya işində aşağıdakı araşdırmaların həyata keçirilməsi qarşıya məqsəd kimi qoyulmuşdur:

-funksional polimerlərin karbon nanoborularla kimyəvi qarşılıqlı təsiri nəticəsində yeni tip nanoquruluşların effektiv sintez metodlarının işlənilib hazırlanması;

-adi şəraitdə inert olan karbon nanoboruların funksional polimerlərlə reaksiyaya daxil olması üçün səthində funksional qrupların formalaşdırılmasının mülayim şəraitdə aparıla bilən daha perspektivli üsulunun işlənilməsi;

-çoxdivarlı karbon nanoboruların (ÇDKNB) Van-der-Vaals qüvvələri hesabına bir birinə dolaşaraq aqlomerasiyaya uğramasının qarşısının alınması və beləliklə dispersləşmə qabiliyyətinin artırılması məqsədi ilə funksional polimerlərlə funksionallaşdırılması;

-sintez olunmuş nanoquruluşların tərkibi, quruluşu və bəzi fiziki-mexaniki xassələrinin tədqiqi;

-funksional polimerlərlə funksionallaşdırılmış karbon nanoboruların matris kimi istifadəsi ilə CdS, CuS və SnS nanohissəciklərinin sintezi imkanlarının və üsullarının işlənilib hazırlanması. Funksional polimerlərlə funksionallaşdırılmış karbon nanoborular və metal-sulfid əsasında xüsusi xassələrə malik nanokompozitlərin sintezi;

-funksional polimerlərlə ÇDKNB-lərin funksionallaşmasından alınan nanoquruluşların və bu əsasda alınmış nanokompozitlərin tətbiqi imkanlarının müəyyən edilməsi.

### **İşin elmi yeniliyi.**

-ilk dəfə çoxdivarlı karbon nanoborulara daha mülayim şəraitdə oksidləşdirilməklə funksional qrupların daxil edilməsi daha effektiv formada həyata keçirilmişdir;

-PVS makromolekullarının oksidləşdirilmiş ÇDKNB-lərə birbaşa, Fişer efilrləşməsi metodu ilə kimyəvi yolla birləşdiriləsi ilk dəfə həyata keçirilmişdir;

-oksidləşdirilmiş ÇDKNB-lər otaq şəraitində, *p*-fenilendiamin (PFDA) və heksametilendiamin (HMDA) kimi “körpü” qrupu təşkil edə biləcək iki müxtəlif kimyəvi maddə vasitəsilə, MAH ikili birgə polimer makromolekuluna “grafting to” kovalent funksionallaşma metodu ilə birləşdirilmişdir;

-ÇDKNB-lər malein anhidridi-nonen və malein anhidridi-okten birgə polimerləri vasitəsilə, “grafting from” kovalent yanaşma üsulu ilə funksionallaşdırılmışdır;

-ÇDKNB-MAN və ÇDKNB-MAO matrislərində CdS nanohissəcikləri sintez edilmiş, ÇDKNB-MAN/CdS və ÇDKNB-MAO/CdS nanokompozitləri alınmışdır;

-ÇDKNB-MAO matrisi istifadə edilməklə CuS nanohissəcikləri sintez edilmiş və ÇDKNB-MAO/CuS nanokompoziti alınmışdır;

-ÇDKNB-MAO matrisi istifadə edilməklə SnS nanohissəcikləri sintez edilmiş və ÇDKNB-MAO/SnS nanokompoziti alınmışdır;

-müxtəlif polimerlərlə funksionallaşdırılmış ÇDKNB-lər və beton əsasında nanokompozit-beton nümunələri alınmış və hər bir nümunə üçün Sıxılmada Möhkəmlik Sınağı aparılmışdır. Sınaqların nəticəsi bütün nümunələr üçün müsbət olmuş və doldurucu kimi əlavə edilmiş polimer-ÇDKNB nanoquruluşlarının betonun mexaniki xassələrini 36.5-58.3% yüksəltdiyi aşkar olunmuşdur. Heç bir kimyəvi işlənmədən keçirilməmiş ÇDKNB-lərin daxil olduğu beton nümunələrlə müqayisədə isə bu yüksəlmə 89.2-119.3% alınmışdır.

-ilkin, oksidləşmiş və MAO ilə funksionallaşdırılmış ÇDKNB-lər, eləcə də ÇDKNB-MAO/CuS, ÇDKNB-MAO/SnS və ultrasəs təsirin müxtəlif müddətlərində alınmış ÇDKNB-MAO/CdS nanokompozitlər PVS-ə əlavə olunmuş və alınmış nazik təbəqələrin elektrik xassələri işləmədən keçirilməmiş PVS nazik təbəqəsi ilə müqayisəli olaraq tədqiq

edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, əlavə olunmuş bu komponentlər polimer kompozitin elektrik xassələrini məqsədyönlü dəyişməyə imkan verir.

### **İşin praktiki əhəmiyyəti.**

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində aydın olmuşdur ki, işlənib hazırlanmış üsullar funksional polimerlərin ÇDKNB-lərlə modifikasiyasının, yəni ÇDKNB-lərin funksionallaşmasının və funksionallaşdırma nəticəsində xüsusi xassələrə malik nanoquruluşların alınmasının yeni və sadə üsulları kimi tətbiq oluna bilər.

Alınmış nanoquruluşlar CdS, CuS və SnS kimi metal-sulfid nanohissəciklərinin sintezində matris kimi istifadə oluna bilər və bu əsasda xüsusi xassələrə malik ÇDKNB-polimer/MeS tipli nanokompozitlər sintez oluna bilər.

Təklif olunan sintez üsulları tikinti sektorunda istifadə oluna biləcək beton kompozitlərinə doldurucu kimi əlavə olunan nanoquruluşların sintezində istifadə oluna bilər. Sintez olunmuş polimer-ÇDKNB birləşmələri daha möhkəm və xarici təsirlərə qarşı davamlı konstruksiya materiallarının hazırlanması üçün yararlıdır.

Sintez edilmiş nanoquruluşların elektrik xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, onlar müxtəlif keçirici kompozitlərin alınması üçün tətbiq oluna bilər.

**Tədqiqat nəticələrinin aprobasiyası.** Dissertasiya mövzusunə aid 7 elmi məqalə və 8 məruzə tezisləri çap edilmişdir. Məqalələrdən 3-ü Elsevier nəşriyyatından olan və Thomson Reuters-Web of Science bazasının Science Citation Index və Science Citation Index Expanded seriyalarına aid nüfuzlu elmi jurnallarda nəşr edilmişdir.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfrans və simpoziumlarda məruzə edilərək müzakirə edilmişdir:

International workshop-Review of the commercial exploitability of nanotechnology and photonics related research results generated at BSU and its partners (University of Szeged, Szeged, Hungary, March 21–23, 2013), International workshop-Sensor elements on base of organic-inorganic hybride materials (Baku State University, Baku, Azerbaijan, May 21-25, 2013), Gənc alimlərin 3-cü respublika innovativ ideya yarmarkası (Bakı, Azərbaycan, 16–20 Sentyabr 2013-cü il), 17<sup>th</sup> International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2014), TUYAP Fair (Istanbul, Turkey, 11-13 September 2014), 15<sup>th</sup> International Materials Symposium (IMSP'2014) (Denizli, Turkey, 15-17 October 2014), 1<sup>st</sup> International Scientific Conference of young scientists and specialists, The role of

multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (ANAS, Baku, Azerbaijan, 15-16 October, 2014), 3<sup>rd</sup> International Conference “Nanotechnologies”, Nano-2014 (Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia, 20-24 October, 2014), 3<sup>rd</sup> International Scientific Conference of Young Researchers (Qafqaz University, Baku, Azerbaijan, April 17-18, 2015).

**Dissertasiya işinin strukturu və həcmi.** Dissertasiya işi giriş, 5 fəsil, ümumiləşdirilmiş nəticələr və 193 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi 70 şəkil və 5 cədvəl daxil olmaqla kompüterdə yığılmış 175 səhifədə komplektləşdirilmişdir.

Birinci fəsildə karbon nanoborular haqqında ümumiləşdirilmiş nəzəri məlumatlar, karbon nanoboruların polimerlərlə funksionallaşdırılması və onlar əsasında nanokompozitlərin alınması sahəsində son illərdə aparılmış tədqiqat işlərinin icmalı verilmişdir.

