

**АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА**

*На правах рукописи*

**СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВВЕДЕНИЕМ  
НАНОЧАСТИЦ В ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ**

Специальность: 2317.01- Нанохимия и наноматериалы

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Гаджиева Флора Видади кызы**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

Диссертации на соискание ученой степени  
доктора наук

**Баку - 2022**

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Химической физики наноматериалов» Бакинского Государственного Университета.

Научные консультанты: Академик, доктор химических наук, профессор

**Магеррамов Абель Махаммадали оглы**  
доктор физических наук, профессор

**Рамазанов Махаммадали Ахмед оглы**

Официальные оппоненты: Член- корреспондент НАНА,  
доктор химических наук, профессор  
**Джафаров Валех Джаббар оглы**  
Член- корреспондент НАНА,  
доктор химических наук, профессор  
**Алиев Тофиг Аббасали оглы**  
доктор химических наук, профессор  
**Ахмедов Эльдар Иса оглы**  
доктор химических наук, профессор  
**Зейналов Низами Аллахверди оглы**

Разовый диссертационный совет под регистрационным номером ВЕД 1.16/2 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующей на базе Диссертационного Совета ЕД 1.16 Института Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Председатель диссертационного совета: Академик,  
доктор химических наук, профессор  
**Фарзалиев Вагиф Меджид оглы**

Ученый секретарь диссертационного совета:  
доктор химических наук, доцент  
**Эфендиева Лала Магомед кызы**

Председатель научного семинара: Член-корреспондент НАНА,  
Доктор химических наук, профессор  
**Мустафаев Ислам Ибрафил оглы**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности диссертационной работы.** В настоящее время одним из перспективных направлений в полимерной науке и материаловедении является разработка и получение принципиально нового класса материалов-полимерных нанокомпозитов. Уникальные свойства таких нанокомпозитов обусловлены не только чрезвычайно малыми размерами наноразмерных частиц, но и особенностями строения полимерной матрицы. Полимерная матрица позволяет организовывать наночастицы в надмолекулярные структуры, что значительно усиливает необычные свойства наноразмерных частиц. Такие материалы проявляют необычные по сравнению с объемными материалами, оптические, каталитические, магнитные и сенсорные свойства. Свойства нанокомпозитов определяются химической природой полимерной матрицы, структурой межфазных границ, доля которых в нанокомпозитах огромна, а также взаимодействием между наночастицами и матрицей полимера. Эти материалы воплощают в себе свойства как полимерной матрицы (гибкость, возможность получения элементов любой конфигурации и др.), так и активного наполнителя (чувствительность). Отдельные компоненты нанокомпозиций могут обладать магнитными, фотолюминесцентными, фоторезистивными, электролюминесцентными и другими свойствами, а композиции, полученные на их основе, проявляют совсем новые интересные свойства<sup>1</sup>.

Особенности полимерных нанокомпозитов определяются как индивидуальными свойствами отдельных наночастиц, так и взаимодействием наночастиц между собой и с матрицей. Также отметим, что путём вариации свойств отдельных компонентов можно варьировать свойства нанокомпозиций, изучить межфазные граничные явления, влияние межфазного взаимодействия на фотолюминесцентные, магнитные,

---

<sup>1</sup> Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах/ А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд,- Москва: Химия,- 2000.- 671 с.

электретные и другие активные свойства наполнителя, а также исследовать процессы межмолекулярного переноса и миграции энергии электронного возбуждения в полимерной матрице.

**Объекты и предмет исследования.** Объектами исследования диссертационной работы являются термопластичные полимеры: изотактический полипропилен (ПП), поливинилиденфторид (ПВДФ), наночастицы смешанного оксида железа-магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), полупроводники наночастиц сульфида кадмия ( $\text{CdS}$ ), сульфида свинца ( $\text{PbS}$ ) и сульфида цинка ( $\text{ZnS}$ ), металлические наночастицы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  и многослойные углеродные нанотрубки. Предметом исследования диссертационной работы является разработка новых полимерных наноконпозиционных материалов на основе перечисленных термопластичных полимеров и наноразмерных частиц, исследование их структуры и свойств, определение взаимосвязи между структурой и свойствами наноконпозитов, а также прогнозирование возможных областей применения этих материалов.

**Цель и задачи исследования:** Целью диссертационной работы является определение оптимальных химических технологий получения и стабилизации наночастиц металлов, оксидов и сульфидов металлов, а также установление связи между размерами наночастиц и надмолекулярной структурой полимеров, изучение механизма модифицирования электретных, прочностных, магнитных и фотолюминесцентных свойств полимерных наноконпозитов, а также исследование возможностей применения полимерных композиций в различных областях техники.

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

1. Разработка оптимальных химических технологий получения и стабилизации наночастиц металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ );
2. Разработка оптимальных химических технологий получения и стабилизации магнитных наночастиц смешанного оксида железа-магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ );

3. Синтез и оптимизация условий получения полимерных нанокомпозитов на основе наночастиц оксидов металлов  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ ;
4. Изучение влияния технологии получения нанокомпозитов на структуру и свойства нанокомпозитов на основе ПП+ $ZrO_2$  и ПВДФ+ $ZrO_2$ ;
5. Исследование влияния температурно-временного режима кристаллизации, термической обработки и процессов поляризации на морфологию и фотолюминесцентные свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПП+ $ZrO_2$  и ПВДФ+ $ZrO_2$ ;
6. Изучение влияния способа и условий поляризации на электретные свойства нанокомпозитов на основе ПП+ $TiO_2$  и ПВДФ+ $TiO_2$ ;
7. Исследование влияния технологического способа получения полимерных нанокомпозитов на основе полипропилена и наночастиц  $Fe_3O_4$  на их структуру, магнитные, электрофизические и прочностные свойства;
8. Исследование влияния концентрации и размеров магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  на структуру и свойства магнитных полимерных нанокомпозитов на основе поливинилиденфторида и наночастиц  $Fe_3O_4$ ;
9. Синтез и стабилизация полупроводниковых наночастиц сульфидов металлов  $CdS$ ,  $ZnS$  и  $PbS$ ;
10. Влияние надмолекулярной структуры полимеров, температурно-временного режима кристаллизации и термической обработки на оптические, фотолюминесцентные и диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе ПП+ $PbS$ ;
11. Влияние технологического фактора на структуру и фотолюминесцентные свойства гибридных нанокомпозитов на основе ПП+ $PbS/CdS$ ;
12. Получение и исследование оптических свойств гибридных нанокомпозитов на основе ПВДФ+ $CdS/ZnS$ ;
13. Изучение возможностей применения полимерных нанокомпозитов в различных областях техники.

**Методы исследования.** В диссертационной работе ис-

пользованы комплексные физические и химические экспериментальные методы: электротермополяризация, поляризация под действием коронного разряда, термостимулированная деполяризация, инфракрасная спектроскопия, ультрафиолетовая спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентген-дифракционный анализ, вибрационная магнитометрия, фотолюминесценция, термогравиметрический метод анализа, дифференциальная сканирующая калориметрия, методы измерения электрофизических и прочностных свойств, компенсационный метод определения плотности электретных зарядов и т.д.

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

1. Показано, что путем вариации условий химического осаждения, в том числе, природы и концентрации поверхностно-активного вещества, концентрации, соотношения исходных реагентов и.т.д. можно изменять однородность, дисперность и чистоту наночастиц металлов кобальта, никеля, железа, меди, оксида железа  $Fe_3O_4$ , сульфидов металлов  $CdS$ ,  $PbS$  и  $ZnS$ .
2. Показано, что изменение температурного временного режима кристаллизации полимера, термообработки, условий поляризации и других технологических факторов, а также межфазных взаимодействий между компонентами композитов и толщины межфазного слоя приводит к изменению фотолюминесцентных, электрофизических, магнитных, электретных и других активных свойств нанокompозитов.
3. Установлено, что в процессе поляризации нанокompозитов на основе  $ПП+ZrO_2$ ,  $ПВДФ+ZrO_2$ ,  $ПП+TiO_2$  и  $ПВДФ+TiO_2$  под действием коронного разряда морфология нанокompозитов резко изменяется, т.е. уменьшаются размеры структурных элементов. Также показано, что увеличение интенсивности люминесценции после поляризации связано с тем, что за счет миграционной поляризации на границе раздела между компонентами нанокompозитов накапливается большое количество электрических зарядов, а эти заряды создают высокое внутреннее локальное поле, которое возбуждает в нано-

частицах дополнительные люминесцентные центры.

4. Показано, что для нанокompозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> и ПВДФ+ZrO<sub>2</sub> в области разрушения кристаллических фаз полимеров за счет увеличения расстояния между наночастицами наблюдается резкое скачкообразное изменение удельного сопротивления, т.е. наблюдается позисторный эффект.

5. Установлено, что в зависимости от способа и условий поляризации изменяется величина накопленного заряда на границе раздела фаз, степень взаимодействия между компонентами нанокompозитов и толщина приграничного слоя, что приводит к изменению электретных и фотолюминесцентных свойств нанокompозитов на основе ПП+TiO<sub>2</sub> и ПВДФ+TiO<sub>2</sub>.

6. Показано, что структурообразовательная роль наночастиц металлов (Cu, Fe) и оксидов металлов (ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) до 3-5% содержания в полимерных матрицах является причиной увеличения термостабильности нанокompозитов, полученных на основе этих наночастиц и полимерной матрицы ПП.

7. Показано, что изменение взаимной ориентации магнитных моментов суперпарамагнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> приводит к туннелированию носителей заряда, что является причиной магниторезистивного эффекта в нанокompозитах на основе ПП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

8. Установлено, что увеличение поглощающей способности магнитных нанокompозитов при радиочастотных диапазонах волн от 0,1 до 30 ГГц связано с ростом концентрации магнитных наночастиц, значения интенсивности магнитной проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь нанокompозитов.

9. Разработаны новые гибридные фотолюминесцентные полимерные нанокompозиты на основе ПП+CdS/ZnS и ПВДФ+CdS/ZnS и показано, что путем вариации концентрации отдельных компонентов полупроводниковых кластеров можно варьировать спектрально-чувствительной областью люминесценции.

10. Получены новые трехкомпонентные, комбинированные, электропроводящие и магнитные радиопоглощающие композиционные материалы на основе поливинилиденфторида с

ферромагнитными наночастицами оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и установлено, что высокие поглощения наблюдаются у трехфазных нанокомпозитов на основе ПВДФ+5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +10%МУНТ.

### **Научная новизна работы:**

1. Выявлена роль введения наноразмерных металлических наполнителей при малых содержаниях в полимерные матрицы и показано влияние их на изменение надмолекулярной структуры, теплофизических, электрических, механических и магнитных свойств полимерных нанокомпозитов. Установлено, что при малых содержаниях наночастицы металлов, оксидов и сульфидов металлов играют роль зародыше- и структурообразователя в полимерных матрицах.

2. Установлено влияние поляризации под действием коронного разряда на морфологию и свойства нанокомпозитов на основе ПП+ $\text{ZrO}_2$ , ПВДФ+ $\text{ZrO}_2$ , ПП+ $\text{TiO}_2$  и ПВДФ+ $\text{TiO}_2$ . Показаны причины увеличения интенсивности фотолюминесценции нанокомпозитов в зависимости от концентрации и размеров наночастиц и от условий поляризации.

3. Выявлена роль накопленных зарядов в приграничном слое между компонентами нанокомпозитов и показано, что эти заряды, создавая большие внутренние локальные поля, способствуют поляризации наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , а это способствует большому по величине поверхностному заряду и времени жизни заряда.

4. Выявлена роль стабилизированных зарядов, степени взаимодействия между фазами, толщины приграничного слоя в изменении электретных и фотолюминесцентных свойств нанокомпозитов на основе ПП+ $\text{TiO}_2$  и ПВДФ+ $\text{TiO}_2$  в зависимости от способа и условий поляризации.

5. Выявлены причины увеличения термостабильности нанокомпозитов на основе полипропилена, наполненных до 3-5% содержания наночастиц металлов и оксидов металлов (Cu, Fe,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Установлено, что до 3-5% содержания наночастицы металлов и оксидов металлов в полимерной матрице ПП играют роль структурообразователя.



6. Выявлено, что нанокompозиты, полученные методом горячего прессования, по сравнению с методом экструзии, определяются более гомогенным распределением наполнителя в матрице полимера и бездефектной структурой вследствие влияния технологического фактора на формирование надмолекулярной структуры нанокompозитов.

7. Выявлено, что причина смещения максимумов температур кристаллизации полимеров в сторону высоких температур с ростом концентрации наночастиц Cu, Fe и  $ZrO_2$  в полимерных матрицах ПП и ПВДФ связана с тем, что наночастицы играют роль зародышеобразователей, а это меняет надмолекулярную структуру полимеров в нанокompозитах.

8. Выявлено, что причина увеличения поглощающей способности магнитных нанокompозитов при радиочастотных (0,1-30 ГГц) диапазонах волн связана с ростом концентрации магнитных наночастиц, интенсивности магнитной проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь нанокompозитов, которые в свою очередь приводят к увеличению потерь электромагнитной энергии.

9. Выявлено, что путем вариации концентрации отдельных компонентов полупроводниковых кластеров, можно варьировать спектрально-чувствительной областью люминесценции гибридных полимерных нанокompозитов на основе ПП+CdS/ZnS и ПВДФ+CdS/ZnS.

10. Разработаны комбинированные, электропроводящие и радиопоглощающие нанокompозиционные материалы на основе поливинилиденфторида с ферромагнитными наночастицами оксидов железа и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и выявлено, что высокие поглощения электромагнитных волн высокой частоты наблюдаются у трехфазных нанокompозитов на основе ПВДФ+5% $Fe_3O_4$ +10% МУНТ.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

- Установленные в работе закономерности химических технологий получения наноматериалов позволяют проводить научно обоснованный выбор компонентов для получения новых высокоэффективных композиционных материалов с

электрофизическими, магнитными, магниторезистивными, электретными, люминесцентными, фоторезистивными и эксплуатационными свойствами различного назначения.

- Разработаны высокоэффективные нанокomпозиции на основе полимеров и наночастиц металлов и оксидов металлов с высокими эксплуатационными свойствами.

- Выяснение влияния условий кристаллизации полимеров, термообработки компонентов композиции, электрообработки и процессов поляризации на структуру, оптические и фотолюминесцентные свойства композиций, важно для улучшения чувствительности, прогнозирования, адаптации свойств и определения срока службы композитных преобразователей.

- Созданные магнитные полимерные нанокomпозитные пленки на основе термопластичных полимеров и наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$ , были испытаны для поглощения электромагнитных волн в радиочастотных диапазонах.

- Изучены возможности применения полимерных нанокomпозитов в различных областях техники.

**Апробация и применение работы.** Отдельные научные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VII Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы физики», 26 ноября 2012 г, Баку, Азербайджан; IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: структура, свойства, технология, Нансис-2013», 19-22 ноября 2013, Киев, Украина; Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики», посвященной 80-летию академика Б.М.Аскерова, 6 декабря 2013 г, Баку, Азербайджан; VIII Международной конференции «Наноструктуры в конденсированных средах» 7-10 октября 2014 г, Минск, Беларусь; Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы физики, 17 декабря 2015 г, Баку, Азербайджан; I Международной конференции «Инновационные применения нанотехнологии в экологии, Nine-2016», 20-23 марта 2016, Рим, Италия; Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы физики, 22

декабря 2016 г, Баку, Азербайджан; I Международной конференции молодых исследователей, посвященной 94-летию Общенационального Лидера Гейдара Алиева, 05-06 мая 2017 г, Баку, Азербайджан; Международной научной конференции «Modern Trends in Physics» 20-22 апреля 2017, Баку, Азербайджан; Международной научной конференции «Проблемы физики и астрономии», 24-25 мая 2018 г, Баку, Азербайджан; Международной научной конференции «Modern trends in Physics», 01-03 мая 2019 г, Баку, Азербайджан; VII Международной научной конференции «МТР-2021: Modern Trends in Physics», 15-17 декабря 2021 г, Баку, Азербайджан.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 73 работах (57 статей и 16 тезисов) республиканской и зарубежной печати (43 статей их которых опубликованы в журналах, индексируемых в системе Web of Science Clarivate Analytics и 3 статьи в системе Scopus).