İkinci fəsildə ÇDKNB-lərin sintezi, təmizlənməsi, müxtəlif oksidləşdirici agentlərlə oksidləşdirilməsi və müxtəlif polimerlərlə fərqli metodlarla funksionallaşdırılması verilmişdir.

Üçüncü fəsil ilkin, oksidləşmiş və polimerlə funksionallaşdırılmış karbon nanoboruların enerji dispersiyalı rentgen analizi (EDR), rentgen diffraksiyası (RD), Raman spektroskopiyası, Fureye Transformasiya İnfraqırmızı spektroskopiyaya (FTİR), Transmission elektron mikroskopiyaya (TEM), skanedicci elektron mikroskopiyaya (SEM) və termoqravimetriya (TQ) metodları ilə tədqiqindən alınmış nəticələrin təhlilinə həsr edilmişdir.

Dördüncü fəsildə polimerlərlə funksionallaşdırılmış karbon nanoboruların matris kimi istifadəsi ilə CdS, CuS və SnS tipli nanohissəciklərinin sintezi və alınmış nanokompozitlərin EDR, RD, Raman, FTİR, görünən ultrabənövşəyi spektroskopiyaya (UB-gör.), TEM, SEM və TQ metodları ilə tədqiqindən alınmış nəticələrin təhlili verilmişdir.

Beşinci fəsildə sintez edilmiş birləşmələrin tətbiq imkanlarının müəyyənəşdirilməsi ilə əlaqədar polimerlərlə funksionallaşmadan alınmış birləşmələrin doldurucu komponent kimi betonun mexaniki xassələrinə təsirinə aid tədqiqatların nəticələri, həmçinin müxtəlif nümunələrin PVS-ə əlavə olunması ilə elektrik xassələrinə təsirin nəticələri müzakirə edilmişdir.

## **İŞİN ƏSAS MƏZMUNU**

### **1. Təcrübi hissə**

ÇDKNB-lər katalitik kimyəvi buxar çökdürmə (KBC) üsulu ilə sintez edilmişdir. Prosesin həyata keçirilməsi üçün əvvəlcə  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot x \cdot 9H_2O$  və  $Co(NO_3)_2 \cdot x \cdot 6H_2O$  birləşmələrindən ultrasəs

qurğusunda Fe-Co/Al kompleks katalizatoru hazırlanmışdır. Sonra 1.0 q katalizator kvars qayıqçığa tökülərək kvars boruya daxil edilmişdir. Kvars boru isə öz növbəsində Lenton LTF 14/75/610 tipli üfüqi sobaya yerləşdirilmişdir. Bundan sonra qaz axınları təmin edilərək sobanın temperaturu 650°C-yə kimi qaldırılmış və proses 2 saat müddətində davam etdirilmişdir. Prosesdə karbon mənbəyi kimi asetilen qazı istifadə edilmişdir. Asetilenə əlavə olaraq sistemə həm də inert qaz olan azot verilmişdir. Prosesin sonunda orta diametri 10 nm, uzunluğu isə yüz mikronlara çatan ÇDKNB-lər alınmışdır.

Katalitik KBC üsulu ilə alınmış çoxdivarlı karbon nanoborular tərkibində əsasən katalizatorun izlərini, yəni az bir hissəsini çirkləndirici formasında saxlayırlar. Bu çirkləndiricilərdən təmizlənmə qatı HCl məhlulu (36%) və NaOH-ın 10M sulu məhlulunun hər birində növbəli olaraq 16 saat müddətində qaynadılmaqla həyata keçirilmişdir.

Yeni sintez edilmiş ÇDKNB-lər əsasən inertdirlər, çünki onların səthində funksional qruplar yoxdur və onları təşkil edən karbon atomları bütün valentliklərini sərf edərək möhkəm rabitələrlə öz aralarında birləşmişlər. ÇDKNB-lərə kimyəvi reaksiyalara girmə qabiliyyəti vermək üçün əvvəlcə onların defektsiz, nizamlı səth quruluşları bəzi yerlərdə dağdılmalıdır. Belə ki, oksidləşdirici agentlərin təsiri ilə səthdə defekt zonalar əmələ gəlir, yəni hibrid halların  $sp^2$ - $sp^3$  keçidi baş verir. Beləliklə səthdə funksional qruplar yaranır və aktivləşmə baş verir. Təqdim olunan işdə ÇDKNB-lər  $HNO_3$  və  $KMnO_4$  kimi iki növ oksidləşdirici agentin təsiri ilə ayrı-ayrılıqda oksidləşdirilmişdir.  $HNO_3$  ilə oksidləşmə 12 saat müddətində qaynadılma,  $KMnO_4$  ilə oksidləşmə isə 80°C temperaturda 3 saat müddətində qızdırılma ilə həyata keçirilmişdir. Son məhsul müxtəlif funksional qruplara (karboksil, hidroksil, aldehid, anhidrid və s.) malik çoxdivarlı karbon nanoboruların qarışığından ibarətdir. Qarışıqda dominantlığı -COOH qrupları təşkil edir.

Oksidləşmiş ÇDKNB-lər PVS ilə Fişer efirləşməsi metodu vasitəsilə etilenqlikol məhlulunda katalizator olaraq qatı  $H_2SO_4$  turşusu istifadə edilməklə funksionallaşdırılmışdır. Proses 90°C-də, 2 saat qarışdırılmaqla həyata keçirilmişdir. Nəticədə efir qrupları vasitəsilə ÇDKNB-lərin PVS-ə birləşməsi baş vermişdir. Prosesin yeniliyi və əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, ilk dəfə olaraq PVS makromolekulları ÇDKNB-lərə birmərhələli olaraq, Fişer efirləşməsi metodu ilə kimyəvi yolla birləşdirilmişdir. Son məhsulda PVS-in uzun makromolekulları



dispersləşmə zamanı nanoboruları ekranlaşdırmaq və bir biri ilə dolaşaraq assosiatlar əmələ gətirməsinin qarşısını almaq xassəsinə malikdir.

Oksidləşmiş ÇDKNB-lər MAH birgə polimeri ilə də funksionallaşdırılmışdır. Bunun üçün “körpü qrupu” kimi ayrı-ayrılıqda PFDA və HMDA istifadə edilmişdir.

MAN birgə polimeri ilə ÇDKNB-lərin funksionallaşdırılması termostatda və ultrasəs altında olmaqla iki müxtəlif metodla həyata keçirilmişdir. Termostatda proses 80°C temperaturda 4 saat müddətində aparılmış, digər prosesdə isə ultrasəs qurğusunun parametri 20 kHs olmuşdur.

20 kHs parametrli ultrasəs qurğusunda, 3 saat müddətində MAO birgə polimerinin oksidləşmiş ÇDKNB-lərə birləşdirilməsi ilə funksionallaşma həyata keçirilmişdir.

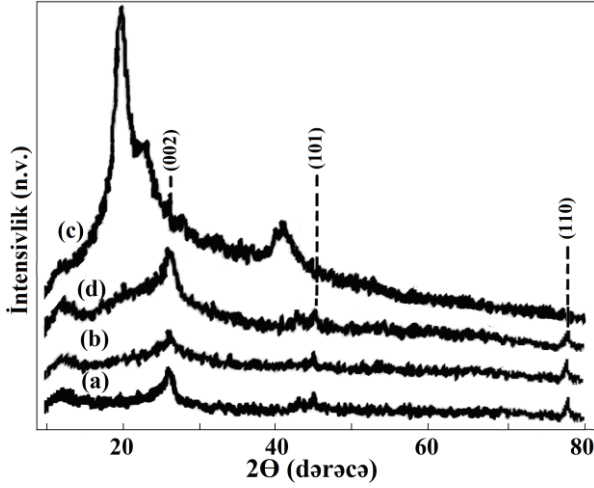
## **2. İlkin, oksidləşmiş və funksionallaşdırılmış karbon nanoboruların tədqiqi**

Sintez edilmiş son məhsullar müxtəlif instrumental tədqiqat metodları ilə tədqiq edilmişdir.

EDR spektroskopiya metodu ilə son məhsulların elementar tərkibi təyin edilmiş və məlum olmuşdur ki, tərkibin əsas hissəsini gözlənilmədiyi kimi karbon elementi təşkil edir. Bundan başqa uyğun hallarda oksigen və azot elementlərinə aid piklərə də rast gəlinir. Müşahidə olunan alüminium, dəmir, kobalt, kalium və manqan pikləri nanoboruların daxilində qalan az miqdarda katalizator kompleksi və  $\text{KMnO}_4$  oksidləşdirici agentindən qaynaqlanır.