**Личное участие автора.** Автором обозначены основные цели исследования и задачи для их достижения, определены направления исследований, проведена обработка, систематизация и обсуждение результатов. Автор также принимал непосредственное участие в постановке и проведении лабораторных исследований, в разработке вероятных механизмов проведенных исследований, а также подготовке статей.

**Место проведения диссертационной работы:**

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Химической физики наноматериалов» Бакинского Государственного Университета.

**Объем, структура и содержание работы.** Диссертация изложена на 380 страницах компьютерного текста (322868 знаков) и состоит из введения (19834 знаков), шести глав (Глава I- 64253 знаков, Глава II- 57166 знаков, Глава III-65929 знаков, Глава IV- 44001 знаков, Глава V- 41994 знаков, Глава VI- 24198 знаков), основных выводов (5493 знаков) и списка литературы из 251 наименований. Диссертация иллюстрирована 235 рисунками и 30 таблицами.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи, изложены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена, в основном, анализу научной литературы; в данной главе рассматриваются основные методы синтеза и стабилизации наночастиц металлов, оксидов и сульфидов металлов; анализу влияния технологических факторов на структуру и свойства полимерных нанокомпозитов, а также исследованию активных свойств полимерных нанокомпозитов и взаимосвязи между структурой и активными свойствами полимерных нанокомпозитов.

Из анализа литературы сделаны следующие заключения:

- стабилизация наноразмерных частиц металла макромолекулами полимера обусловлена адгезионными свойствами полимера к металлу, которые зависят от физико-химических свойств полимера и металла, наличия в полимере функциональных групп и наполнителей, стабилизаторов, технологии получения металлополимерных композитов и других факторов. Установлено, что адгезия полимерных молекул на поверхности наноразмерных частиц насыщает реакционную поверхность наночастиц и создает стерический барьер для роста кластера.

- варьируя технологические методы и условия (рН среды, температура, природа растворителя) получения полимерных нанокомпозитов возможно получение высокоэффективных материалов с заданными свойствами.

- активные (фотолюминесцентные, электретные, магнитные и т.д.), эксплуатационные (электрическая и механическая прочность, долговечность, старение при различных внешних факторах и т.д.) и электрофизические свойства полимерных активных нанокомпозитов сильно зависят от межфазных взаимодействий между компонентами композиций, природы полимерной матрицы

(электроотрицательность, полярность, надмолекулярная структура), от свойств наполнителя, от процессов межмолекулярного переноса и миграции энергии электронного возбуждения<sup>2,3,4</sup>.

**Во второй главе** излагаются результаты синтеза и стабилизации наноразмерных частиц металлов (Fe, Cu, Co и Ni), разработаны новые полимерные нанокомпозиты на основе неполярного изотактического ПП и полярного (ПВДФ) термопластичных полимеров и наноразмерных частиц металлов Fe, Co, Ni и Cu. Исследовано влияние размера наночастиц, содержания нанонаполнителя, типа полимерной матрицы на морфологию, прочностные, диэлектрические и теплофизические свойства, а также на степень кристалличности полимерных нанокомпозиций на основе наночастиц металлов.

На рис.1 показана дифрактограмма наночастиц железа, синтезированных методом химического восстановления соли хлорида железа (III) тетрагидроборатом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ)-стабилизатора - олеата натрия.

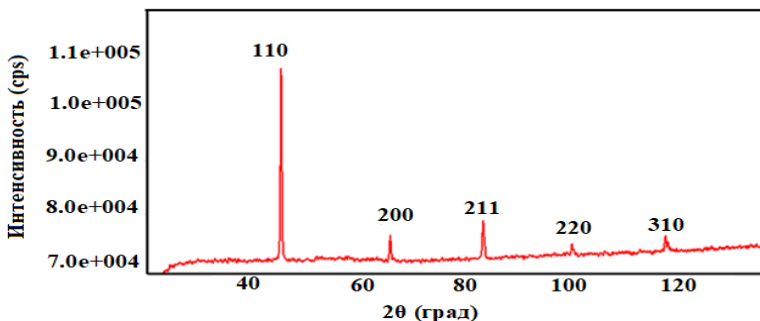
Дифрактограммы были исследованы на дифрактометре Rigaku Mini Flex 600 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K $\alpha$  излучение) при комнатной температуре. Как видно, из рисунка 1, основные пики при  $2\theta$  равной  $44.72^\circ$  (110),  $65.10^\circ$  (200),  $82.42^\circ$  (211) и  $116.43^\circ$  (310) принадлежат наночастицам железа соответственно базе данных (ICDD №.00-006-0696).

---

<sup>2</sup> Maharramov, A.M. Advanced Nanocomposites Types / A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, R.M.Saboktakin, - Nyu York: Nova Publisher,-2013. p.341.

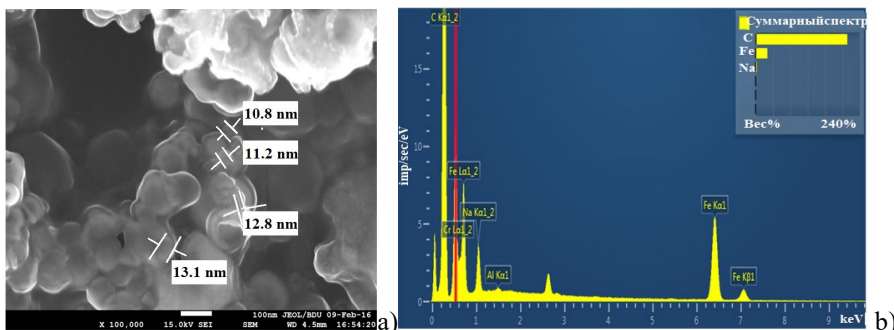
<sup>3</sup> Ramazanov, M.A. Influence of Temperature and Time Crystallization Regime on the Strength Properties of Nanocomposites before and after Electrothermopolarization / M.A.Ramazanov, H.S.Ibrahimova // Integrated Ferroelectrics,- 2020. 212 (1), p.170-176

<sup>4</sup> Ramazanov, M.A. Influence of polarization processes on the charge states and dielectric properties of polyethylene-based compositions with low-molecular additions PE+PbCO<sub>4</sub> and PE+Cr/ M.A.Ramazanov, A.S.Quseynova // Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications,-2013. 7(9),-p.789-791.



**Рис.1. Диффрактограмма наночастиц железа.**

На рис.2 показано сканирующее электронно-микроскопическое (СЭМ) изображение (а) и энергодисперсионный спектр (ЭДС) (б) наночастиц железа, стабилизированных в присутствии олеата натрия. СЭМ анализ был осуществлен на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-767 F. ЭДС анализ был проведен при помощи приставки СЭМ-X-Max 50 (Oxford Instruments).

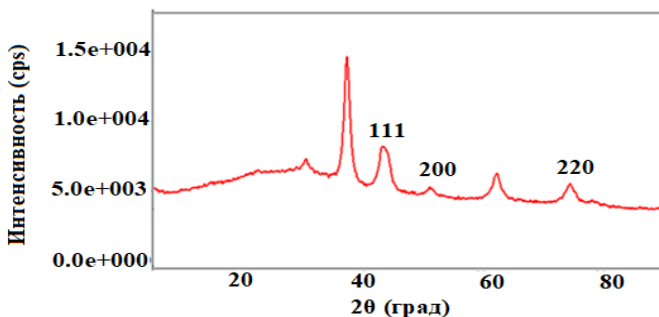


**Рис.2. СЭМ изображение (а) и ЭДС спектр (б) наночастиц железа, стабилизированных в присутствии олеата натрия.**

Как видно, из СЭМ изображения, средний размер индивидуальных наночастиц железа, стабилизированных в присутствии олеата натрия составляет 10-13 нм. Из ЭДС спектра по элементному составу можно также сказать, что синтезированные наночастицы принадлежат частицам железа.

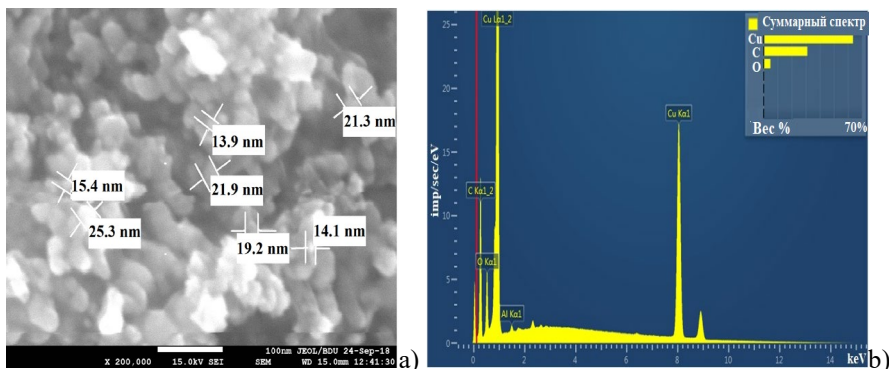
Наночастицы железа также были получены и стабилизированы в присутствии обратных мицелл. Было установлено, что средний размер частиц железа, синтезированных в мицеллярных растворах превышает диаметр наночастиц, синтезированных в присутствии поверхностно-активных веществ и составляет 19-44 нм, а сам раствор мутнеет с образованием осадка. Основной причиной этого является значительная динамическая подвижность мицеллярных стенок.

На рис.3 показана дифрактограмма наночастиц меди, синтезированных также химическим восстановлением сульфата меди тетрагидроборатом натрия в присутствии олеата натрия.



**Рис.3. Дифрактограмма наночастиц меди.**

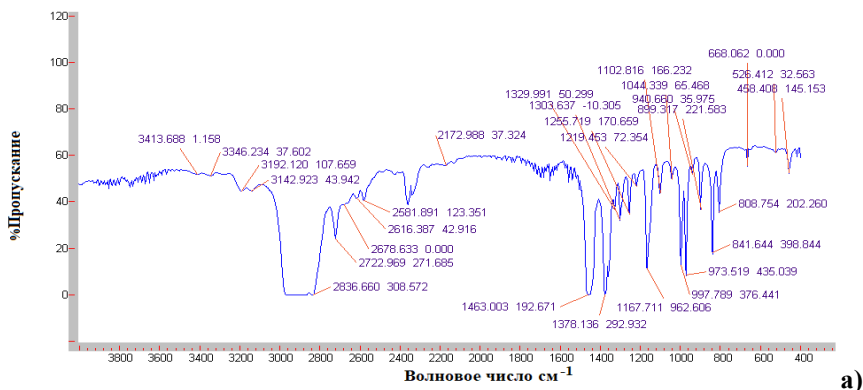
Как видно из рисунка 3, основные пики при  $2\theta$  равной  $42,94^{\circ}$  (111),  $50,71^{\circ}$  (200) и  $73,84^{\circ}$  (220) принадлежат наночастицам меди кубической формы. Также на дифрактограмме при  $2\theta$  равной  $36,64^{\circ}$  и  $61,66^{\circ}$  наблюдаются пики, принадлежащие частицам оксида меди  $\text{CuO}$ . Предполагается, что частицы  $\text{CuO}$  находятся на поверхности металлических частиц вследствие частичного окисления меди. По результатам рентгено дифракционного анализа можно прийти к заключению, что наночастицы в ядре состоят из меди, а поверхностный слой покрыт оболочкой оксида меди. Также установлено, что синтезированные наночастицы хорошо структурированы и аморфная фаза в образце практически отсутствует.



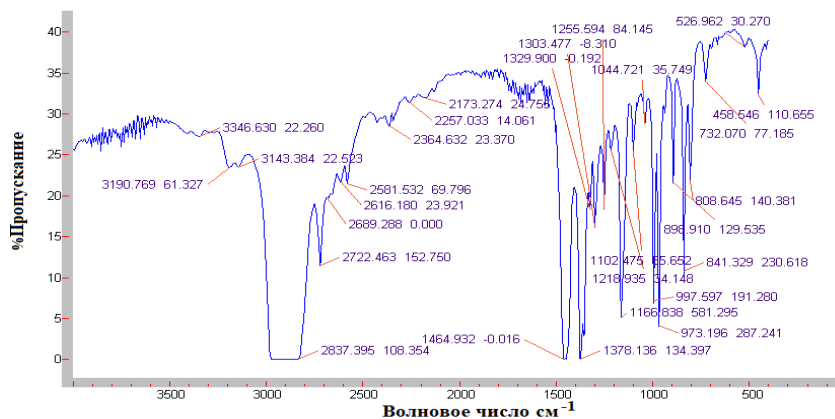
**Рис.4. СЭМ изображение (а) и ЭДС спектр (б) наночастиц меди, стабилизированных в присутствии олеата натрия.**

На рис.4 показано СЭМ изображение (а) и ЭДС спектр (б) наночастиц меди, синтезированных и стабилизированных в присутствии олеата натрия. Как видно из СЭМ изображения, средний размер наночастиц меди составляет 14-25 нм. ЭДС анализ также подтверждает, что синтезированные и стабилизированные наночастицы принадлежат наночастицам меди.

Структура нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и наночастиц металлов Cu, Co и Ni была изучена методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. ИК спектры были сняты на спектрометре производства компании Varian 3600 FT-IR в области  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре. На рис.5 показаны ИК-спектры чистого ПП и нанокомпозитов на основе ПП и наночастиц Cu, Co и Ni.



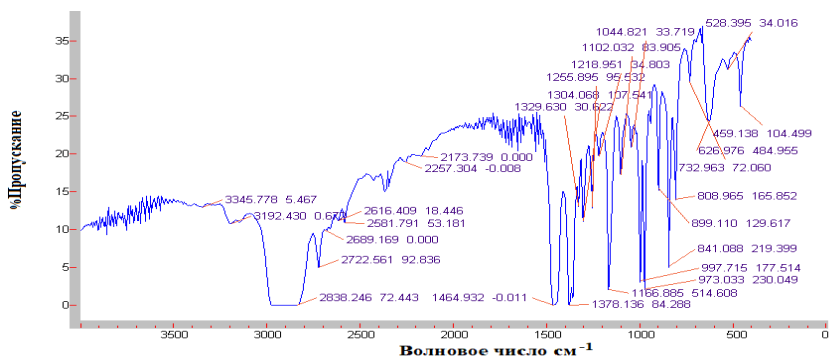




b)



c)

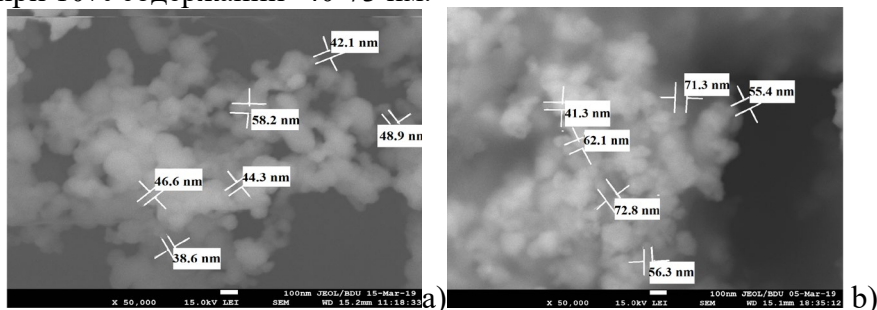


d)

Рис.5. ИК спектры чистого ПП (а) и нанокompозитов на основе ПП+Ni (b), ПП+Co (c), ПП+Cu (d).