Son məhsullar həmçinin RD metodu ilə də tədqiq edilmişdir. Bütün nümunələrdə ÇDKNB-lərin (002), (101) və (110) kristalloqrafik müstəvilərindən əksolunmalara uyğun piklər müşahidə edilmişdir. Nümunələr üçün orta koherent uzunluq ( $L_c$ ) hesablanmış və alınmış nəticələr ÇDKNB-lər üzərində kimyəvi işləmələrin müvəffəqiyyətlə başa çatması haqqında informasiya vermişdir.

Son məhsulların Raman spektrlərində ÇDKNB-lərin xarakterik D, G və  $G'$  pikləri müşahidə edilmişdir. Bu piklər ÇDKNB-lərin kimyəvi işlənməsinin bütün mərhələlərində xarakterik olaraq sürüşürlər. Məlumdur ki, xarakterik D və G piklərinin intensivlikləri nisbəti ( $I_D/I_G$ ) karbon nanoborularda  $sp^3$  defekt-sıxlığının ölçüsü kimi qəbul edilmişdir. ÇDKNB-lərin kimyəvi işlənməsinin müxtəlif mərhələlərində bu nisbət artır və ya azalır. Qiymətdə olan artma ÇDKNB-lərdə oksidləşmə nəticəsində defektlərin artmasına işarədir.



**Şəkil 1.** İlkın ÇDKNB-lərin (a), oksidləşmiş ÇDKNB-lərin (b), PVS (c) və PVS ilə funksionallaşdırılmış ÇDKNB-lərin (d) RD qrafikləri.

Son məhsulların kimyəvi strukturları FTİR spektroskopiyaya metodu ilə tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, ilkin karbon nanoboruların və eləcə də digər nanoquruluşların FTİR spektrlərində ÇDKNB-lərin strukturundan qaynaqlanan C=C rabitəsinin deformasiyası və C-C rabitəsinin vibrasiyasına uyğun piklər var. Oksidləşmədən sonra sonra spektrlərdə əlavə olaraq C=O, C-O və O-H qruplarına uyğun piklər əmələ gəlir. Sonrakı mərhələdə polimerlərin birləşdirilməsi ilə onların strukturlarına və ÇDKNB-lərlə birləşmə formalarına uyğun piklər də müşahidə olunur. Məsələn, PVS ilə calaq olunmuş ÇDKNB-lərin spektrindəki  $1022\text{ sm}^{-1}$ ,  $1091\text{ sm}^{-1}$  və  $1261\text{ sm}^{-1}$  pikləri Fişer efirləşməsi ilə əmələ gəlmiş efir qruplarının C-O fraqmentinə,  $1620\text{ sm}^{-1}$  piki isə C=O fraqmentinə uyğundur. MAH birgə polimerinin PFDA və HMDA körpü qrupları ilə ÇDKNB-lərə birləşdirildiyi nümunələrdə svitter-ion quruluşlarına və amin-amid keçidinə uyğun piklər vardır.

TEM metodu ilə tədqiqatlar göstərir ki, hamar səthə malik ÇDKNB-lərin oksidləşməsi nəticəsində onların xarici təbəqələrində defektlər yaranır və soyularaq qrafenə oxşar quruluşa keçir. Planlı formada yaradılmış defektlər növbəti mərhələlərdə istifadə edilir. Belə ki, bu defektlər sayəsində ÇDKNB-lərin kimyəvi aktivliyi artır. Mikroskopik təsvirlərdən görünür ki, polimerlə calaq olunma sayəsində ÇDKNB-lərin səthləri müxtəlif qalınlıqlarda polimer təbəqələri ilə örtülülər.

SEM metodu ilə son məhsulların analizi göstərdi ki, ilkin ÇDKNB-lərin xarici divarları hamardır. Bundan fərqli olaraq, oksidləşmiş karbon nanoboruların səthi isə defektlidir olduğundan kələ-kötür görüntü verir. Polimerlə calaq olunmuş ÇDKNB-lərin SEM təsvirlərində nanoboru səthini örtən polimer təbəqəsi aydın şəkildə görünür. Bu örtük nanoboruları ekranlaşdıraraq onların bir-birinə dolaşmasının və aqlomeratlar əmələ gətirməsinin qarşısını alır. Eyni zamanda bunun sayəsində nanoboruların hidrofilyl həlledicilərdə həll olması da asanlaşır.

TQ analizinin nəticələrində ÇDKNB-nin ümumi sistemə təsirini asanlıqla görmək mümkündür. PVS ilə funksionallaşdırılmış karbon nanoboruların TQ profili göstərir ki, ÇDKNB-lərin PVS ilə calaq olunması polimerin parçalanmasını əhəmiyyətli dərəcədə gecikdirir. PVS ilə funksionallaşdırılmış ÇDKNB-lərin kütlə itkilərindəki fərqə əsasən polimerin calaq olunmuş nanoboru tərkibindəki miqdarı və ya funksionallaşmanın dərəcəsi 28.16% kimi hesablanmışdır.

### **3. Oksidləşmiş karbon nanoboru-polimer/metal sulfid nanokompozitlərinin sintezi və tədqiqi**

Oksidləşmiş ÇDKNB-lərin ultrasəs qurğusunda MAN birgə polimeri vasitəsilə “grafting from” kovalent funksionallaşma metodu ilə funksionallaşdırılmasından alınmış polimer nanostruktur matrisində, ultrasəs qurğusunda *in situ* ÇDKNB-polimer/CdS tipli nanokompozitin sintezi və tədqiqi həyata keçirilmişdir. Proses zamanı  $\text{CdCl}_2 \times 2.5\text{H}_2\text{O}$  və tiokarbamidən CdS nanohissəcikləri sintez edilmişdir. Sintez “*in situ*” baş verir, yəni CdS nanohissəciklərinin sintezi polimer matrisin sintezi ilə eyni zamanda baş verir. Sonda ÇDKNB-MAN/CdS nanokompoziti əmələ gəlir. CdS nanohissəcikləri əsasən malein anhidridi fraqmentində olan anhidrid qrupları üzərində formalaşır. Prosesdə inisiyator kimi 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) istifadə edilmiş, ultrasəsin parametri 20 kHs olmaqla 1 saat 30 dəqiqə müddətində sintez həyata keçirilmişdir.

ÇDKNB-MAO nanostrukturunun matris kimi istifadəsi ilə  $\text{CdCl}_2 \times 2.5\text{H}_2\text{O}$  və tiokarbamidən ultrasəs qurğusunda CdS nanohissəciklərinin sintezi və alınmış nanokompozitin tədqiqi həyata keçirilmişdir. CdS nanohissəcikləri 23 kHs tezlikdə, ayrı-ayrılıqda 2 saat, 4 saat və 6 saat müddətlərində ultrasəs qurğusunda işlənmə ilə sintez edilmiş və müqayisəli təhlil edilmişdir.

ÇDKNB-MAO matrisində ayrı-ayrılıqda CuS və SnS nanohissəcikləri alınmışdır. Bunun üçün  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \times$

$2\text{H}_2\text{O}$  və tiokarbamid istifadə edilmişdir. Proses 23 kHs tezlikli ultrasəs altında 2 saat müddətində həyata keçirilmişdir.

Alınmış nanokompozitlər EDR, RD, Raman, FTİR, UB-gör spektroskopiya, TEM, SEM və TQ metodları ilə tədqiq edilmişdir.

EDR spektrlərində karbon oksigen, alüminium, dəmir, kobalt, kalium və manqan pikləri ilə yanaşı metal sulfidlərin Cd, Cu, Sn və S elementlərinə uyğun piklər də müşahidə edilir. Nəticələrdən Cu:S=1:1.05 atom nisbəti müşahidə edilir. Bu isə CuS stexiometrik formaya uyğundur.

Bütün nümunələrin RD qrafiklərində ÇDKNB-lərin (002), (101) və (110) kristalloqrafik müstəvilərindən əksolunmalara uyğun piklər müşahidə edilmişdir. Bununla yanaşı metal sulfid nanohissəciklərinə uyğun piklər də müşahidə edilmişdir. Beləliklə, ÇDKNB-MAN/CdS, ÇDKNB-MAO/CdS (2 saat), ÇDKNB-MAO/CdS (4 saat), ÇDKNB-MAO/CdS (6 saat), ÇDKNB-MAO/CuS və ÇDKNB-MAO/SnS nanokompozitlərindəki nanohissəciklərin Şerrer düsturu ilə hesablanmış orta ölçüləri uyğun olaraq 6.2 nm, 7.9 nm, 4.2 nm, 3.9 nm, 3.18 nm və 8.7 nm olmuşdur.

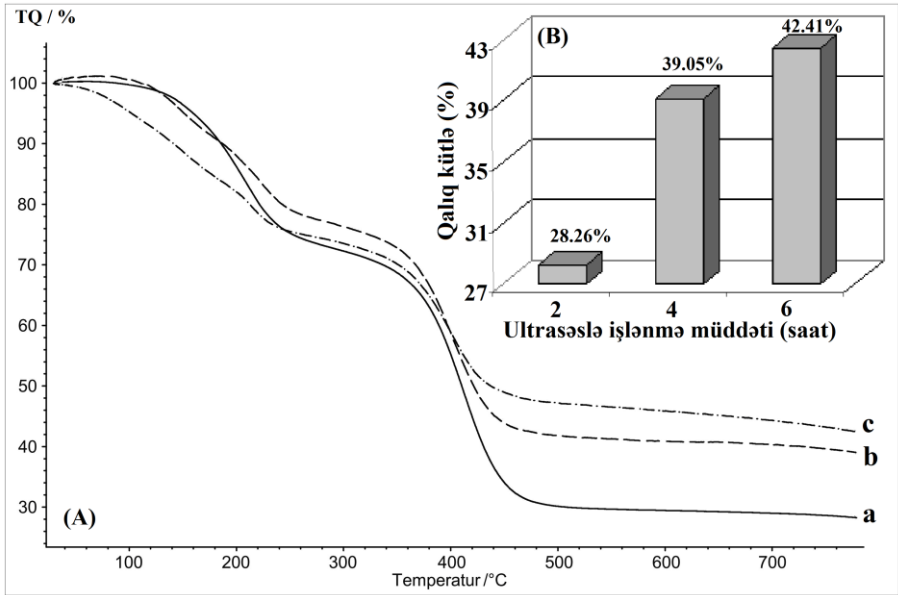
Raman spektrlərinə metal sulfidlərin təsiri özünü uyğun piklərin əmələ gəlməsi, xarakterik D, G və G` piklərinin sürüşməsi və  $I_D/I_G$  qiymətində fərqlərin yaranması şəklində göstərir.

FTİR spektrlərində ÇDKNB-lərə, onların funksional qruplarına və polimerlərə uyğun piklərlə yanaşı Cd-S, Cu-S, və Sn-S rabitələrin deformasiya rəqsi hərəkətinə uyğun piklər də müşahidə edilir.

Nümunələrin UB-gör. spektrlərindən Tauc və Kubelka-Munk yanaşmaları tətbiq olunmaqla hesablanan qadağan olunmuş zona eni ÇDKNB-MAN/CdS, ÇDKNB-MAO/CdS (2 saat), ÇDKNB-MAO/CdS (4 saat), ÇDKNB-MAO/CdS (6 saat), ÇDKNB-MAO/CuS və ÇDKNB-MAO/SnS nanokompozitləri üçün uyğun olaraq 3.8 eV, 3.94 eV, 4.1 eV, 4.35 eV, 2.28 eV, 1.9 eV, nanohissəciklərin ölçüləri isə uyğun olaraq 6.5 nm, 6.2 nm, 5.9 nm, 5.5 nm, 6.7 nm və 9 nm olmuşdur. Göründüyü kimi, kvant ölçülü effektlər müşahidə olunur ki, bu da sistemdə nanoölçülü hissəciklərin alınması ilə bağlıdır. Beləliklə, sintez edilmiş nanokompozitlər optoelektronik qurğuların, fotoqalvanik qurğuların şüa-tədarük hissələrinin, ultrabənövşəyi şüalara qarşı optiki izolyatorların istehsalında tətbiq edilə bilərlər.

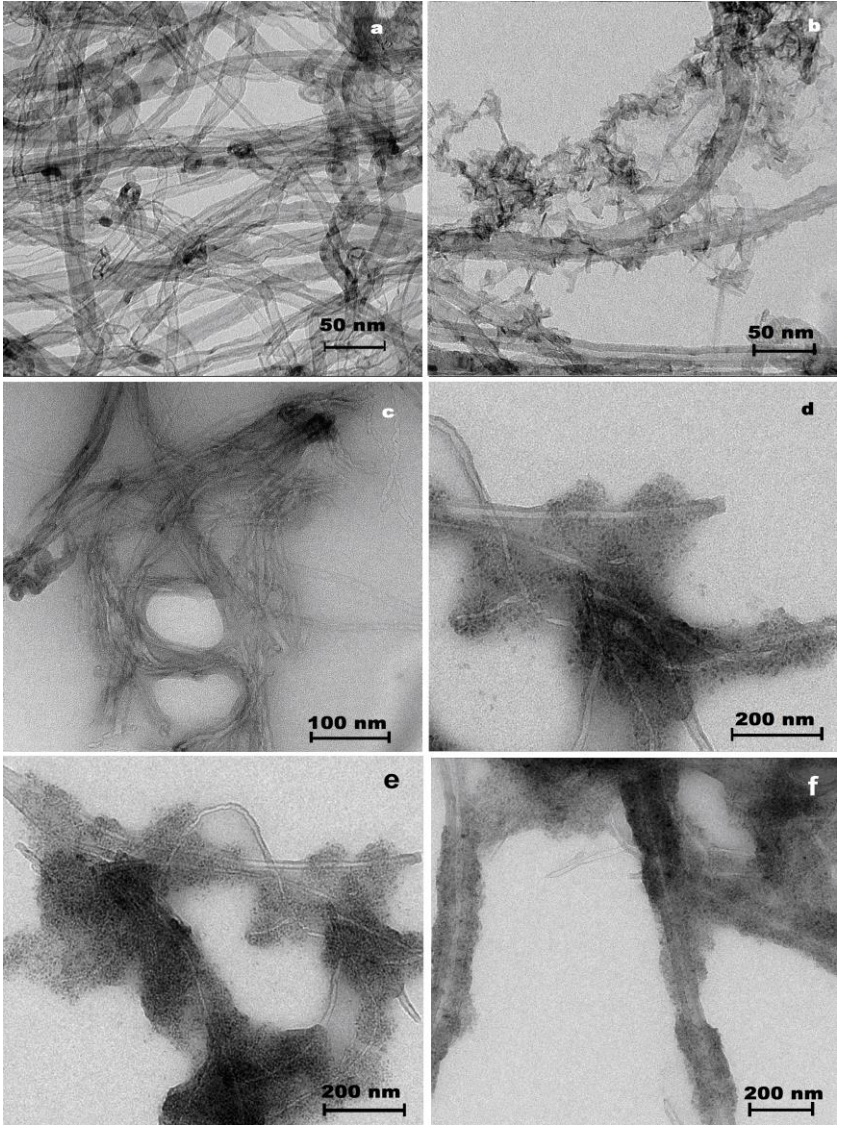
ÇDKNB-MAO/CdS (2 saat), ÇDKNB-MAO/CdS (4 saat) və ÇDKNB-MAO/CdS (6 saat) nanokompozitlərinin TQ ayrılması və bütün bu hallar üçün qalıq kütlənin ultrasəslə işlənmə müddətindən asılılıq qrafiki göstərir ki, ultrasəslə işlənmənin müddəti artdıqca qalıq kütlənin miqdarı da uyğun olaraq artır. Bu onunla əlaqədardır ki, ultrasəslə işlənmənin müddəti

artdıqca matris daxilində CdS nanohissəciklərinin miqdarı artır. Belə ki, müddətin uzanması ilə zərrəciklərin ölçüləri kiçildiyi üçün matrisdə digər nanozərrəciklərin yaranması üçün sterik çətinlik aradan qalxır və daha kiçik ölçülü, nisbətən daha çox nanohissəciklər sintez olunur.