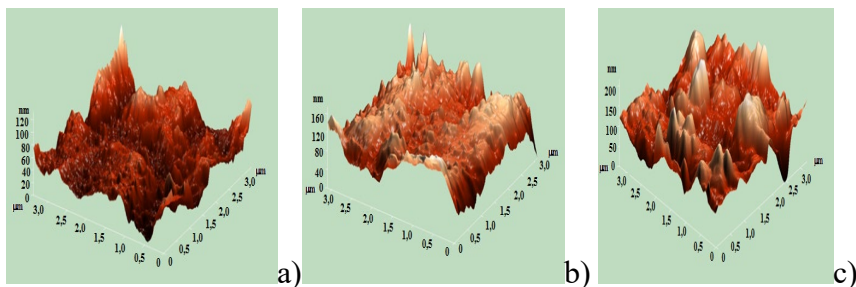
Установлено, что при введении наночастиц Cu, Co и Ni в матрицу ПП происходит уменьшение интенсивностей многих характеристических полос поглощения полипропилена в области 2800-3000  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп; в области 1500-1300  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп и в области 1200-800  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий маятниковым колебаниям  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп с валентными колебаниями углеродного скелета молекулы полипропилена. Следовательно, ИК исследование полимерных нанокомпозиций на основе полипропилена и наночастиц металлов показало, что введение наночастиц металлов меди, кобальта и никеля не вызывает изменений в химической структуре полимера полипропилена, а происходит только изменение физической структуры полимера вследствие межфазных взаимодействий полипропилена с наночастицами металлов никеля, кобальта и меди.

На рис.6 приведены СЭМ изображения нанокомпозитов на основе ПП+Cu в зависимости от содержания наночастиц Cu в полипропилене. Установлено, что при увеличении содержания наночастиц Cu в матрице ПП происходит некоторая агломерация и агрегация наночастиц. Так, при введении 1% Cu в полимер средний диаметр наночастиц составляет 38-58 нм, а при 10% содержании -40-73 нм.



**Рис.6. СЭМ изображения полимерных нанокомпозитов на основе ПП+1%Cu (a) и ПП+10%Cu (b).**

На рис.7 показаны атомно-силовые микроскопические (АСМ) 3D изображения нанокомпозитов на основе ПП+Cu с различным содержанием Cu.

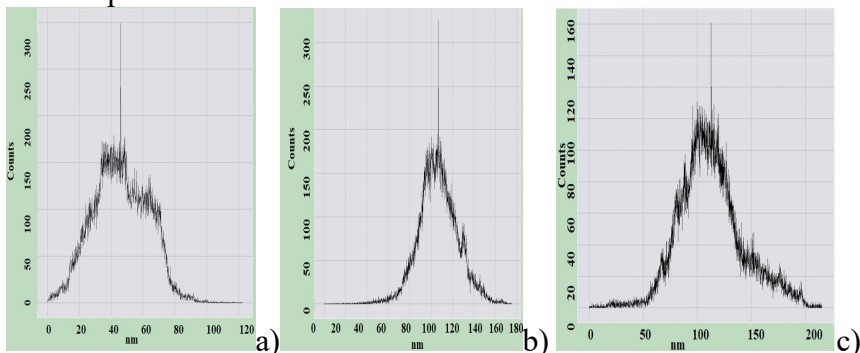


**Рис.7. АСМ 3D изображения полимерных нанокомпозитов на основе ПП+Cu: а) ПП+1%Cu, б) ПП+3%Cu, в) ПП+5%Cu.**

АСМ изображения были сделаны при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Integra-Prima (NT-MDT, Зеленоград). Для проведения сканирования использованы специальные кремниевые кантилеверы, изготовленные плазмохимическим методом травления, с радиусом кривизны иглы 20 нм и резонансной частотой 1-5 Гц. Измерения выполнены в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе, фиксировались изменение амплитуды колебаний иглы кантилевера, что определяет топографию поверхности. Скорость сканирования и число сканированных линий на изображении составляет соответственно 1,969 Гц и 256. Так, установлено, что при 1% содержании Cu в полипропилене распределение наночастиц Cu и надмолекулярная структура более упорядоченнее, чем при высоких содержаниях меди в полимере. Из АСМ изображений также видно, что с увеличением содержания меди в полимере происходит агломерация наночастиц в матрице.

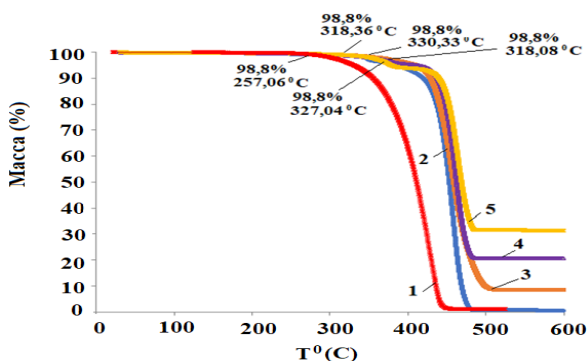
Это хорошо коррелируется со значениями средней шероховатости поверхности нанокомпозиций. На рис.8 приведены гистограммы среднеквадратичной шероховатости поверхности нанокомпозиций на основе ПП+Cu. Так, средняя шероховатость поверхности для нанокомпозиции ПП+1%Cu составляет 20-80 нм; для ПП+3%Cu-60-140 нм; для ПП+5%Cu-50-150 нм. Отсюда следует сделать вывод, что при малых содержаниях наночастиц Cu в полимерной матрице надмолекулярная структура нанокомпозиций на основе ПП+Cu более совершенная, чем при высоких содержаниях наночастиц в

полимере.



**Рис.8. Гистограмма изображения шероховатости поверхности нанокomпозиций на основе ПП+Cu: а) ПП+1%Cu, б) ПП+3%Cu, в) ПП+5%Cu.**

На рис.9 приведены термогравиметрические (ТГА) кривые для чистого полимера ПП и нанокomпозитов на основе ПП+Cu. Термогравиметрические (ТГА) измерения полимерных нанокomпозитов были проведены в температурном интервале 30-600<sup>0</sup>С со скоростью нагрева 20<sup>0</sup>С в минуту на дериватографе марки Seiko Exstar TG/DTA 6300 (Japan). Для всех кривых показана начальная температура термоокислительной деструкции, при которой определяется начало потери веса.



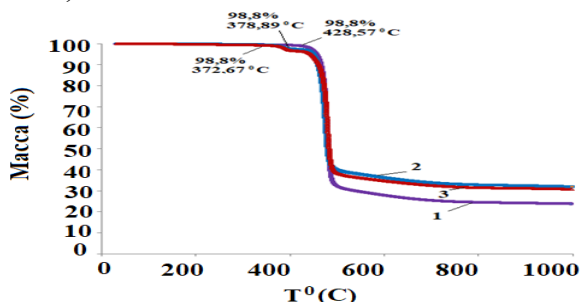
**Рис.9. ТГА кривые чистого полипропилена (1) и нанокomпозитов на основе ПП+Cu: ПП+1%Cu (2); ПП+3%Cu (3); ПП+5%Cu (4); ПП+10%Cu (5).**

Из рис.9. видно, что полипропилен начинает подвергаться термоокислительной деструкции при температуре  $257,06^{\circ}\text{C}$  с непрерывной потерей веса до  $448,05^{\circ}\text{C}$ . При температуре  $448,05^{\circ}\text{C}$  происходит 99% потери общего веса ПП. Область после  $448,05^{\circ}\text{C}$  соответствует постепенному весу. При добавлении наночастиц Cu, покрытых слоем оксида меди, в полимерную матрицу ПП при 1% содержании Cu температура начала термоокислительной деструкции для нанокомпозитов на основе ПП+Cu смещается в сторону высоких температур и составляет  $318,36^{\circ}\text{C}$ . Потеря массы непрерывно продолжается до  $479,13^{\circ}\text{C}$ , после чего потеря массы прекращается. При содержании 3% Cu в ПП температура начала термоокислительной деструкции для нанокомпозитов смещается к температуре  $330,33^{\circ}\text{C}$  и потеря массы продолжается до  $485,62^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее увеличение содержания Cu в полимерной матрице ПП незначительно уменьшает температуру начала термоокислительной деструкции полимерных нанокомпозитов на их основе. Так, при 5% содержании меди температура начала термоокислительной деструкции для нанокомпозитов составляет  $318,08^{\circ}\text{C}$  и потеря массы идет до  $480,55^{\circ}\text{C}$ , а для 10% содержания меди- $327,04^{\circ}\text{C}$  с непрерывной потерей веса до  $481,56^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, добавление наночастиц меди в полимерную матрицу ПП увеличивает термостабильность полимера и эта термостойкость достигает своего максимального значения при 3% содержании наночастиц меди в полимере. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц Cu в матрице приводит к незначительному уменьшению температуры начала термоокислительной деструкции в сторону низких температур.

Исследованы ТГА кривые полимерных нанокомпозитов на основе ПВДФ+Cu (рис.10.).

Как видно из ТГА кривых, для ПВДФ начальная температура термоокислительной деструкции составляет  $428,57^{\circ}\text{C}$ . При введении наночастиц Cu в полимерную матрицу при содержании 3% происходит смещение температуры начала термоокислительной деструкции в сторону низких температур и составляет  $378,89^{\circ}\text{C}$ ; при 5% содержании меди в матрице ПВДФ

температура начала термоокислительной деструкции составляет  $372,67^{\circ}\text{C}$ .



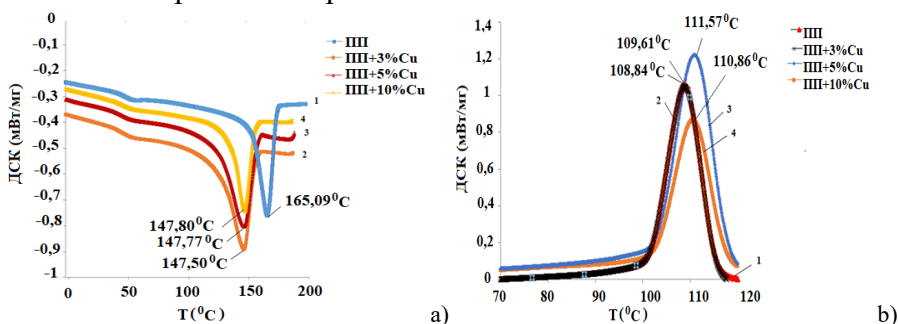
**Рис.10. ТГА кривые ПВДФ и нанокомпозитов на основе ПВДФ+Cu: 1.ПВДФ; 2.ПВДФ+3%Cu; 3. ПВДФ+5%Cu.**

Следовательно, введение наночастиц меди в матрицу ПВДФ уменьшает термостабильность нанокомпозитов на основе ПВДФ+Cu. Причина отличия термических свойств нанокомпозитов на основе ПП+Cu и ПВДФ+Cu, по нашему мнению, связана с формированием более совершенной, плотной и упорядоченной структуры композитов на основе ПП, чем для ПВДФ. Все результаты термогравиметрического анализа образцов ПП+Cu и ПВДФ+Cu основных нанокомпозитов указаны в таблице 1. В Таблице 1 даны также значения интегральной температуры, при которой происходит деструкция почти 50% образца и конечной температуры термоокислительной деструкции.

**Таблица 1.  
Влияние наночастиц меди на термостабильность полипропилена и поливинилиденфторида.**

Образцы	$T_{\text{нач.дестр}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{интег.}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{конеч.дестр}} (^{\circ}\text{C})$
ПП	257,06	410,95	448,05
ПП+1%Cu	318,36	453,05	479,13
ПП+3%Cu	330,33	458,75	485,62
ПП+5%Cu	318,08	462,57	480,55
ПП+10%Cu	327,04	468,84	481,56
ПВДФ	428,57	481,39	947,92
ПВДФ+3%Cu	378,89	478,69	979,45
ПВДФ+5%Cu	372,67	482,86	941,58

На рис.11 показаны дифференциально-калориметрические (ДСК) кривые плавления (а) и кристаллизации (б) для нанокompозитов на основе ПП+Cu. ДСК анализ был осуществлен при помощи дифференциально сканирующего калориметра DSC 6100 (Seiko Instruments Japan). Образцы полимерных нанокompозитов были помещены в алюминиевые ячейки под атмосферой азота со скоростью продувки 20 мл/мин. Образцы были нагреты от 25 °С до 250 °С, затем охлаждены до 25 °С со скоростью нагрева 20°С/мин.

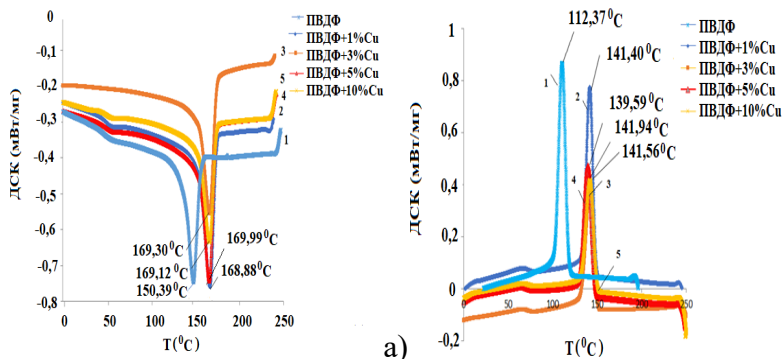


**Рис.11. ДСК кривые плавления (а) и кристаллизации (б) для нанокompозитов на основе ПП+Cu: 1.ПП; 2. ПП+3%Cu; 3. ПП+5%Cu; 4.ПП+10%Cu.**

Из рис.11 установлено, что с увеличением содержания наночастиц Cu в матрице ПП температура плавления нанокompозитов уменьшается, а температура кристаллизации меняется незначительно. На рис.12 показаны ДСК кривые плавления (а) и кристаллизации (б) для нанокompозитов на основе ПВДФ+Cu. Установлено, что с введением наночастиц меди в матрицу ПВДФ температура кристаллизации и плавления нанокompозитов на основе ПВДФ+Cu увеличивается. Также видно, что температура кристаллизации полимерных нанокompозитов на основе ПВДФ+Cu значительно выше, чем для исходного полимера ПВДФ.

Это в свою очередь показывает, что наночастицы Cu являются хорошими зародышеобразователями в матрице ПВДФ и способны смещать пик температуры кристаллизации нанокompозитов на основе ПВДФ+Cu в сторону высоких

температур.



**Рис.12. ДСК кривые плавления (а) и кристаллизации (б) для нанокомпозитов на основе ПВДФ+Cu: 1.ПВДФ; 2. ПВДФ+1%Cu; 3. ПВДФ+3%Cu; 4.ПВДФ+5%Cu; 5. ПВДФ+10%Cu.**

Из литературных данных известно, что только сильные зародышеобразователи способны смещать пики кристаллизации в сторону высоких температур, в то время как слабые зародышеобразователи такой способностью не обладают. Также из ДСК кривых из энтальпий плавления нанокомпозитов была рассчитана степень кристалличности для нанокомпозитов на основе ПП+Cu и ПВДФ+Cu (Таблица 2). Все результаты ДСК измерений для нанокомпозитов на основе ПП+Cu и ПВДФ+Cu даны в Таблице 2.

**Таблица 2.**

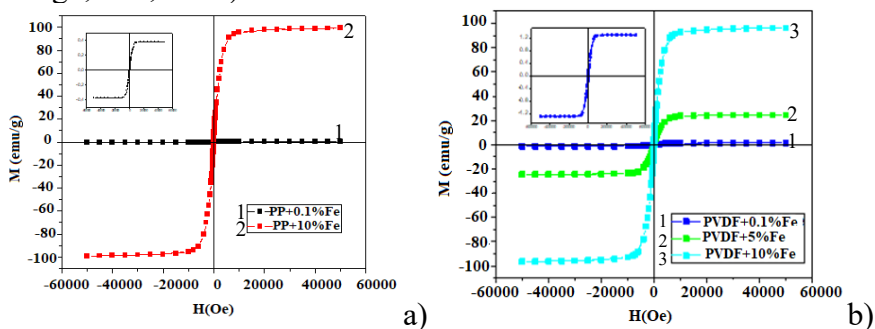
**Результаты ДСК измерений, полученных для нанокомпозитов на основе ПП+Cu и ПВДФ+Cu.**

Образцы нанокомпозитов	$T_{\text{плавл.}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{крист}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Энтальпия плавления (Дж/г)	Степень кристалличности (%)
ПП	165,09	108,84	91,9	44,39
ПП+3%Cu	147,50	109,61	76,56	36,98
ПП+5%Cu	147,77	111,57	74,40	35,9
ПП+10%Cu	147,80	110,86	60,93	29,43
ПВДФ	150,39	112,37	40,3	38,3
ПВДФ+1%Cu	168,88	141,40	56,62	53,9
ПВДФ+3%Cu	169,30	141,94	42,96	40,9
ПВДФ+5%Cu	169,99	139,59	45,04	42,8
ПВДФ+10%Cu	169,12	141,56	39,79	37,8



Установлено, что с введением наночастиц меди в матрицу полипропилена степень кристалличности нанокомпозитов на основе ПП+Cu уменьшается для всех содержаний наночастиц меди. Для нанокомпозитов на основе ПВДФ+Cu с введением наночастиц Cu в матрицу ПВДФ степень кристалличности увеличивается для всех содержаний меди и достигает своего максимального значения при 1% содержания наночастиц меди в полимере.

На рис.13. показана зависимость удельной намагниченности нанокомпозитов на основе ПП+Fe и ПВДФ+Fe от интенсивности магнитного поля. Магнитные измерения были осуществлены при помощи вибрационного магнитометра (Quantum Design PPMS, Properties Measurement System, Quantum Design, Inc., USA).

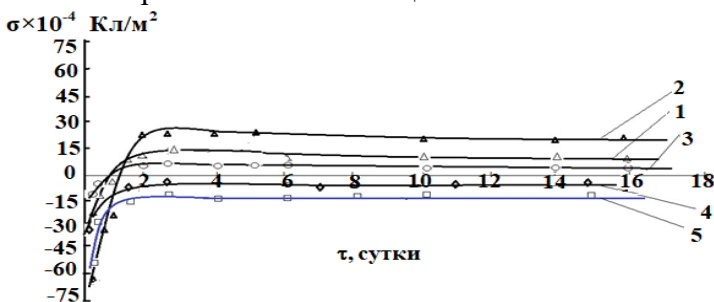


**Рис.13. Зависимость значения удельной намагниченности для нанокомпозитов на основе ПП+Fe (a) и ПВДФ+Fe (b) при  $T=300$  К от интенсивности магнитного поля.**

Установлено, что для нанокомпозитов на основе ПП+0,1%Fe и ПВДФ+0,1%Fe магнитные свойства пренебрежимо малы, что можно связать с малым содержанием наполнителя и диамагнитным вкладом полимера. Из рис. 13 (a) было установлено, что с увеличением интенсивности магнитного поля удельная намагниченность для полимерных нанокомпозитов на основе ПП+10%Fe увеличивается до 90 emu/g, затем наблюдается насыщение. Из рис. 13 (b) видно, что с увеличением интенсивности магнитного поля удельная намагниченность для полимерных нанокомпозитов на основе

ПВДФ+5%Fe увеличивается до 20 emu/g, а для ПВДФ+10%Fe до 90 emu/g, а затем наблюдается насыщение. Таким образом, показано, что с увеличением содержания наночастиц железа как в матрице ПП, так и в матрице ПВДФ значение намагниченности насыщения увеличивается. Установлено, что как для нанокompозита на основе ПП+Fe, так и для ПВДФ+Fe вблизи нулевой точки наблюдается остаточная намагниченность, т.е. гистерезис. Остаточная намагниченность в данных нанокompозитах объясняется тем, что наночастицы железа имеют не однодоменную структуру в матрицах ПП и ПВДФ.

**В третьей главе** приводятся результаты исследований влияния технологических факторов получения и обработки на структуру и свойства полимерных нанокompозитов на основе термопластичных полимеров и наночастиц оксидов металлов. Исследовано влияние различных видов поляризации (электротермополяризация, коронный разряд), термического отжига и температурно-временного режима кристаллизации на структуру и фотолюминесцентные свойства полимерных нанокompозитов на основе термопластичных полимеров и наночастиц оксидов металлов. Был обнаружен и изучен электретный эффект в полимерных нанокompозитах на основе ПП, ПВДФ и наночастиц диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), диоксида титана ( $TiO_2$ ). На рис.14 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов ( $\sigma$ ) от времени хранения ( $\tau_{xp}$ ) для ПП и полимерных нанокompозитов на основе ПП+ $ZrO_2$ .



**Рис.14.** Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $\sigma$  от времени  $\tau_{xp}$  хранения композиции: 1.ПП; 2.ПП+1% $ZrO_2$ ; 3.ПП+3% $ZrO_2$ ; 4.ПП+5% $ZrO_2$ ; 5.ПП+10% $ZrO_2$ .

Для измерения поверхностной плотности электретных зарядов полимерные наноконпозиции сначала были подвергнуты действию отрицательной короны. В рассматриваемом случае время поляризации образцов составляло 300 с. После поляризации сразу же полный поверхностный заряд образцов определялся методом компенсации. При этом электрод, на поверхности которого нанесен электрет, отсоединяется от заземления и к нему прикладывается переменное напряжение. Полярность приложенного напряжения выбирается противоположно полярности заряда электрета. Регулируя величину приложенного напряжения, приводят к нулю величину сигнала, индуцированного от электрета на измерительный электрод. Поверхностная плотность заряда рассчитывается по формуле (1):

$$\sigma = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} U_k \quad (1)$$

где  $\epsilon$ -диэлектрическая проницаемость полимерного наноконпозита;  $\epsilon_0$ -электрическая постоянная;  $U_k$ - величина компенсирующего напряжения;  $d$ -толщина образца.

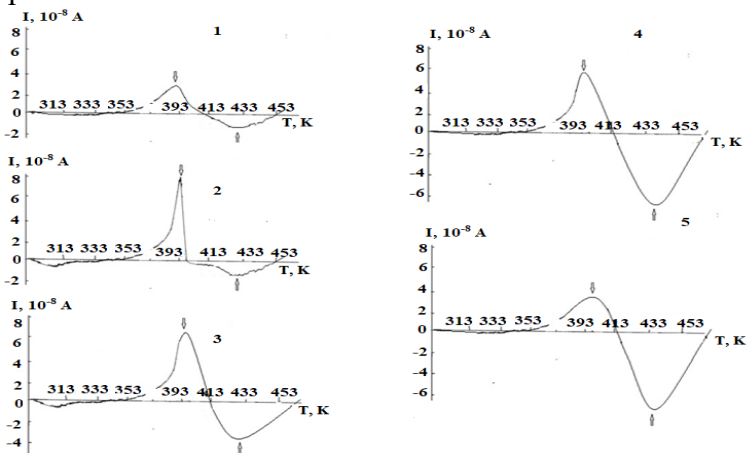
Из рисунка 14 видно, что после поляризации ПП под действием коронного разряда заряды накапливаются в приповерхностном слое, причем полимер заряжается гомозарядом. Видно, что через 1,5 сутки эти заряды исчезают, а гомозаряды переходят в гетерозаряды. Установлено, что для полимерной наноконпозиции ПП+1%ZrO<sub>2</sub> значение поверхностного заряда сильно увеличивается и изменение гомо- и гетерозарядов наблюдается по одинаковым закономерностям. С увеличением концентрации наночастиц ZrO<sub>2</sub> в полимере происходит уменьшение гомо- и гетерозарядов, при 5% содержании наночастиц ZrO<sub>2</sub> наблюдаются только гомозаряды. Для наноконпозита на основе ПП+10%ZrO<sub>2</sub> величина гомозаряда получает свое максимальное значение. Для прогнозирования стабильности электретных зарядов, выяснения причины инверсии гомо- и гетерозарядов, а также для изучения механизма их образования был использован метод термостимулированной деполяризации (ТСД) (Рис.15). Затем

проводилась запись термостимулированного тока (ТСД) образцов в диапазоне температур 293-523К при условии линейного роста нагрева со скоростью  $\beta=4^0\text{C}/\text{мин}$ . Из кривых ТСД рассчитаны количество зарядов, величины поверхностной плотности объемных зарядов, интенсивности локального электрического поля, энергии активации зарядов, а также толщины межфазного слоя для полимерных нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> (Таблица 3.).

Интенсивность внутреннего локального поля инжектированных зарядов для нанокомпозитов была рассчитана по формуле (2):

$$E_{\text{лок.поля}} = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2)$$

где,  $E_{\text{лок.поля}}$  - интенсивность внутреннего локального поля инжектированных зарядов;  $\sigma$ -поверхностная плотность зарядов,  $\epsilon$ - диэлектрическая проницаемость нанонаполнителя (ZrO<sub>2</sub>),  $\epsilon_0$ - электрическая постоянная.



**Рис.15.** Кривые ТСД нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> после поляризации под действием коронного разряда при  $T=313\text{K}$  в течение 5 мин: 1.ПП+1%ZrO<sub>2</sub>; 2. ПП+3%ZrO<sub>2</sub>; 3. ПП+5%ZrO<sub>2</sub>; 4. ПП+7%ZrO<sub>2</sub>; 5.ПП+10%ZrO<sub>2</sub>.

Толщина межфазного слоя ( $\delta$ ) была рассчитана по формуле (3):

$$\delta = \frac{2ne^2}{\varepsilon_1\varepsilon_2kT} \quad (3)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ -диэлектрические проницаемости полимера и нанонаполнителя,  $n$ - концентрация носителей заряда,  $e$ -заряд электрона,  $\delta$ - толщина межфазного слоя.

Энергия активации зарядов рассчитывалась из ТСД кривых по методу температурного положения максимумов тока ТСД. Установлено, что энергия активация для нанокompозитов меняется в пределах 0,84-1,1 эВ. Энергия активация для нанокompозиции ПП+5%ZrO<sub>2</sub> больше по сравнению с другими нанокompозициями. Показано, что с увеличением концентрации ZrO<sub>2</sub> в ПП толщина межфазного слоя увеличивается и получает свое максимальное значение при содержании 5% ZrO<sub>2</sub> в полипропилене.

**Таблица 3.**

**Параметры, рассчитанные из ТСД кривых для полимерных нанокompозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub>.**

Нанокompозиты	$\sigma \times 10^{-2}$ Кл/м <sup>2</sup>	Е <sub>лок.поля</sub> (кВ/м)	Е <sub>актив.</sub> (эВ)	$\delta$ (нм)
ПП+1%ZrO <sub>2</sub>	2,44	356	0,85	0,139
ПП+3%ZrO <sub>2</sub>	5,85	418	0,87	0,206
ПП+5%ZrO <sub>2</sub>	13,3	458	1,1	0,311
ПП+7%ZrO <sub>2</sub>	12,3	380	0,93	0,213
ПП+10%ZrO <sub>2</sub>	5,8	340	0,84	0,183

Как видно из рисунка 15, на кривых ТСД наблюдаются два основных максимума при температурах 393 К и 433 К, причем знак этих зарядов противоположный, т.е. происходит поляризация ответственных гомозарядов и гетерозарядов. Известно, что за гомозаряды ответственные заряды, накопленные на границе раздела между фазами нанокompозиций, а гетерозаряды ответственны за дипольные поляризации. Установлено, что величина гомозарядов в зависимости от концентрации изменяется с экстремумом, т.е. величина гомозарядов получает свое максимальное значение при 5%

содержании наночастиц  $ZrO_2$  в полимере. Методом ТСД экспериментально установлено, что в процессе поляризации под действием коронного разряда накапливаются заряды на поверхности образца, эти заряды создают достаточно большое внутреннее локальное поле и в поле этого заряда происходит поляризация наночастиц  $ZrO_2$ .

Изучены также ТСД кривые для полимерных нанокомпозитов на основе ПВДФ+ $ZrO_2$ . Установлено, что для ПВДФ наблюдается один максимум при температуре 453К; для нанокомпозита ПВДФ+5% $ZrO_2$  наблюдаются 2 основных максимума при 447 К и 460 К. Для нанокомпозита ПВДФ+10% $ZrO_2$  также наблюдаются 3 максимума при температурах 434 К, 447 К и 460 К, причем знак этих зарядов для данного нанокомпозита противоположный, т.е. происходит поляризация ответственных гомозарядов и гетерозарядов. Установлено, что величина гомозарядов в зависимости от концентрации изменяется с экстремумом, т.е. величина гомозарядов получает свое максимальное значение при 5% концентрации наночастиц  $ZrO_2$  в ПВДФ.

**Таблица 4.**

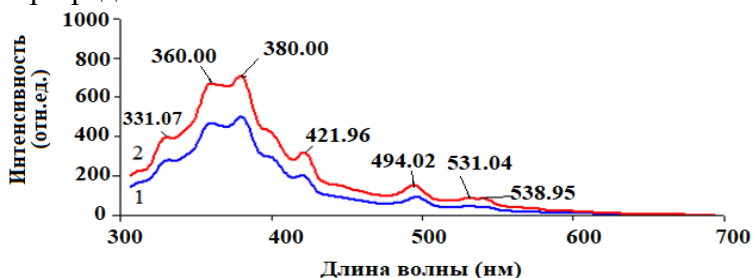
**Параметры, рассчитанные из ТСД кривых для полимерных нанокомпозитов на основе ПВДФ+ $ZrO_2$ .**

Нанокомпозиты	$\sigma \times 10^{-4}$ Кл/м <sup>2</sup>	$E_{\text{лок.поля}}$ (МВ/м)	$E_{\text{актив.}}$ (эВ)	$\delta$ (нм)
ПВДФ	8,29	3,75	1,26	-
ПВДФ+5% $ZrO_2$	88,25	39,89	1,25	12,49
ПВДФ+10% $ZrO_2$	72,75	37,36	1,55	11,67

В таблице 4 указаны значения величины поверхностной плотности заряда, накопленного на границе раздела фаз между компонентами нанокомпозиций, интенсивности внутреннего поля инжектированных зарядов, энергии активации и толщины межфазного слоя для нанокомпозитов ПВДФ+ $ZrO_2$ . Из таблицы 4 видно, что в процессе поляризации на границе раздела между компонентами нанокомпозиции ПВДФ+ $ZrO_2$  накапливаются большое количество электрических зарядов. Так, интенсивность внутреннего локального поля инжектированных зарядов для

ПВДФ составляет 3,75 МВ/м, для нанокompозита на основе ПВДФ+5%ZrO<sub>2</sub>-39,89 МВ/м, а для нанокompозита ПВДФ+10%ZrO<sub>2</sub>- 37,36 МВ/м. Показано, что с увеличением концентрации ZrO<sub>2</sub> в ПВДФ толщина межфазного слоя увеличивается и получает свое максимальное значение для нанокompозита на основе ПВДФ+5%ZrO<sub>2</sub>.

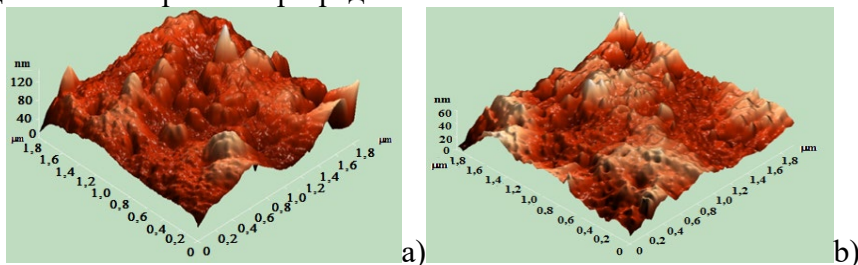
Исучено влияние процессов поляризации под действием коронного разряда на структуру и фотолюминесцентные свойства полимерных нанокompозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub>. На рис.16 приведены спектры фотолюминесценции нанокompозиции ПП+1%ZrO<sub>2</sub> до (1) и после (2) поляризации под действием коронного разряда.