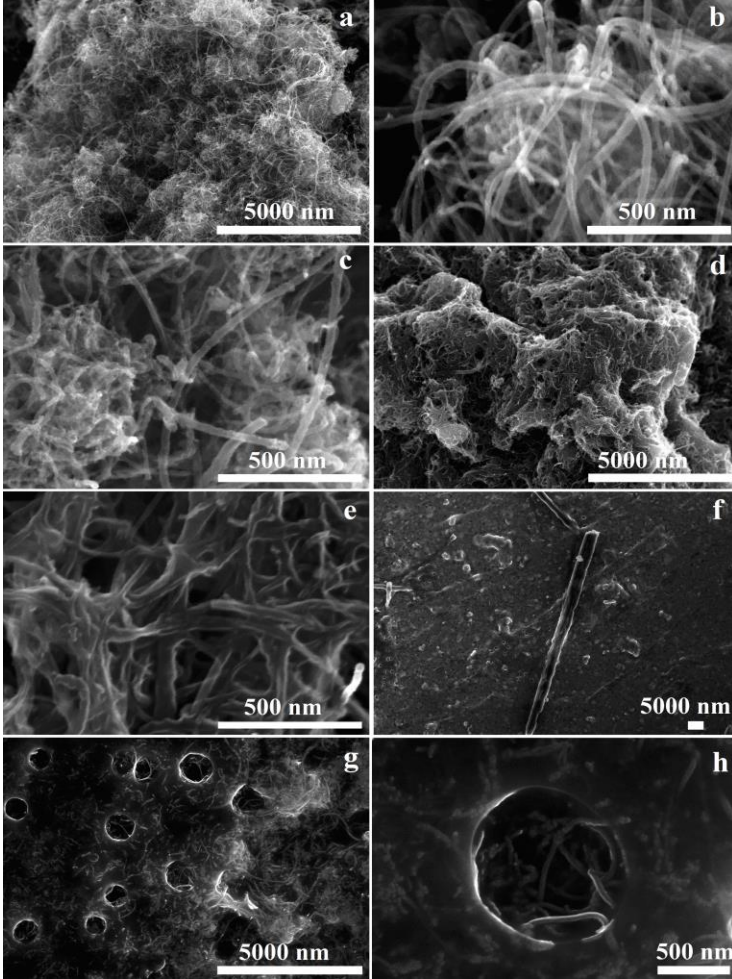
**Şəkil 2.** ÇDKNB-MAO/CdS(2 saat) nanokompozitinin (a), ÇDKNB-MAO/CdS(4 saat) nanokompozitinin (b) və ÇDKNB-MAO/CdS(6 saat) nanokompozitinin (c) TQ ayrılırları (A) və bütün bu hallar üçün qalıq kütlənin ultrasəsle işlənmə müddətindən asılılıq diaqramı (B).

TEM təsvirlərində bütün nümunələr üçün ÇDKNB-lərin xarici divarını örtən polimer təbəqəsi daxilində bərabər paylanmış və ölçü baxımından bir-birinə çox oxşar olan metal sulfid nanohissəcikləri aydın şəkildə müşahidə olunur. Bərabər paylanma sübut edir ki, metal sulfid nanohissəcikləri əsasən polimerin funksional qrupları səthində formalaşır və karbon nanoboruların funksional qrupları isə bu prosesdə çox cüzi rol oynayır. Təsvirlərdən görünür ki, ÇDKNB-MAN/CdS, ÇDKNB-MAO/CdS (2 saat), ÇDKNB-MAO/CdS (4 saat), ÇDKNB-MAO/CdS (6 saat), ÇDKNB-MAO/CuS və ÇDKNB-MAO/SnS nanokompozitlərindəki nanohissəciklərin orta diametrləri uyğun olaraq  $7.3 \pm 0.6$  nm,  $8.17 \pm 0.3$  nm,  $4.93 \pm 0.4$  nm,  $4.17 \pm 0.3$  nm,  $3.2 \pm 0.2$  nm və  $9.4 \pm 0.8$  nm-dir.



**Şəkil 3.** İlkin ÇDKNB-lərin (a), oksidləşmiş ÇDKNB-lərin (b), MAO ilə funksionallaşdırılmış ÇDKNB-lərin (c), ÇDKNB-MAO/CdS(2 saat) nanokompozitinin (d), ÇDKNB-MAO/CdS(4 saat) nanokompozitinin (e) və ÇDKNB-MAO/CdS(6 saat) nanokompozitinin (f) TEM təsvirləri.

SEM təsvirlərindən ilkin ÇDKNB-lərin hamar, oksidləşmiş ÇDKNB-lərin isə kələ-kötür səthləri müşahidə edilir. Səthi örtən polimer təbəqələr də aydın görünür. Bu örtük nanoboruları ekranlaşdıraraq onların bir-birinə dolaşmasının və aqlomeratlar əmələ gətirməsinin qarşısını alır. ÇDKNB-MAO/CuS nanokompozitinin mikrostrukturunu ultrasəs təsiri ilə əmələ gəlmiş qabarcıqlı quruluşa malikdir. Bundan başqa məlum olur ki, ÇDKNB-lər polimer matrisdə bircins olaraq paylanmışdır.



**Şəkil 4.** İlkin ÇDKNB-lərin (a,b), oksidləşmiş ÇDKNB-lərin (c), MAO ilə funksionallaşdırılmış ÇDKNB-lərin (d,e) və ÇDKNB-MAO/CuS nanokompozitinin (f,g,h) SEM təsvirləri.

## 4. Sintez olunmuş nanoquruluşların praktiki istifadə imkanlarının öyrənilməsi

### 4.1. Mexaniki sınaq metodları ilə aparılmış tədqiqatlar

Funksional polimerlər və karbon nanoborular əsasında alınmış nanoquruluşlar müxtəlif konstruksiya materiallarına möhkəmləndirici əlavə kimi istifadə oluna bilər. Sintez edilmiş müxtəlif nanokompozitlərin betona əlavə olunmaqla mexaniki xassələrinin tədqiqi bu nəticəyə gəlməyə əsas verir. Bunun üçün müxtəlif nanokompozitlərin əlavə olunması ilə alınmış beton nümunələr mexaniki xassələrin tədqiqi metodlarından olan Sıxılmada Möhkəmlilik Sınağı (Compressive Strength) ilə yoxlanılmışdır. Bu məqsədlə Zwick/Roell RKM 250 Static Compression Tester mexaniki sınaq qurğusu istifadə edilmişdir. Tədqiqat Macarıstanın Szeged Universitetində həyata keçirilmişdir.

Əvvəlcə beton hazırlamaq üçün lazım olan qum, ölçüsü 800 mkm olan ələklərdən keçirilərək dənəcik ölçüsü 800 mkm-dən aşağı olan qum dənələri seçilərək çeşidlənmişdir. Sonra isə bu çeşidlənmiş qum sement ilə uyğun olaraq 3:1 nisbətində qarışdırılmışdır.

3:1 nisbətində qum və sementdən ibarət beton qarışığı 240 q-lıq hissələrə bölünərək 0.01 kütlə %-i miqdarında oksidləmiş ÇDKNB və polimer əsasında alınmış müxtəlif nanokompozitlərlə ehmallıca qarışdırılmaqla hər bir nanokompozit üçün beton-nanokompozit qarışığı hazırlanmışdır. Hazırlanmış hər bir nümunə qarışıq porsiyası 50 ml su ilə qarışdırılmaqla xüsusi qəlib hücrələrinə əlavə edilmişdir. Bunun üçün poladdan olan qəlib əvvəlcə yağlanmış, sonra isə beton-nanokompozit qarışıqları ilə doldurulmuşdur.

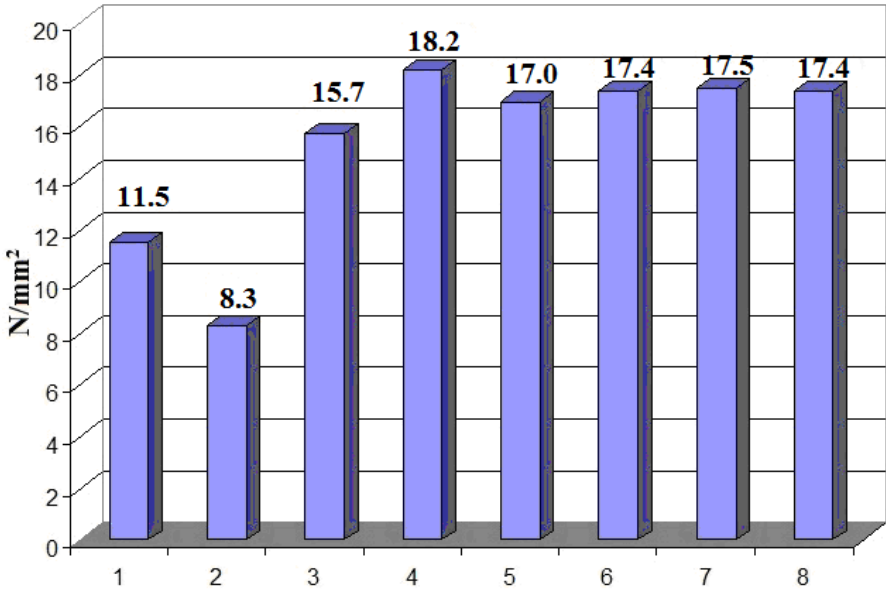
3 gün müddətində normal atmosfer şəraitində, qəlibdə quruyan beton-nanokompozit qarışığı, 3-cü günün sonunda qəlibdən ayrılaraq metodun standart prosedurları üzrə zəif qələvi xüsusiyyətli suya daxil edilmiş və 7 gün suda gözlədilmişdir. 7 gün tamamlandıqdan sonra kublar quruducu şkafda, 80°C temperaturda, 1 gün müddətində qurudulmuşdur.

Beton-nanokompozit kubları ilə yanaşı həm də müqayisə üçün “sıfır” beton kubları, yəni nanokompozitdən başqa bütün komponentləri saxlayan müqayisə nümunələri hazırlanmışdır. Kubların tillərinin uzunluğu 3 cm və beləliklə həcmi 27 cm<sup>3</sup> olmuşdur.

Mexaniki sınaq metodlarının xətalərini aradan qaldırmaq üçün hər bir nümunəyə 4 kub hazırlanmışdır. Kubların səthində təzyiqin bərabər paylanması üçün onların səthi CaO ilə tozlandırılmışdır. Bundan sonra isə qurğuya yerləşdirilmişdir. Aparılmış mexaniki sınaqlar 20 N ilkin yüklənmə yükü, 0.1 MPa/s ilkin yüklənmə sürəti və 0.5 MPa/s ümumi



sınaq sürəti ilə müşaiyət olunmuşdur.



**Şəkil 5.** Polimer-ÇDKNB nümunələrinin betona əlavə olunması ilə alınmış kompozitlərin sıxılıma sərtlilik sınağı ilə tədqiqindən alınan nəticələrin qrafik təsviri:

B<sub>0</sub> (1), i-ÇDKNB/B<sub>0</sub> (2), PVS-ÇDKNB/B<sub>0</sub> (3), MAH-PFDA-ÇDKNB/B<sub>0</sub> (4), MAH-HMDA-ÇDKNB/B<sub>0</sub> (5), MAN-ÇDKNB/B<sub>0</sub> (6), MAN-ÇDKNB(us)/B<sub>0</sub> (7) və MAO-ÇDKNB(us)/B<sub>0</sub> (8).

#### **4.2. Sintez edilmiş nanoquruluşların elektrik keçiriciliyi istiqamətində aparılmış tədqiqatlar**

Nümunələrin elektrik xassələri Belarusiya istehsalı olan “измеритель имметанса МНППИ Е7-20” cihazında, dəyişən sahədə, 200 Hs - 1 MHz tezlik diapazonunda öyrənilmişdir. Ölçmələri aparmaq üçün nümunələrin hazırlanması ÇDKNB əsaslı nanoquruluşların PVS-in sulu məhlulu ilə mexaniki yolla qarışdırılması və otaq temperaturunda nazik təbəqələrin alınması ilə həyata keçirilmişdir. Elektrofiziki ölçmələrin aparılması üçün nümunələr iki metal elektrod arasına yerləşdirilmiş və “sandwich” struktur yaradılmışdır. Elektrodlarla tam təmas yaratmaq üçün nümunələrin nazik təbəqələrinin hər iki səthinə mis kontaktlar yapışdırılmışdır. Nümunələrin müxtəlif tezliklərdə elektrik tutumları və

müqavimətləri ölçülmüşdür. Bu ölçmələrə əsasən nanokompozit təbəqələrin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələri hesablanmışdır.

Kimyəvi işlənmədən keçirilməmiş, xam ÇDKNB-lərin 0.1 mq (ÇDKNB-1), 0.2 mq (ÇDKNB-2) və 0.4 mq (ÇDKNB-3) miqdarlarına uyğun müxtəlif təbəqələri hazırlanaraq tədqiq edilmiş və qatqısız PVS təbəqəsi üçün alınmış nəticələrlə müqayisə edilmişdir. Nəticələrdən aydın olur ki, PVS-ə ÇDKNB-lərin əlavə olunması onun keçiriciliyini artırır. ÇDKNB-lərin PVS daxilində qatılığının artması ilə keçiriciliyin uyğun olaraq artması müşahidə olunur. Belə ki, ÇDKNB-lərin PVS-ə əlavə olunması və eləcə də əlavə olunan ÇDKNB-lərin polimer daxilində miqdarının artması ilə nanokompozitin elektrik müqaviməti azalır. Bunun səbəbi PVS daxilində dispersləşən ÇDKNB-lərin divarlarında olan qoşulmuş ikiqat rabitələrin elektrik sahəsində elektronların nizamlı axınına təmin etməsidir.

PVS və ona ÇDKNB-MAO (N1), ÇDKNB-MAO/CdS(2 saat) (N2), ÇDKNB-MAO/CdS(4 saat) (N3), ÇDKNB-MAO/CdS(6 saat) (N4), ÇDKNB-MAO/CuS (N5) və ÇDKNB-MAO/SnS (N6) birləşmələrinin əlavə olunması ilə alınmış nanokompozitlərin elektrik xassələri müqayisəli tədqiq edilmişdir. PVS-in müqaviməti yüksək olduğundan elektrik keçiriciliyi aşağıdır. Nəticələrdən görünür ki, ilkin ÇDKNB-lərin əlavə olunması ilə sistemin elektrik keçiriciliyi artır. Bu, əvvəl də qeyd edildiyi kimi, polimer daxilində dispersləşən ÇDKNB-lərin divarlarındakı qoşulmuş ikiqat rabitələrin elektrik sahəsində elektronların nizamlı axınına təmin etməsi ilə əlaqədardır. Gözlənilməli kimi, ÇDKNB-MAO/CdS nanokompozitinin əlavə olunması ilə elektrik keçiriciliyi nisbətən daha yüksək qiymət alır. Ultrasəs ilə işlənmənin müddəti artdıqca CdS nanohissəciklərinin ölçüləri kiçildiyindən elektrik keçiriciliyi nisbətən azalmağa başlayır. Belə ki, nanohissəciklərin ölçüləri kiçildikcə qadağan olunmuş zonanın eni artmağa başlayır ki, bu da elektrik keçiriciliyinin azalmasında özünü göstərir. ÇDKNB-MAO/CuS nanokompozitinin əlavə olunduğu PVS nazik təbəqəsinin elektrik keçiriciliyi isə ÇDKNB-MAO/CdS nanokompozitli nümunələrlə müqayisədə daha yüksəkdir. Qadağan olunmuş zonaların müqayisəsi də göstərir ki, CuS nanohissəcikləri üçün bu kəmiyyət CdS nanohissəcikləri üçün olandan daha aşağıdır. Göründüyü kimi, kompozitlərin elektrik xassələrinə nəinki ÇDKNB-lərin, həmçinin metal-sulfid nanohissəciklərinin də təsiri var.

Bütün tədqiq olunan nümunələrdə tezliyin artması ilə elektrik tutumu və müqavimətin azalması müşahidə olunur. Yəni, keçiricilik

tezliyin artması ilə artır. Belə ki, polyarlığa malik molekullar aşağı tezliklərdə elektrik sahəsi istiqamətinin dəyişmələri ilə əlaqədar polyar dönmə hərəkətləri edir. Tezliyin artması ilə bu dönmələr natamam xarakter alır. Yəni, böyük ölçüyə malik molekullarda polyar dönmələrin sürəti aşağı olduğundan elektrik sahəsi istiqamətinin dəyişmə tezliyi yüksək olduqda molekullar tam dönmələri icra edə bilmirlər.

Sintez edilmiş nanoquruluşlar elektrik keçiriciliyi olmayan polimerlərə əlavə edildikdə alınan materiallara keçiricilik xassəsi verdiyindən müxtəlif keçirici polimer kompozitlərin hazırlanmasında yararlıdırlar.