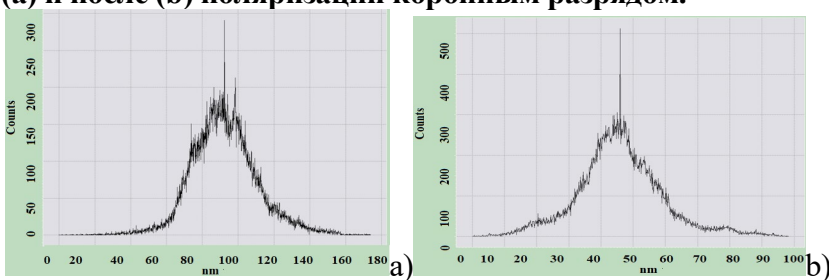
**Рис.16. Спектры фотолюминесценции нанокompозиции ПП+1%ZrO<sub>2</sub> до (1) и после (2) поляризации под действием коронного разряда.**

Спектры фотолюминесценции были сняты на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse при длине волны 300-700 нм. Установлено, что после поляризации увеличивается интенсивность фотолюминесценции, причем увеличение интенсивности люминесценции зависит от концентрации. Как было установлено ранее, под действием коронного разряда за счет граничных зарядов создается внутреннее локальное поле высокой интенсивности и под действием этого поля в нанокompозитах возбуждаются дополнительные люминесцентные центры. Заряды, накопленные на границе раздела нанокompозиции, меняют межфазные взаимодействия, которые приводят к возбуждению люминесцентных центров в наночастицах ZrO<sub>2</sub>, а это увеличивает интенсивность люминесценции в нанокompозитах.

Методом АСМ микроскопии исследованы поверхности нанокompозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> до и после поляризации под действием коронного разряда при 5% содержании ZrO<sub>2</sub> в матрице полипропилена. На рис.17 показаны АСМ 3D изображения нанокompозиции ПП+5%ZrO<sub>2</sub> до (а) и после (б) поляризации под действием коронного разряда.



**Рис.17. АСМ 3D изображения нанокompозиции ПП+5%ZrO<sub>2</sub> до (а) и после (б) поляризации коронным разрядом.**



**Рис.18. Гистограмма шероховатости нанокompозиции ПП+5%ZrO<sub>2</sub> до (а) и после (б) поляризации коронным разрядом.**

АСМ исследование рельефа образцов композиций ПП+ZrO<sub>2</sub> показывает, что рельеф образцов композиций сильно меняется после поляризации под действием коронного разряда. Видно, что после поляризации образцов полимерных нанокompозитов происходят существенные изменения их надмолекулярной структуры. На рис.18 показана гистограмма значений элементов изображений и среднеквадратичной шероховатости поверхности композиций на основе ПП+ZrO<sub>2</sub>. Как видно из гистограммы шероховатости, после поляризации рельеф композиций становится относительно гладким. Также показано, что среднеквадратичная шероховатость поверхности

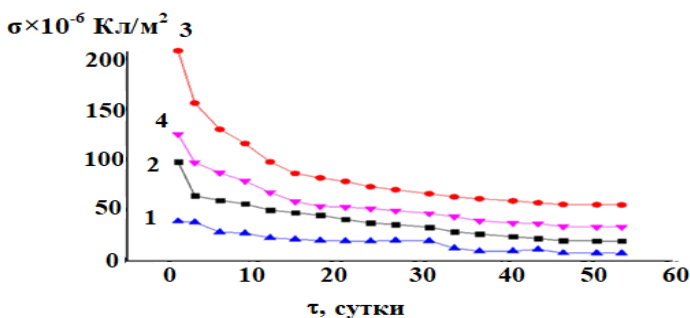


композиций для неполяризованных образцов составляет 60-120 нм, а для поляризованных образцов составляет 30-60 нм, т.е. после поляризации происходит измельчение структурных элементов.

Изучено также влияние других технологических факторов, в том числе термического отжига и температурно-временного режима кристаллизации на структуру и фотолюминесцентные свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> и ПВДФ+ZrO<sub>2</sub>. Установлено, что в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации наблюдается изменение интенсивности фотолюминесценции. Изменение интенсивности фотолюминесценции при всех длинах волн в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации объясняется активацией люминесцентных центров в наночастицах ZrO<sub>2</sub> за счет увеличения межфазных взаимодействий между наночастицами и полимера. В режиме медленного охлаждения полимерных нанокомпозитов формируются более крупные молекулярные структуры, а это приводит к ослаблению взаимодействий с наночастицами. В режиме быстрого охлаждения, т.е. в жидком азоте, формируются более мелкие кристаллиты и наночастицы при этом играют центра зародыша кристаллизации. Вследствие этого между полимером и наночастицами ZrO<sub>2</sub> в режиме охлаждения в жидком азоте наблюдаются более сильные межфазные взаимодействия и вследствие этого интенсивность фотолюминесценции резко увеличивается. Эти результаты хорошо коррелируются с данными, полученными из АСМ анализов полимерных нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> и ПВДФ+ZrO<sub>2</sub> в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации. Также были изучены фотолюминесцентные свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> и ПВДФ+ZrO<sub>2</sub> после термического отжига. Установлено, что интенсивность фотолюминесценции для нанокомпозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> при всех длинах волн увеличивается с увеличением температуры отжига до 120<sup>0</sup>С, а для нанокомпозитов на основе ПВДФ+ZrO<sub>2</sub> до 140<sup>0</sup>С. Возможными причинами значительного

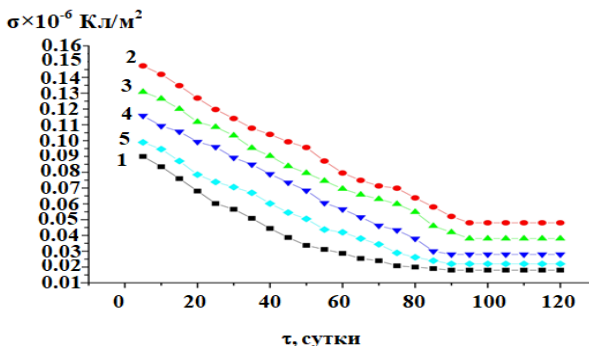
увеличения интенсивности фотолюминесценции после термического отжига является перераспределение носителей заряда между уровнями в запрещенной зоне или перезарядка центров рекомбинации и удаление адсорбированных на поверхности нанокompозитов органических соединений.

Изучено влияние условий поляризации на зарядовое состояние и электретные свойства полимерных нанокompозитов на основе ПП+TiO<sub>2</sub>.



**Рис.19.** Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $\sigma$  от времени  $\tau_{\text{хр}}$  хранения нанокompозитов на основе ПП+TiO<sub>2</sub>, подвергнутых коронному разряду: 1.ПП; 2.ПП+0,5%TiO<sub>2</sub>; 3.ПП+1%TiO<sub>2</sub>; 4. ПП+3%TiO<sub>2</sub>.

На рис.19 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов ( $\sigma$ ) от времени хранения ( $\tau_{\text{хр}}$ ) для полимерных нанокompозитов на основе ПП+TiO<sub>2</sub>, подвергнутых действию коронного разряда. Из рис.19 видно, что с увеличением содержания TiO<sub>2</sub> в ПП, поверхностная плотность электретных зарядов, измеренные индукционным методом, достигают максимального значения при 1% содержании TiO<sub>2</sub> в полипропилене. Первые исследования зависимости поверхностной плотности  $\sigma$  от времени показали, что  $\sigma$  постепенно падает, причем характер спада  $\sigma$  различен и зависит от концентрации TiO<sub>2</sub>. На рис.20 приведены изменения поверхностной плотности электретных зарядов  $\sigma$  от времени  $\tau_{\text{хр}}$  хранения нанокompозитов на основе ПП+TiO<sub>2</sub>, подвергнутых действию электротермополяризации.



**Рис.20.** Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $\sigma$  от времени  $\tau_{\text{хр}}$  хранения композиций, подвергнутых электротермополяризации при напряженности электрического поля  $E_{\text{п}}=5 \times 10^6 \text{ В/м}$ : 1.ПП; 2.ПП+1%TiO<sub>2</sub>; 3.ПП+3%TiO<sub>2</sub>; 4.ПП+5%TiO<sub>2</sub>; 5.ПП+10%TiO<sub>2</sub>.

Установлено, что поверхностная плотность зарядов для нанокомпозитов на основе ПП+1%TiO<sub>2</sub>, подвергнутого электротермополяризации, больше чем для нанокомпозитов с высоким содержанием наполнителя TiO<sub>2</sub> в полимерной матрице. Также установлено, что с увеличением содержания TiO<sub>2</sub> в матрице время жизни зарядов увеличивается до содержания 1% TiO<sub>2</sub>, а затем уменьшается. Установлено, что в случае коронного разряда поверхностная плотность электретных зарядов  $\sigma$  для нанокомпозитов на основе ПП+TiO<sub>2</sub> больше, чем для нанокомпозитов, подвергнутого действию электротермополяризации, а стабильный электретный заряд для композитов, подвергнутого электротермополяризации больше, чем в случае коронного разряда. В случае поляризации под действием электротермополяризации на межфазной границе накапливаются заряды как за счет миграционной поляризации, так и за счет инжекции носителей заряда с последующим захватом в ловушки полимера. В случае коронного разряда заряды накапливаются только при поверхностном слое, создавая на поверхности противопололе, что приводит к гашению и релаксации коронного заряда. Эти результаты доказывают, что объемные поляризационные заряды играют существенную роль в формировании электретного эффекта в нанокомпозитах, т.е

изменение электречных свойств нанокмполитных структур в зависимости от режима поляризации, в основном связано с изменением надмолекулярной структуры полимера и условий стабилизации в них зарядов.

Также методами ТГА и ДСК были изучены термические свойства полимерных нанокмполитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> и ПВДФ+ZrO<sub>2</sub>. Установлено, что введение наночастиц ZrO<sub>2</sub> в матрицу ПП при 1%-ном содержании смещает температуру окислительной деструкции ПП в сторону высоких температур и составляет 296,86<sup>0</sup>С (Таблица 5). Потеря массы непрерывно продолжается до температуры 489,94<sup>0</sup>С, а затем приобретает постоянное значение. При 3%-ном содержании наночастиц ZrO<sub>2</sub> в ПП температура начала термоокислительной деструкции смещается до 319,36<sup>0</sup>С и потеря массы непрерывно продолжается до 489,30<sup>0</sup>С. При 5%-ом содержании наночастиц ZrO<sub>2</sub> температура начала термоокислительной деструкции смещается до 372,53<sup>0</sup>С и потеря массы непрерывно продолжается до 513,66<sup>0</sup>С. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц ZrO<sub>2</sub> смещает температуру начала термоокислительной деструкции в сторону низких температур. Так при 10%-ном содержании наночастиц ZrO<sub>2</sub> температура начала деструкции составляет 345,94<sup>0</sup>С и потеря массы продолжается до 507,63<sup>0</sup>С. Таким образом, введение наночастиц ZrO<sub>2</sub> в матрицу ПП увеличивает термостабильность полипропилена. Учитывая, что ПП входит в состав широко применяемых промышленных термопластичных полимеров, то увеличение термостабильности ПП почти на 115,47<sup>0</sup>С (для ПП+5%ZrO<sub>2</sub>) расширит возможности применения полимерных нанокмполитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub>.

**Таблица 5.**

**Влияние наночастиц ZrO<sub>2</sub> на термическую стабильность полипропилена.**

Образцы	T <sub>нач.дестр</sub> (°C)	T <sub>интег.</sub> (°C)	T <sub>конеч.дестр</sub> (°C)
ПП	257,06	410,95	448,05
ПП+1%ZrO <sub>2</sub>	296,86	450	489,94
ПП+3% ZrO <sub>2</sub>	319,36	440	489,30
ПП+5% ZrO <sub>2</sub>	372,53	480	513,66
ПП+10% ZrO <sub>2</sub>	345,94	470	507,63

ТГА анализ нанокompозитов на основе ПВДФ+ZrO<sub>2</sub> показал, что при введении наночастиц ZrO<sub>2</sub> в полимерную матрицу ПВДФ при их содержании 3% в матрице происходит смещение температуры начала термоокислительной деструкции в сторону низких температур и составляет 296,2<sup>0</sup>С; при 5%-ном содержании ZrO<sub>2</sub> температура начала термоокислительной деструкции составляет 263,3<sup>0</sup>С. Установлено, что введение наночастиц ZrO<sub>2</sub> в матрицу ПВДФ уменьшает термостабильность нанокompозитов на основе ПВДФ+ZrO<sub>2</sub>.

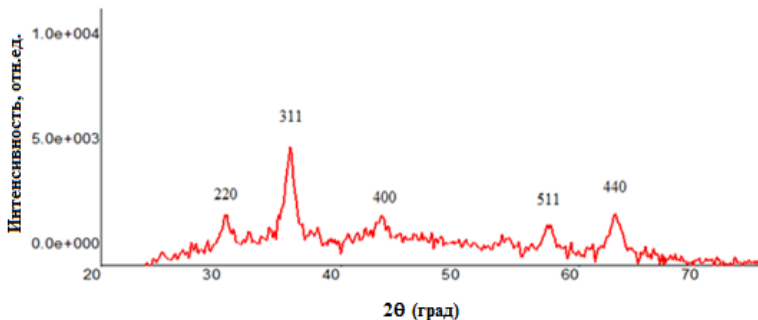
ДСК анализ нанокompозитов показал, что введение наночастиц ZrO<sub>2</sub> как в матрицу ПП, так и в ПВДФ увеличивает температуру кристаллизации нанокompозитов на их основе. Это еще раз показывает, что наночастицы ZrO<sub>2</sub> является хорошими зародышеобразующими частицами в матрице ПП и ПВДФ. Установлено, что степень кристалличности нанокompозитов с введением наночастиц ZrO<sub>2</sub> в матрицу полипропилена уменьшается, а в ПВДФ- увеличивается. В таблице 6 даны результаты ДСК измерений, полученных для нанокompозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> и ПВДФ+ZrO<sub>2</sub>.

**Таблица 6.**  
**Результаты ДСК измерений, полученных для нанокompозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub> и ПВДФ+ZrO<sub>2</sub>.**

Образцы нанокompозитов	T <sub>плавл</sub> (°C)	T <sub>крист.</sub> (°C)	Энтальпия плавления (Дж/г)	Степень кристалличности (%)
ПП	165.09	108.84	91.9	44.3
ПП+1%ZrO <sub>2</sub>	158.26	112.47	75.92	36.6
ПП+3%ZrO <sub>2</sub>	157.62	111.52	80.02	38.6
ПП+5%ZrO <sub>2</sub>	160.24	118.49	76.33	36.8
ПВДФ	150.39	112.37	40,3	38,3
ПВДФ+5%ZrO <sub>2</sub>	162.67	128.94	48,4	46,1
ПВДФ+10%ZrO <sub>2</sub>	166.01	129.68	46,9	44,6

**В четвертой главе** были синтезированы и стабилизированы наночастицы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, изучена взаимосвязь между структурой и свойствами нанокompозитов на основе ферромагнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и термопластичных полимеров ПП и ПВДФ. Магнитные наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были

подготовлены методом химического соосаждения на основе совместного осаждения  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в молярном соотношении 3:2 в аммиачном растворе ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) в качестве осаждающего агента в атмосфере азота. Наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  были синтезированы и стабилизированы в присутствии 4-х стабилизаторов-ПАВ: цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАВr), полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000), олеата натрия и додецилсульфата натрия, а также в присутствии обратных мицелл. На рис.21 показана дифрактограмма чистых магнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Как видно из рисунка 22 основные пики при  $30.36^\circ$  (220),  $35.68^\circ$  (311),  $43.3^\circ$  (400),  $57.36^\circ$  (511) и  $62.95^\circ$  (440) соответствуют наночастицам магнетита с кубической структурой типа шпинеля соответственно базе данных №00-001-1111.