**Qatqsız PVS və N1, N2, N3, N4, N5 və N6 nanokompozitlərinin elektrik müqavimətinin tezlikdən asılılığı.**

Tezlik, Hs	Elektrik müqaviməti - R, MΩ						
	PVS	N1	N2	N3	N4	N5	N6
120	147,3		70,12	90,04	110,10	36,01	76,00
200	102,2		37,09	57,11	80,14	31,12	70,03
500	45,04	30,00	24,21	31,06	39,04	22,07	29,13
1000	24,12	18,04	17,08	20,02	22,01	15,04	18,09
2000	13,03	10,10	11,13	11,54	12,06	10,01	10,01
5000	6,32	5,60	5,50	5,21	6,01	5,02	7,02
10000	3,61	3,41	3,01	3,10	3,21	2,91	2,01
20000	2,01	2,03	1,01	1,61	1,83	1,63	0,81
50000	0,93	0,96	0,83	0,85	0,85	0,73	0,46
100000	0,60	0,68	0,46	0,51	0,52	0,45	0,19
200000	0,25	0,27	0,19	0,19	0,20	0,19	0,12
500000	0,14	0,14	0,09	0,11	0,15	0,11	0,10
550000	0,13	0,14	0,09	0,10	0,14	0,10	0,09
600000	0,13	0,14	0,09	0,10	0,11	0,09	0,09
650000	0,12	0,23	0,08	0,09	0,10	0,09	0,09
700000	0,11	0,12	0,08	0,08	0,10	0,08	0,08
750000	0,11	0,11	0,07	0,08	0,10	0,07	0,08
800000	0,10	0,10	0,06	0,07	0,08	0,07	0,08
850000	0,09	0,09	0,06	0,06	0,07	0,06	0,07
900000	0,08	0,07	0,05	0,06	0,07	0,05	0,06
950000	0,07	0,07	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06
1000000	0,06	0,07	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05

## NƏTİCƏLƏR

1. Katalitik KBC metodu ilə ÇDKNB-lər sintez edilmiş, təmizlənmiş və müxtəlif oksidləşdirici agentlərin ( $\text{KMnO}_4$  və  $\text{HNO}_3$ ) təsiri ilə ayrı-ayrılıqda oksidləşdirilmişdir. Biri sənaye polimeri (PVS), digəri isə laboratoriyada sintez edilən birgə polimerlər (MAH, MAN, MAO) olmaqla iki tip funksional polimerlərdən istifadə edilməklə ÇDKNB-lər “grafting to” və “grafting from” kovalent funksionallaşma metodları ilə funksionallaşdırılmışdır. Funksionallaşma həm birbaşa, həm də körpü qrupları (PFDA və HMDA) vasitəsilə həyata keçirilmişdir. “Grafting from” yanaşması ilə funksionallaşma həm monomerlər iştirakında “in situ” radikal polimerləşmə, həm də hazır birgə polimer iştirakında calaq olunma üzrə aparılmışdır. Polimerlərlə funksionallaşdırılmış ÇDKNB matrisində üç tip metal sulfid nanohissəcikləri (CdS, CuS və SnS) sintez edilmişdir. CdS nanohissəciklərinin sintezində iki fərqli matris və şəraitdən istifadə edilmişdir. ÇDKNB-MAO matrisində CdS nanohissəcikləri sintezi ultrasəs ilə işlənmənin üç müxtəlif müddətində aparılmışdır.
2. Mikroskopik metodların köməyi ilə sübut edilmişdir ki,  $\text{KMnO}_4$  və  $\text{HNO}_3$  oksidləşdirici agentləri ÇDKNB-lərin divarlarında defektlər vardır və bu zaman xarici divar təbəqələri soyularaq qrafen tipli quruluşlara keçir.
3. İlk dəfə olaraq Fişer efirləşməsi metodu vasitəsilə, birmərhələli funksionallaşma ilə nanoboruların səthində 28.16%-lik funksionallaşma əldə edilmiş və ÇDKNB-lərin səthi  $10.2 \pm 2.7$  nm orta qalınlığa malik polimer təbəqəsi ilə örtülmüşdür ki, bu da ÇDKNB-ləri ekranlaşdıraraq onların bir-birinə dolaşmasının və aqlomeratlar əmələ gətirməsinin qarşısını alır və beləliklə nanoboruların hidrofil həlledicilərdə həll olmasını asanlaşdırır.
4. İlk dəfə ÇDKNB-PFDA-MAH və ÇDKNB-HMDA-MAH birləşmələri sintez olunmuşdur və müəyyən olunmuşdur ki, oksidləşmiş ÇDKNB-lər əvvəlcə “körpü” kimi istifadə edilən diammin molekulunun bir amin qrupu ilə birləşərək svitterion əmələ gətirmiş və aralıq məhsul növbəti mərhələdə MAH-dakı malein anhidridi həlqəsini açaraq ona birləşmişdir.
5. Ultrasəs təsiri ilə tərkibində eyni ölçülü CdS nanohissəciklərinin bircins paylandığı ÇDKNB-MAN/CdS nanokompoziti alınmış və müəyyən edilmişdir ki, nanokompozitdə CdS nanohissəciklərinin qadağan olunmuş zonasının eni (3.8 eV) həcmi kristallara nəzərən (2.42 eV) qısa dalğalar tərəfə sürüşür. Bu isə kvant-ölçülü effektlərlə bağlıdır. Kompozit daxilində CdS nanohissəcikləri əsasən polimerin malein anhidridi fraqmentindəki funksional qrupların oksigen atomları ilə koordinasiya əlaqəsi əmələ gətirir.

6. Ultrasəs təsiri ilə tərkibində eyni ölçülü nanohissəciklərin bircins paylandığı ÇDKNB-MAO/CdS ÇDKNB-MAO/CuS və ÇDKNB-MAO/SnS nanokompozitləri sintez olunmuş və müəyyən olunmuşdur ki, bu nanokompozitlərdə CdS (3.94 eV, 4.10 eV və 4.35 eV), CuS (2.28 eV) və SnS (1.9 eV) nanohissəciklərinin qadağan olunmuş zonalarının eni, həcmi kristallara nəzərən (uyğun olaraq 2.42 eV, 2.0 eV və 1.1 eV) qısa dalğalar tərəfə sürüşür. Bu cür sürüşmə nanoölçülü hissəciklərdə kvant ölçülü effektlərlə bağlıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, ultrasəsin təsir müddəti artdıqca nanokompozitlərdə nanoboruların defektliyi artır və CdS nanohissəciklərinin orta ölçüləri uyğun olaraq 7.9 nm-3.9 nm istiqamətində kiçilir.

7. Müxtəlif polimerlərlə funksionallaşdırılmış ÇDKNB-lər və beton əsasında alınmış nanokompozit beton nümunələrinin Sıxılmada Möhkəmlilik Sınağı göstərmişdir ki, doldurucu kimi əlavə edilmiş polimer-ÇDKNB nanoquruluşlarının betonun mexaniki xassələrini 36.5-58.3% yüksəldir. Kimyəvi işlənmədən keçirilməmiş ÇDKNB-lərin daxil olduğu beton nümunələrlə müqayisədə isə bu yüksəlmə 89.2-119.3% tərtibindədir.

8. İlkin, oksidləmiş və MAO ilə funksionallaşdırılmış ÇDKNB-lərin, eləcə də ÇDKNB-MAO/CuS, ÇDKNB-MAO/SnS və ultrasəslə təsirin müxtəlif müddətlərində alınmış ÇDKNB-MAO/CdS nanokompozitlərinin PVS-ə əlavə olunması ilə alınmış nazik təbəqələrin elektrik xassələri işləmədən keçirilməmiş PVS nazik təbəqəsinin uyğun xassələri ilə müqayisəli təhlil edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, əlavə olunmuş bu komponentlər polimer kompozitin elektrik xassələrinin məqsədyönlü dəyişdirilməsinə imkan verir.