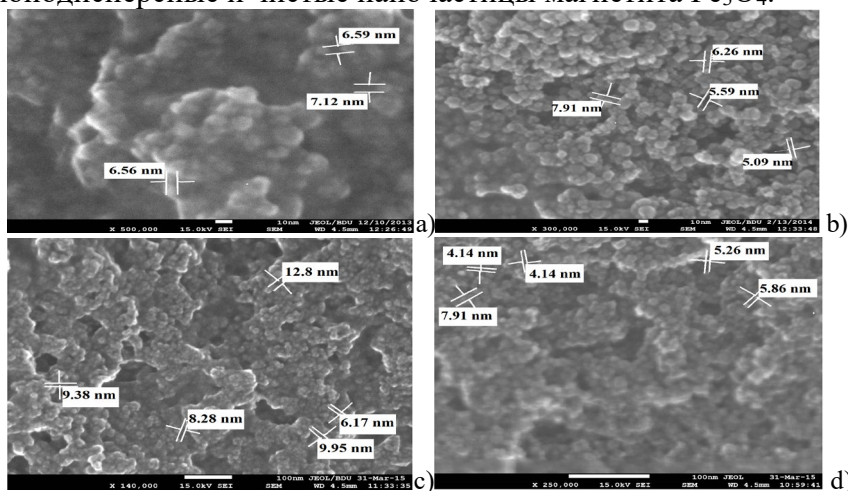


**Рис.21. Дифрактограмма наночастиц магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).**

На рис.22 показаны СЭМ изображения наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , стабилизированных в присутствии стабилизаторов-цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАВr) (а), полиэтиленгликоля (ПЭГ) (b), олеата натрия (с) и додецилсульфата натрия (d). Как видно из рисунка средний размер наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , стабилизированных в присутствии всех 4-х поверхностно-активных веществ составляет 5-10 нм.

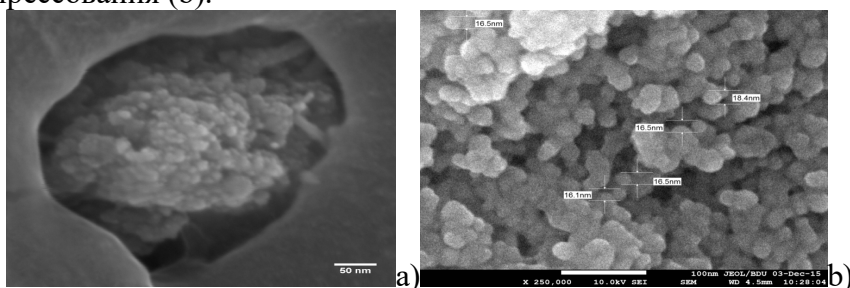
Выявлено, что контролируя условия химического соосаждения наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (природу и концентрацию поверхностно-активного вещества, концентрацию исходных реагентов, соотношение прекурсора и осаждающего агента, рН раствора (сильное или слабое основание), способ смешивания компонентов, тип пространственно-ограничительной среды

(мицелла, эмульсия, ПАВ и.т.д) можно получить однородные, монодисперсные и чистые наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$ .



**Рис.22. СЭМ изображения наночастиц  $Fe_3O_4$ , стабилизированных в присутствии ЦТАВr (а), ПЭГ (б), олеата натрия (с) и додецилсульфата натрия (д).**

В четвертой главе изучено также влияние технологического фактора на структуру и свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПП+ $Fe_3O_4$ . На рис.23 показаны СЭМ изображения полимерных нанокомпозитов на основе ПП+ $Fe_3O_4$ , полученных методом экструзии (а) и методом горячего прессования (б).

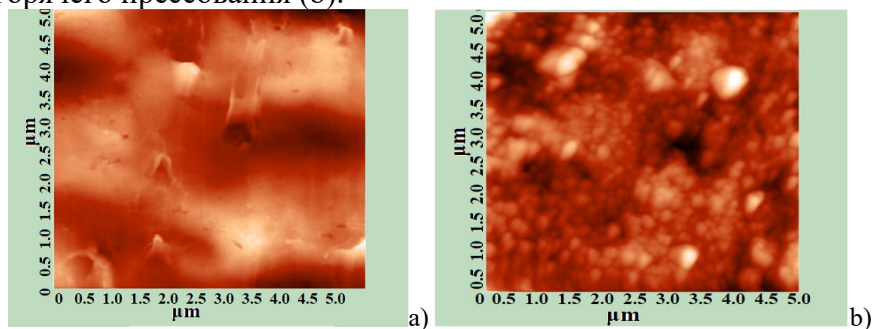


**Рис.23. СЭМ изображения нанокомпозитов на основе ПП+ $Fe_3O_4$ , полученных методом экструзии (а) и горячего прессования (б).**

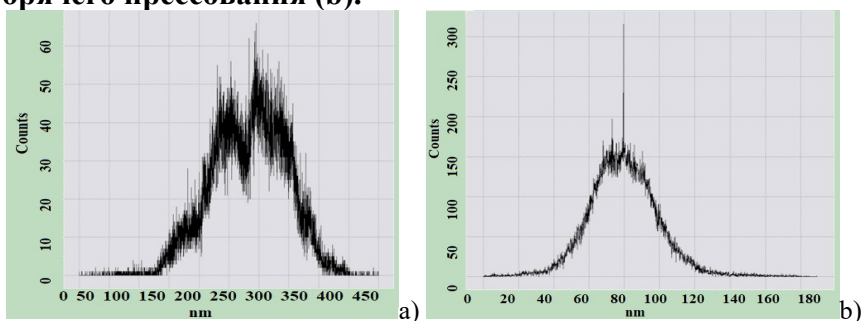
Как видно из рисунка, распределение наночастиц в

полимерных нанокомпозитах, полученных методом экструзии неоднородное и негомогенное. При низких содержаниях  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в матрице полипропилена наночастицы расположены между слоями полимерами в виде отдельных скоплений, с увеличением содержания наночастиц распределение наночастиц улучшается, но одновременно также увеличивается и количество агломерированных частиц в полимерной матрице.

Распределение наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в полимерных нанокомпозитах, полученных методом горячего прессования более однородное и монодисперсное. На рис.24 показаны АСМ 2D изображения нанокомпозитов на основе ПП+10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных как экструзионным методом (а), так и методом горячего прессования (б).



**Рис.24. АСМ 2D изображения нанокомпозитов на основе ПП+10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных методом экструзии (а) и горячего прессования (б).**

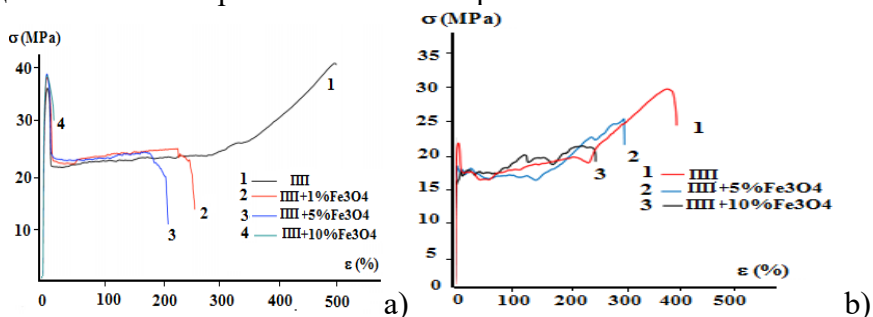


**Рис.25. Гистограмма шероховатости поверхности нанокомпозитов на основе ПП+10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных методом экструзии (а) и горячего прессования (б).**



На рис.25 показаны гистограммы шероховатости поверхности нанокomпозиций на основе ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных как экструзионным методом, так и методом горячего прессования. Как видно из рисунка 25, средняя шероховатость для полимерных нанокomпозитов на основе ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных экструзионным методом составляет 150-400 нм, а для нанокomпозиций, полученных методом горячего прессования ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -40-100 нм. Эта закономерность наблюдается почти для всех содержаний наночастиц магнетита в матрице полипропилена. Как видно из АСМ изображений и гистограмм шероховатости поверхности нанокomпозиций, надмолекулярная структура нанокomпозитов, полученных методом горячего прессования более упорядоченная, чем для нанокomпозитов, полученных методом экструзии.

На рис.26 показаны кривые зависимости относительного удлинения от механического напряжения для нанокomпозитов на основе ПП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных методом экструзии (а) и горячего прессования (b). Деформационные кривые сжатия нанокomпозитов были получены при помощи оборудования Zwick/Roell Z010 (Zwick/Roell GmbH, Germany). Для определения эластичности и модуля Юнга образцы, вырезанные в определенной форме, были подвергнуты растяжению под действием силы равной 1 кН со скоростью 10 мм/мин.

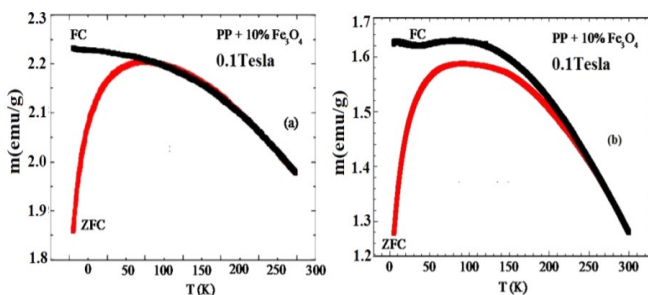


**Рис.26. Кривые зависимости относительного удлинения от механического напряжения для образцов нанокomпозитных пленок на основе ПП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных методом экструзии (а) и горячего прессования (b).**

Результаты испытаний на растяжение для нанокompозитов показывают, что введение наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в полипропилен как методом экструзии, так и методом горячего прессования вызвало уменьшение удлинения при разрыве нанокompозитов по сравнению с чистой матрицей. Для нанокompозитов, полученных методом экструзии, уменьшение относительного удлинения при разрыве более резкое. Это объясняется присутствием нескольких агломерированных наночастиц в полипропилене в результате процесса экструзии.

Однако, при введении наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в полимерную матрицу, как методом горячего прессования, так методом экструзии нанокompозиты по-прежнему демонстрируют высокую пластическую деформацию.

На рис.27 показана зависимость магнитного момента от температуры  $m(T)$  при индукции магнитного поля равной 0.1 Тл для нанокompозита на основе ПП+10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученного методом горячего прессования (а) и экструзии (б). Измерения температурных зависимостей намагниченности проводились в двух режимах: 1) образец охлаждался в магнитном поле (FC); 2) образец охлаждался в отсутствие магнитного поля (ZFC).



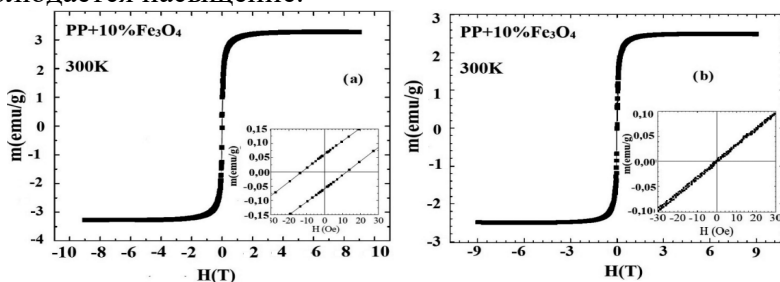
**Рис.27. Зависимость магнитного момента нанокompозиции на основе ПП+10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученного методом горячего прессования (а) и экструзии (б), от температуры при индукции магнитного поля равной 0,1 Тесла.**

Для измерения намагниченности образцы охлаждались от комнатной температуры в нулевом поле до 5 К, затем включалось поле при индукции 0,1 Тл и проводились измерения при нагреве до 300 К (ZFC) и последующем

охлаждении до низкой температуры (FC). После этого образец снова охлаждали, и магнитный момент был получен в присутствии поля.

Из рисунка 27 видно, что температура блокировки для полимерного нанокompозита на основе ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученного методом горячего прессования составляет 90 К, а для нанокompозита полученного методом экструзии 200 К, т.е. нанокompозиты, полученные методом горячего прессования сохраняют свои магнитные свойства даже при низких температурах, а нанокompозиты, полученные методом экструзии-только при комнатной температуре.

На рис.28 представлены зависимости удельной намагниченности нанокompозиции на основе ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных методом горячего прессования (а) и экструзии (b), в зависимости от интенсивности магнитного поля. Видно, что с ростом магнитного поля наблюдается увеличение значения удельной намагниченности нанокompозитов. Установлено, что с увеличением напряженности магнитного поля для нанокompозита на основе ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученного методом горячего прессования, намагниченность увеличивается до 3 emu/g, а затем наблюдается насыщение. Для нанокompозита на основе ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученного методом экструзии, удельная намагниченность увеличивается до 2,5 emu/g, а затем наблюдается насыщение.

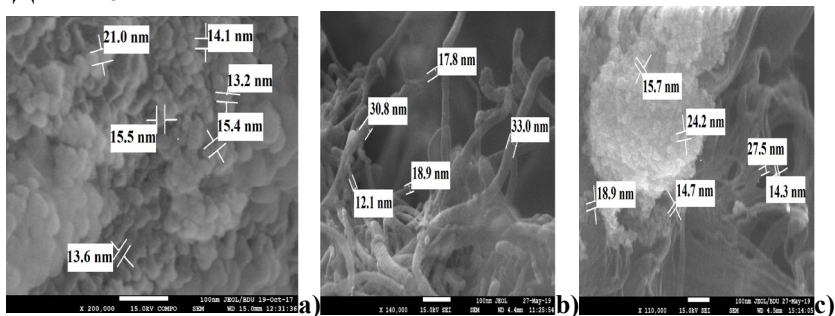


**Рис.28. Зависимость удельной намагниченности нанокompозиции на основе ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученного методом горячего прессования (а) и экструзии (b), от напряженности магнитного поля при температуре  $T=300$  К. Для нанокompозитов на основе ПП+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных как**

экструзионным методом, так и методом горячего прессования гистерезис не наблюдается, что доказывает суперпарамагнитное поведение данных нанокompозитов.

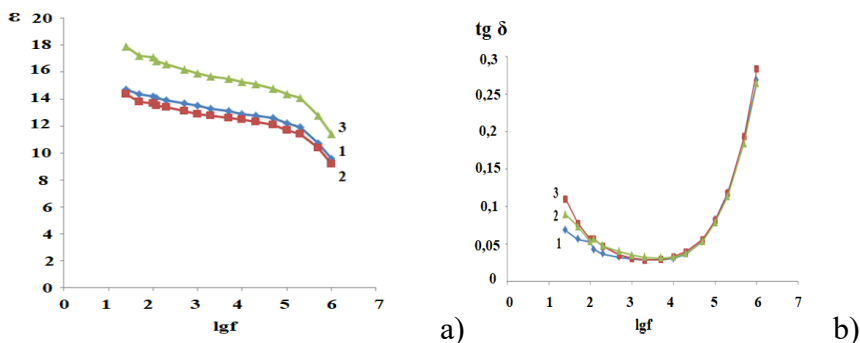
Установлено, что основное преимущество нанокompозитов, полученных методом горячего прессования по сравнению с другими методами получения определяется гомогенным распределением наполнителя в матрице полимера и бездефектной структурой. В то же время надмолекулярную структуру полимерных нанокompозитов, полученных методом горячего прессования, можно варьировать в широком диапазоне и получить наноструктуры с различной магнитной анизотропией. А это создает возможность создания магнитных нанокompозитных структур с отличительными магнитными свойствами.

Также были получены и исследованы трехкомпонентные полимерные нанокompозиты на основе ПВДФ, наночастиц магнетита ( $Fe_3O_4$ ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). На рис.29 показаны СЭМ изображения полимерных нанокompозитов на основе ПВДФ+ $Fe_3O_4$  (а), ПВДФ+МУНТ (б) и ПВДФ+ $Fe_3O_4$ +МУНТ (с). Практически увеличение размеров как наночастиц магнетита, так и углеродных нанотрубок, при формировании трехкомпонентного нанокompозита на основе ПВДФ+ $Fe_3O_4$ +МУНТ не наблюдалось. Так, средний диаметр углеродных нанотрубок в случае двухкомпонентного ПВДФ+МУНТ и трехкомпонентного нанокompозита ПВДФ+ $Fe_3O_4$ +МУНТ составляет 12-30 нм.