### **Dissertasiyanın mövzusunə aid aşağıdakı işlər dərc olunmuşdur**

1. Malikov E.Y., Muradov M.B., Akperov O.H., Eyvazova G.M., Puskás R., Madarász D., Nagy L., Kukovecz Á., Kónya Z. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol based multiwalled carbon nanotube nanocomposites // Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures, 2014, v.61, pp.129-134

2. Malikov E.Y., Altay M.C., Muradov M.B., Akperov O.H., Eyvazova G.M., Puskás R., Madarász D., Kukovecz Á., Kónya Z. Synthesis and characterization of CdS nanoparticle based multiwall carbon nanotube-maleic anhydride-1-octene nanocomposites // Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures, 2015, v.69, pp.212-218

3. Cumbul Altay M., Malikov E.Y., Eyvazova G.M., Muradov M.B., Akperov O.H., Puskás R., Madarász D., Kónya Z., Kukovecz Á. Facile synthesis of CuS nanoparticles deposited on polymer nanocomposite foam

and their effects on microstructural and optical properties // European Polymer Journal, 2015, v.68, pp.47-56

4. Malikov E.Y., Akperov O.H., Muradov M.B., Eyvazova G.M., Maharramov A.M., Kukovecz Á., Kónya Z. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes using different oxidation agents like nitric acid and potassium permanganate // News of Baku University, 2014, v.4, pp.49-59

5. Malikov E.Y., Akperov O.H., Muradov M.B., Eyvazova G.M. A Review on the functionalization routes of carbon nanotubes // Journal of Qafqaz University, 2014, v.2, No 1, pp.10-23

6. Malikov E.Y., Akperov O.H., Muradov M.B., Eyvazova G.M., Akperov E.O. Synthesis and characterization of multiwall carbon nanotube - *p*-phenylenediamine - maleic anhydride - 1-heptene nanocomposite // Journal of Qafqaz University, 2015, v.3, No 2, pp.112-119

7. Malikov E.Y., Akperov O.H., Muradov M.B., Eyvazova G.M. Synthesis and characterization of multiwall carbon nanotube - hexamethylenediamine - maleic anhydride - 1-heptene nanocomposite // Azerbaijan Journal of Physics, 2015, v.21, No 3, pp.51-56

8. Malikov E.Y. Nanocomposites on the basis of functional polymers and carbon nanotubes / International workshop: Review of the commercial exploitability of nanotechnology and photonics related research results generated at BSU and its partners. University of Szeged, Szeged, Hungary, March, 2013, p.2

9. Malikov E.Y., Akperov O.H., Muradov M.B., Eyvazova G.M., Kukovecz Á., Kónya Z., Puskas R. Synthesis of the covalently grafted Functional polymer/MWCNT nanocomposites / International workshop: Sensor elements on base of organic-inorganic hybride materials. May, 2013, Baku State University, Baku, Azerbaijan, p.4

10. Elvin Məlikov, Oqtay Əkbərov, Mustafa Muradov, Ákos Kukovecz. Çoxdivarlı karbon nanoboruları və funksional polimerlər əsasında qabaqcıl nanokompozitlərin alınması / Gənc alimlərin 3-cü respublika innovativ ideya yarmarkasının materialları, Sentyabr, 2013-cü il, Bakı, Azərbaycan, s.36

11. Melek Cumbul Altay, Elvin Y. Malikov, Goncha M. Eyvazova, Mustafa B. Muradov, Oktay H. Akperov, Robert Puskás, Dániel Madarász, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz. Characterization of multi walled carbon nanotube (mwcnt)-maleic anhydride–octene1/copper sulphide nanocomposite with instrumental methods / 17<sup>th</sup> International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2014), TUYAP Fair, Istanbul, Turkey, September 2014, p.442-449

12. Melek Cumbul Altay, Elvin Y. Malikov, Goncha M. Eyvazova, Mustafa B. Muradov, Oktay H. Akperov, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz. Characterization of deposited CdS nanoparticles on polymer nanocomposite with instrumental methods / 15<sup>th</sup> International Materials Symposium (IMSP'2014), Denizli, Turkey, October 2014, p.301-308
13. Malikov E.Y., Altay M.C., Akperov O.H., Muradov M.B., Eyvazova G.M. Synthesis and characterization of copper sulfide nanoparticle based multiwall carbon nanotube-Maleic Anhydride-1-Octene nanocomposites / 1<sup>st</sup> International Scientific Conference of young scientists and specialists. The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences, ANAS, Baku, Azerbaijan, October, 2014, p.353-355
14. Malikov E.Y., Altay M.C., Akperov O.H., Muradov M.B. Eyvazova G.M., The multiwalled carbon nanotube- maleic anhydride-octene-1 nanocomposite as the matrix for CdS nanoparticle synthesis / 3<sup>rd</sup> International Conference “Nanotechnologies”, Nano-2014, Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia, October, 2014, p.80
15. Malikov E., Akperov O., Muradov M., Eyvazova G. Synthesis of multiwall carbon nanotube-hexamethylenediamine-maleic anhydride-1-heptene nanocomposite / 3<sup>rd</sup> International Scientific Conference of Young Researchers. Qafqaz University, Baku, Azerbaijan. April, 2015, p.172-173

**Функционализация углеродных нанотрубок с сополимерами  
малеинового ангидрида и поливиниловым спиртом и  
исследование полученных наноструктур**

**РЕЗЮМЕ**

Наноструктуры были синтезированы функционализацией многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) с различными функциональными полимерами и исследованы с использованием современных методов анализа. Вначале, методом химического осаждения из газовой фазы были синтезированы МСУНТ, потом были очищены и отдельно окислены двумя различными окислителями ( $\text{KMnO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ). МСУНТ были ковалентно функционализированы с использованием двух типов функциональных полимеров, таких как промышленный ПВС и сополимеры малеинового ангидрида. Функционализацию проводили прямым методом и методом мостовых групп. В матрицах МСУНТ, функционализированных полимерами были синтезированы три типа металлсульфидных наночастиц ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$  и  $\text{SnS}$ ). Для синтеза наночастиц  $\text{CdS}$  в качестве матрицы были использованы сополимеры малеинового ангидрида с ноненом-1 и октеном-1. Для получения образцов были применены различные времена обработки ультразвуком.

Синтезированные конечные продукты были характеризованы методами ЭДР, ДРЛ, Рамановской спектроскопии, ИК, УФ и видимой спектроскопии, ПЭМ, СЭМ и ТГ. Было выявлено, что функционализация была достигнута во всех образцах и боковые стенки МСУНТ были покрыты полимерными слоями. Эти слои, в свою очередь, могут экранировать и защищать нанотрубки от запутывания во время дисперсии. Наночастицы в образцах металлсульфидов равномерно распределены по всему полимеру.

Испытания прочности на сжатие бетон-нанокompозитных образцов, полученных из бетона и МСУНТ функционализированных с различными полимерами показали, что наноструктуры полимер-МСУНТ в качестве добавки улучшают механические свойства бетона, на 36.5-58.3%. Это увеличение составляет около 89.2-119.3% по сравнению с образцами бетона, которые включают химически необработанные-МСУНТ.



**Elvin Yashar Malikov**

**Functionalization of carbon nanotubes with maleic anhydride copolymers and poly(vinyl alcohol) and investigation of the obtained nanostructures**

**ABSTRACT**

Nanostructures were synthesized by functionalization of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) with various functional polymers and investigated using modern analysis techniques. First, the MWCNTs were synthesized with Chemical Vapor Deposition method, purified and oxidized separately with different oxidizing agents ( $\text{KMnO}_4$  and  $\text{HNO}_3$ ). The MWCNTs were covalently functionalized using two types of functional polymers like industrial PVA and copolymers of maleic anhydride. Functionalization was carried out with direct method and bridge groups. Three types of metal sulfide nanoparticles ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$  and  $\text{SnS}$ ) were synthesized within the matrices of polymer-functionalized MWCNTs. Copolymers of maleic anhydride with nonen-1 and octene-1 were used as the matrix for  $\text{CdS}$  nanoparticle synthesis. Different sonication periods were applied for obtaining of the samples.

The synthesized final products were characterized by EDX, XRD, Raman spectroscopy, FTIR, UV-vis spectroscopy, TEM, SEM and TG methods. It was revealed that the functionalization was achieved in all samples and the sidewalls of the MWCNTs were covered with polymer layers. These layers, in turn, can screen and protect the nanotubes from entanglement during dispersion. Nanoparticles in the samples of metal sulfides are distributed evenly throughout the polymer.

The Compressive Strength tests of the nanocomposite-concrete samples obtained from concrete and MWCNTs functionalized with various polymers revealed that polymer-MWCNT nanostructures as the additive increase the mechanical properties of concrete as 36.5-58.3%. This increase is about 89.2-119.3% in comparison to concrete samples that include pristine-MWCNTs.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

---

**На правах рукописи**

**ЭЛЬВИН ЯШАР ОГЛЫ МЕЛИКОВ**

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С  
СОПОЛИМЕРАМИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И  
ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОЛУЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУР**

Специальность: 2304.01-“Химия макромолекул”

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**Диссертации на соискание ученой степени доктора философии по  
химии**

**Сумгайыт - 2016**