**Рис.29. СЭМ изображения полимерных нанокompозитов на основе ПВДФ+ $Fe_3O_4$  (а), ПВДФ+МУНТ (б) и ПВДФ+ $Fe_3O_4$ +МУНТ (с).**

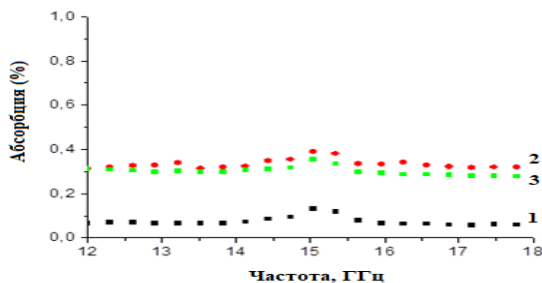
Изучены электрофизические свойства трехкомпонентных полимерных нанокомпозитов на основе ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+МУНТ. Изучение электрофизических свойств, в том числе измерение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного сопротивления нанокомпозитов производилось с помощью измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20. С применением широкополосного измерителя иммитанса Е7-20 проводилось измерение частотной зависимости емкостей и диэлектрических потерь при температуре Т=293К в интервале частот f=25Hz-1MHz. На рис.30 показаны зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) для полимерных нанокомпозитов на основе ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+МУНТ в зависимости от частоты. Как видно из рис.30 (а), в зависимости от частоты диэлектрическая проницаемость нанокомпозитов на основе ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+МУНТ резко уменьшается. Это объясняется ухудшением поляризационных процессов нанокомпозитов с увеличением частоты. Из рис.30 (b) видно, что тангенс диэлектрических потерь нанокомпозитов уменьшается до 1 кГц, а после 1 кГц наблюдается увеличение диэлектрических потерь нанокомпозитов на основе ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+МУНТ.



**Рис.30. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (b) для нанокомпозитов на основе ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+МУНТ в зависимости от частоты: 1.ПВДФ+5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+5%МУНТ;2.ПВДФ+5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+10%МУНТ ;3.ПВДФ+5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+15%МУНТ.**

Увеличение диэлектрических потерь нанокompозитов при высоких частотах показывает увеличение диссипации энергии при высоких частотах в широком диапазоне частот нанокompозитов. Из данной зависимости можно сделать вывод, что данные трехкомпонентные полимерные нанокompозиты возможно перспективно использовать в качестве радиопоглощающих материалов.

На рис.31 представлены значения коэффициента поглощения сверхвысокочастотных волн для нанокompозитов ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), ПВДФ+МУНТ (2) и ПВДФ+5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+10%МУНТ (3). Анализ спектров поглощения в зависимости от частоты показывает, что максимальные значения коэффициента поглощения электромагнитных волн наблюдаются для композитов, содержащих 20% МУНТ в матрице ПВДФ. Очень близкие значения поглощения наблюдаются у трехкомпонентных нанокompозитов, содержащих ПВДФ+5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+10%МУНТ. Увеличение поглощающей способности магнитных нанокompозитов при радиочастотных диапазонах волн объясняется тем, что с увеличением концентрации магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значение магнитной проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь нанокompозитов увеличивается, а это приводит к росту потерь электромагнитной энергии при высоких частотах и увеличению поглощения сверхвысокочастотных волн.



**Рис.31. Коэффициент поглощения сверхвысоко-частотных волн композитами на основе ПВДФ+40%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), ПВДФ+20%МУНТ (2), ПВДФ+5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+10%МУНТ.**

Следовательно, можно сделать вывод, что комбинирование электропроводящих (МУНТ) и магнитных ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) включений позволяет получать материалы с высоким поглощением сверхвысокочастотных электромагнитных волн и при этом экономить дорогостоящие многостенные углеродные нанотрубки.

В пятой главе исследованы оптические, фотолюминесцентные и электрофизические свойства нанокomпозиции на основе термопластичных полярных (ПВДФ) и неполярных (ПП) полимеров и полупроводниковых наночастиц сульфидов металлов CdS, PbS и ZnS. Наночастицы PbS, ZnS и CdS были стабилизированы в присутствии поверхностно-активного вещества-ЦТАBr методом химического осаждения из коллоидных растворов соответствующих прекурсоров солей хлорида кадмия, хлорида цинка и ацетата свинца. В качестве осаждающего агента был использован сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$ . На рис.32 показана дифрактограмма наночастиц сульфида свинца. Как видно из рис.32, основные пики на дифрактограмме при  $2\theta$  равной  $26,78^\circ$  (111);  $30,11^\circ$  (200);  $43,37^\circ$  (220);  $51,1^\circ$  (311);  $53,97^\circ$  (222);  $62,54^\circ$  (400);  $68,63^\circ$  (331);  $71,0^\circ$  (420);  $79,38^\circ$  (422) и  $85,19^\circ$  (511) принадлежат наночастицам сульфида свинца галенитного типа. PbS кристаллизуется в кубической решетке типа B1 (NaCl) с пространственной группой  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  с параметрами кристаллической решетки 0,594 нм, 0,5936 нм или 0,5929 нм в соответствии с базой данных ICDD № 00-210-4270

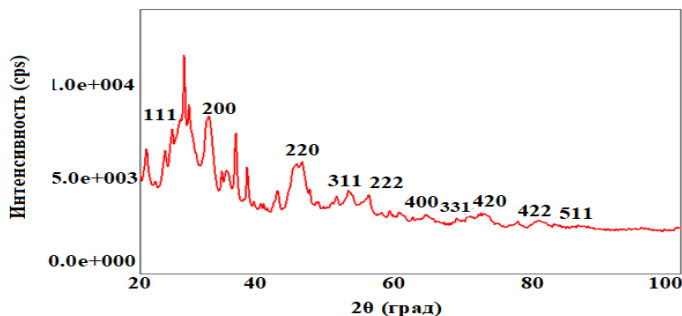
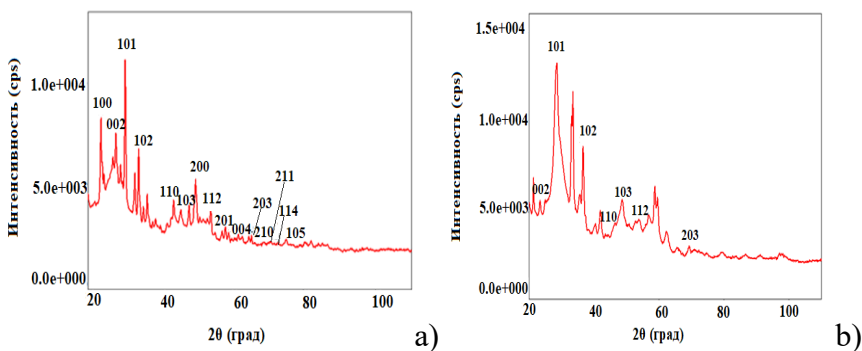
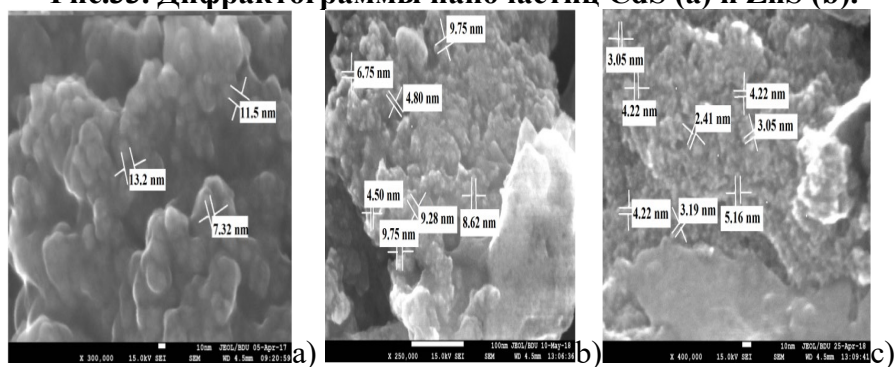


Рис.32. Дифрактограмма наночастиц PbS.

На рис.33 (а) и (b) показаны дифрактограммы наночастиц сульфида кадмия и цинка. Пики, наблюдаемые на дифрактограмме 33 (а) при  $2\theta$  равной  $24,9^{\circ}$  (002);  $26,6^{\circ}$  (101);  $28,3^{\circ}$  (102);  $36,8^{\circ}$  (110);  $43,9^{\circ}$  (103);  $48,1^{\circ}$  (200);  $51,1^{\circ}$  (112);  $52,1^{\circ}$  (201);  $53,1^{\circ}$  (004);  $54,9^{\circ}$  (202);  $67,1^{\circ}$  (203);  $69,6^{\circ}$  (210);  $71,2^{\circ}$  (211);  $72,8^{\circ}$  (114) и  $75,9^{\circ}$  (105), принадлежат гексагональной структуре CdS типа вюрцита, с параметрами кристаллической решетки 4.16, 4.16 и 6.77 Å в соответствии с базой ICSD № 00-101-1054, присущая стабильному состоянию сульфида кадмия. Пики, наблюдаемые на дифрактограмме 33 (b) при  $2\theta$  равной  $28.5^{\circ}$  (002),  $30.5^{\circ}$  (101),  $39.5^{\circ}$  (102),  $47.5^{\circ}$  (110),  $51.5^{\circ}$  (103),  $56.5^{\circ}$  (112) и  $73.0^{\circ}$  (203) принадлежат наночастицам сульфида цинка с гексагональной кристаллической решеткой типа вюрцита соответственно базе данных ICSD №00-101-1195.



**Рис.33. Дифрактограммы наночастиц CdS (а) и ZnS (b).**

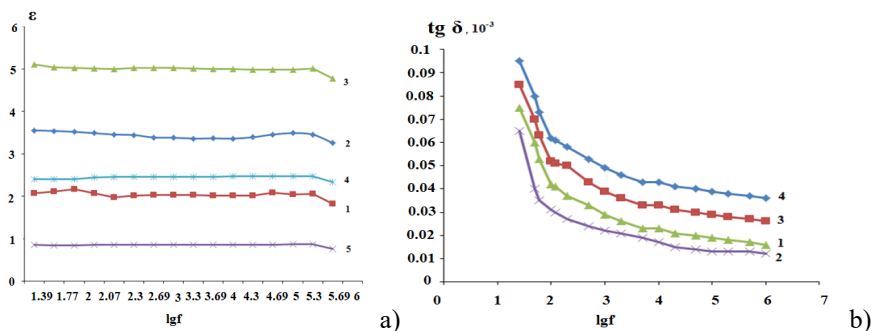


**Рис.34. СЭМ изображения наночастиц PbS (а), CdS (b) и ZnS (с), стабилизированных в присутствии ЦТАВг.**



На рис.34 показаны СЭМ изображения наночастиц PbS (а), CdS (b) и ZnS (c), стабилизированных в присутствии ЦТАBr. Как видно, из СЭМ изображений, средний размер наночастиц PbS составляет 7-13 нм, наночастиц CdS-5-10 нм, а наночастиц- ZnS- 3-5 нм.

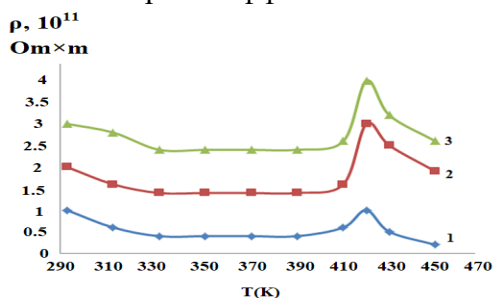
На рис.35 показаны графики зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (а) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (b) от частоты для нанокомпозитов на основе ПП+PbS.



**Рис.35. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (а) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (b) нанокомпозитов от частоты: а) 1.ПП; 2.ПП+1%PbS; 3. ПП+3%PbS; 4.ПП+5%PbS; 5.ПП+10%PbS; б)1.ПП; 2.ПП+3%PbS; 3. ПП+5%PbS; 4. ПП+10%PbS.**

Как видно из графика 35 (а), при введении наночастиц PbS в ПП значение  $\epsilon$  нанокомпозитов увеличивается до 3% содержания наночастиц PbS, а затем уменьшается. Из рис.35 также видно, что  $\epsilon$  в зависимости от частоты при всех концентрациях не меняется и только при высоких частотах значение диэлектрической проницаемости уменьшается. Уменьшение  $\epsilon$  при высоких частотах связано с ухудшением поляризационных процессов. Также из рис.35 (b) видно, что  $\text{tg}\delta$  в зависимости от частоты уменьшается, однако при высоких частотах скорость падения  $\text{tg}\delta$  уменьшается. Максимальное значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и минимальное значение тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  при 3% наночастиц PbS объясняется тем, при данном содержании

наночастицы PbS играют роль центра кристаллизации в матрице полимера. Уменьшение  $\text{tg}\delta$  с введением наночастиц PbS в полимерную матрицу связано с формированием более оптимальной структуры и с тем, что наночастицы PbS ведут себя как структурообразователь в полимерной матрице полипропилена. На рис.36 показана зависимость удельного сопротивления нанокomпозиций на основе ПП+PbS от температуры и видно, что для нанокomпозиций на основе ПП+PbS удельное сопротивление  $\rho$  в зависимости от температуры при небольшом интервале изменения температур скачкообразно меняется, т.е. наблюдается позисторный эффект.



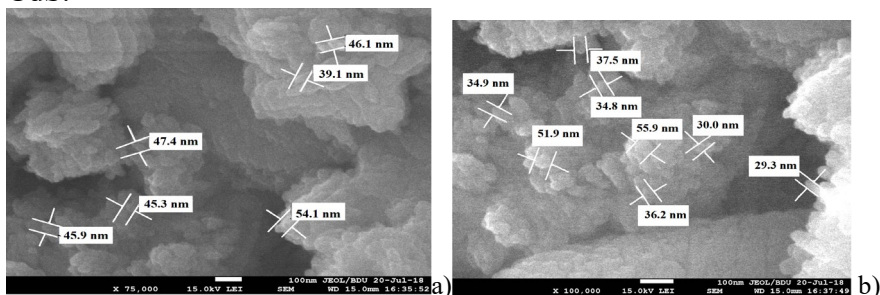
**Рис.36. Зависимость удельного сопротивления нанокomпозиций от температуры: 1. ПП+1%PbS; 2. ПП+3%PbS; 3. ПП+10%PbS.**

Резкое изменение сопротивления в зависимости от температуры объясняется увеличением расстояния между наночастицами вследствие разрушения кристаллической фазы полимерной матрицы.

Были также изучены фотолюминесцентные свойства нанокomпозиций на основе ПП+PbS в зависимости от концентрации наночастиц PbS. Установлено, что интенсивность фотолюминесценции увеличивается с увеличением концентрации наночастиц PbS до 3% содержания, затем уменьшается. Известно, что объемный сульфид свинца PbS дает фотолюминесценцию в инфракрасной области в диапазоне длин волн 1000-1200 нм. С уменьшением размеров наночастиц PbS, в полимерных нанокomпозитах на основе ПП+PbS, вследствие квантово-размерных эффектов, пик фотолюминесценции

смещается с дальней инфракрасной области в ближнюю ИК-область и наблюдается при 765 нм.

**В пятой главе** также были получены и изучены гибридные полимерные наноконпозиты на основе ПП+CdS/ZnS, ПВДФ+CdS/ZnS, ПП+PbS/CdS, ПВДФ+PbS/CdS. На рис.37 даны СЭМ изображения гибридных наноконпозитов на основе ПП+CdS/ZnS в зависимости от концентрации наночастиц ZnS и CdS.

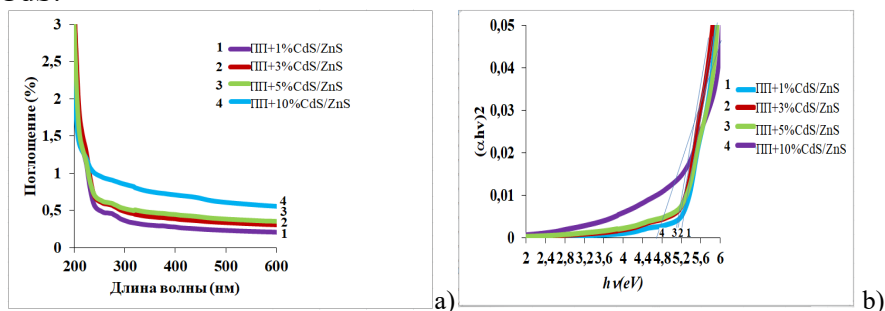


**Рис.37. СЭМ изображения гибридных наноконпозитов на основе ПП+CdS/ZnS в зависимости от концентрации наночастиц ZnS и CdS: а) ПП+3%CdS/ZnS; б) ПП+5%CdS/ZnS.**

СЭМ изображения показывают, что наночастицы ZnS и CdS одинаково равномерно распределены внутри полимерной матрицы. Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц увеличивается средний размер наночастиц как сульфида цинка, так и сульфида кадмия. Так, средний размер наночастиц для гибридного наноконпозита на основе ПП+3%CdS/ZnS составляет 40-54 нм, для ПП+5%CdS/ZnS-29-56 нм. Также установлено, что наночастицы CdS и ZnS распределены в полимерной матрице в виде отдельных дисперсных фаз.

Методом ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии были изучены спектры поглощения гибридных наноконпозитов на основе ПП+CdS/ZnS. УФ спектры поглощения наноконпозитов были исследованы на спектрофотометре Specord 250 Plus при комнатной температуре при длине волны 200-600 нм. Из УФ спектров поглощения методом экстраполяции рассчитана

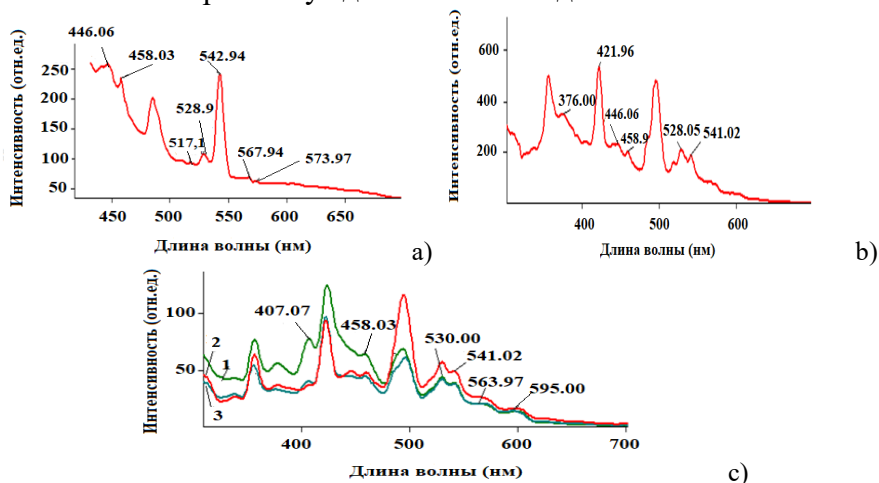
ширина запрещенной зоны нанокompозитов. Были изучены спектры УФ поглощения и край оптического поглощения для нанокompозитов на основе ПП+ZnS, ПП+CdS и ПП+CdS/ZnS. Было установлено, что для нанокompозитов на основе ПП+ZnS ширина запрещенной зоны составляет 3,65 эВ, для ПП+CdS-2,8 эВ, а для гибридного нанокompозита ПП+CdS/ZnS- 4,6 эВ. На рис.38 показаны УФ спектры поглощения (а) и край оптического поглощения (b) для гибридных нанокompозитов на основе ПП+CdS/ZnS в зависимости от концентрации наночастиц ZnS и CdS.



**Рис.38. УФ спектры поглощения (а) и край оптического поглощения (b) для гибридных нанокompозитов на основе ПП+CdS/ZnS в зависимости от концентрации наночастиц CdS и ZnS: 1. ПП+1%CdS/ZnS, 2. ПП+3%CdS/ZnS, 3. ПП+5%CdS/ZnS, ПП+10%CdS/ZnS.**

Установлено, что ширина запрещенной зоны для гибридных нанокompозитов ПП+CdS/ZnS уменьшается с увеличением содержания наночастиц ZnS и CdS в матрице полимера. Так, для гибридного нанокompозита на основе ПП+1%CdS/ZnS ширина запрещенной зоны составляет 5,2 эВ; для нанокompозита на основе ПП+3%CdS/ZnS и ПП+5%CdS/ZnS- 5,1 эВ, а для нанокompозита на основе ПП+10%CdS/ZnS- 4,6 эВ. Уменьшение ширины запрещенной зоны нанокompозитов с увеличением содержания наночастиц объясняется увеличением и агломерированием наночастиц в зависимости от содержания наночастиц CdS и ZnS. На рис.39 показаны фотолюминесцентные спектры нанокompозитов на основе ПП+CdS, ПП+ZnS и ПП+CdS/ZnS. Спектры

фотолюминесценции для нанокomпозиции ПП+CdS изучены при возбуждении светом с длиной волны 398 нм, спектры фотолюминесценции для нанокomпозиции на основе ПП+ZnS-при возбуждении светом с длиной волны 260 нм, а спектры фотолюминесценции для нанокomпозита на основе ПП+CdS/ZnS-при возбуждении светом с длиной волны 260 нм.



**Рис.39. Спектр фотолюминесценции нанокomпозитов на основе ПП+CdS (а), ПП+ZnS (б) и ПП+CdS/ZnS (с) (1. ПП+1%CdS/ZnS, ПП+5%CdS/ZnS, ПП+10%CdS/ZnS).**

Как видно из рисунка 39 (а), пики при длинах волн 446 нм, 458 нм, 465 нм, 517 нм, 528 нм, 542 нм, 567 нм и 573 нм принадлежат наночастицам CdS. Для монокристаллического CdS излучение при межзонной рекомбинации имеет длину волны 517 нм. Для квантовых точек CdS наблюдается синий сдвиг, т.е. уменьшение длины волны излучения. Основные пики наблюдаемые на рис. 39 (б) принадлежат наночастицам сульфида цинка. Как видно из рисунка 39 (с), при 1% содержании наночастиц CdS и ZnS интенсивность фотолюминесценции является максимальным, с дальнейшим увеличением содержания наночастиц интенсивность фотолюминесценции уменьшается. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации наночастиц увеличивается их размер и уменьшается удельная поверхность, а это приводит к

уменьшению контактирующей области между полимером и наночастицей. Уменьшение межфазной границы приводит к уменьшению межфазных взаимодействий, а это в свою очередь к изменению интенсивности фотолюминесценции. Из данных фотолюминесцентных спектров можно сделать вывод, что при получении гибридных нанокомпозитов, таких как, ПП+CdS/ZnS происходит расширение спектрально чувствительной области спектра. Следовательно, установлено, что впервые разработанные в диссертационной работе, гибридные нанокомпозиты могут люминесцировать при широком диапазоне длин волн, что делает возможным применение данных нанокомпозитов в различных областях, в том числе в качестве активных элементов солнечных батарей, дисплеев, преобразователей и т.д. Также была обнаружена фоточувствительность пленок гибридных нанокомпозитов на основе ПВДФ+CdS/ZnS. Установлено, что нанокомпозиты с 3%, 5% и 10% массовым содержанием наночастиц CdS и ZnS проявляют фоточувствительность в области длин волн 330-590 нм. Независимо от содержания наночастиц в коротко и длинноволновой части спектра наблюдаются максимумы, соответствующие ширине запрещенной зоны наночастиц CdS и ZnS. Наличие обоих максимумов свидетельствует о том, что наночастицы CdS и ZnS не образуют в матрице ПВДФ твердый раствор. Определено, что для нанокомпозита ПВДФ+3%CdS/ZnS фоточувствительность наблюдается при длине волны 340 нм и 504 нм, в то время как для нанокомпозита ПВДФ+10%CdS/ZnS она наблюдается при длинах волн 345 нм и 494,7 нм. Также видно из рисунка, с увеличением содержания наночастиц увеличивается интенсивность максимума, характерного для CdS, а интенсивность максимума для ZnS уменьшается. То есть, с увеличением содержания наночастиц при поглощении света доминирующую роль играют наночастицы CdS. Это объясняется тем, что с увеличением содержания наночастиц уменьшается удельное сопротивление наночастиц CdS и ZnS, связанное с рассеиванием света.

**Шестая глава** посвящена изучению возможностей

применения полимерных нанокомпозитов на основе термопластичных полимеров ПП и ПВДФ и наночастиц металлов, оксидов и сульфидов металлов в различных областях промышленности и техники. Разработанные в диссертационной работе полимерные нанокомпозиты на основе ПП, ПВДФ и наночастиц  $ZrO_2$  (ПП+ $ZrO_2$  и ПВДФ+ $ZrO_2$ ),  $TiO_2$  (ПП+ $TiO_2$  и ПВДФ+ $TiO_2$ ), проявили электретный эффект, которые заметно превосходят по своим характеристикам известные традиционные аналоги, что делает возможным применять данные нанокомпозиты для получения высокоэффективных электретных микрофонов, электроакустических устройств и т.д. Было установлено, что время жизни электретных зарядов для полимерных нанокомпозитов на основе ПВДФ+ $TiO_2$  составляет 485 суток; для нанокомпозитов на основе ПП+ $TiO_2$  - 321 суток; для ПП+ $ZrO_2$  - 225 суток, а для ПВДФ+ $ZrO_2$  - 257 суток.

Также показано, что для практического применения полимерных нанокомпозитов в условиях повышенных температур, большое значение имеет их термическая стойкость. Установлено, что введение наночастиц в матрицу термопластичных полимеров позволяют существенно увеличить физико-механические и теплофизические характеристики нанокомпозитов, таких как термостабильность, механическая прочность, энтальпия плавления, температуры кристаллизации и плавления нанокомпозитов и т.д. Разработанные полимерные нанокомпозиты, такие как ПП+ $ZrO_2$ , ПП+ $TiO_2$ , ПП+ $Fe_3O_4$ , ПП+Cu, ПП+Fe обладают повышенной термостабильностью по сравнению с исходным полипропиленом и с другими традиционными нанокомпозитами, полученными на основе полипропилена.

Разработанные полимерные нанокомпозиты на основе термопластичных полимеров и суперпарамагнитных наночастиц магнетита были испытаны на поглощение электромагнитных волн в сверхвысокорadioчастотном диапазоне (0,1-30 ГГц). В Таблице 7 показаны результаты поглощения сверхвысокочастотных электромагнитных волн (0,1-30 ГГц) магнитными нанокомпозитами на основе ПП+ $Fe_3O_4$  и ПВДФ+ $Fe_3O_4$ . Как видно из Таблицы 7, с увеличением концентрации наночастиц  $Fe_3O_4$  в

полимерах ПП и ПВДФ поглощение электромагнитных волн увеличивается.

**Таблица 7.**

**Результаты поглощения сверхвысокочастотных (СВЧ) волн нанокompозициями на основе ПП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.**

№	Образцы	% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Толщина а (мкм)	I <sub>0</sub> (μA)	I (μA)	Поглощение СВЧ волн (%)
1	ПП+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	400	260	220	15
3	ПП+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	400	275	233	16
4	ПП+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	400	275	230	17
5	ПП+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40	400	275	213	23
6	ПВДФ+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	500	260	245	6
7	ПВДФ+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	500	260	232	11
8	ПВДФ+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	500	260	172	34
9	ПВДФ+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40	500	260	168	36
10	ПВДФ+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40	1,1	260	148	43
11	ПВДФ+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40	1,668	260	101	62

Так, при содержании 5% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в ПП поглощение сверхчастотных волн составляет 15%; при 10%-ом содержании- 16%; при 20%-ном содержании- 17%; при 40% составляет 23%. Как видно из Таблицы 7 в нанокompозите на основе ПВДФ+5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при толщине образца 500 мкм поглощение сверхчастотных волн составляет 6%; в ПВДФ+10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при толщине образца 500 мкм- 11%; в ПВДФ+20%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при толщине образца 500 мкм- 34%; в ПВДФ+40%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при толщине образца 500 мкм- 36%. При увеличении толщины образцов наблюдалось резкое увеличение поглощения сверхвысокочастотных волн. Для нанокompозита на основе ПВДФ+40%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при толщине образца равной 1100 мкм (1,1 мм) поглощение сверхвысокочастотных волн составляет 43%, а при толщине образца 1668 мкм (1,668 мм)-62%. Таким образом, установлено, что полимерные магнитные нанокompозитные материалы на основе термопластичных полимеров ПП и ПВДФ и наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обладают способностью поглощать сверхвысокочастотные волны в диапазоне частот 0,1-30 ГГц. Это объясняется тем, что наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> являются однодоменными частицами и проявляют суперпарамагнитные свойства и в результате индукционных процессов, легко



поворачиваясь, создают вокруг себя переменное магнитное поле при попадании на них электромагнитных волн высокой частоты. В результате электромагнитные волны теряют свою энергию и происходит их поглощение. Также с увеличением концентрации магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  значение магнитной проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь нанокompозитов увеличивается, что в свою очередь приводит к росту потерь электромагнитной энергии при высоких частотах и в результате увеличивается поглощающая способность магнитных нанокompозитов при радиочастотных диапазонах волн. Таким образом, эти результаты свидетельствуют о том, что данные полимерные нанокompозиты могут быть успешно применены в военной и оборонной промышленности в случае разработки на их основе тонких нанокompозитных покрытий, которые будут поглощать сверхвысокочастотные волны и делать объекты невидимыми. Также в диссертационной работе установлено, что нанокompозиты на основе ПП+ $Fe_3O_4$ , полученные методом горячего прессования, поглощают сверхвысокочастотные волны лучше, чем нанокompозиты, полученные методом экструзии (Таблица 8).

**Таблица 8.**

**Результаты поглощения сверхвысокочастотных волн магнитными полимерными нанокompозициями на основе ПП+ $Fe_3O_4$ , полученных методом горячего прессования и экструзии.**

№	Образцы	Толщина (мкм)	$I_0$ (μA)	I (μA)	Поглощение СВЧ волн (%)
1	ПП+10% $Fe_3O_4$ (мет.горяч.прес.)	400	275	235	16
2	ПП+20% $Fe_3O_4$ (мет.горяч.прес.)	400	275	230	17
3	ПП+40% $Fe_3O_4$ (мет.горяч.прес)	400	275	213	23
4	ПП+10% $Fe_3O_4$ (мет.экстр.)	400	270	254	6
5	ПП+20% $Fe_3O_4$ (мет.экстр.)	400	270	244	10
6	ПП+40% $Fe_3O_4$ (мет.экстр.)	400	270	232	14

Это объясняется тем, что электромагнитные волны беспрепятственно могут проходить через дефекты композитов, полученных экструзионным методом. В то же время надмолекулярной структурой полимерных нанокомпозитов, полученных методом горячего прессования, можно варьировать в широком диапазоне и получить наноструктуры с различной магнитной анизотропией. А это в свою очередь создаст возможность получения магнитных нанокомпозитных структур с отличительными магнитными свойствами.

Выявлено, что полимерные нанокомпозиты на основе ПП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ПВДФ+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, проявляют магниторезистивный эффект. Благодаря данному эффекту возможно использование данных магнитных полимерных нанокомпозитов при создании различных устройств и аппаратуры для магнитной записи. Также данные полимерные нанокомпозиты перспективны для разработки высокочувствительных сенсоров, которые способны реагировать даже на малое изменение магнитного поля.

Установлено, что гибридные нанокомпозиты на основе полупроводниковых наночастиц PbS, ZnS и CdS могут люминесцировать при широком диапазоне длин волн, что делает возможным применение данных нанокомпозитов в различных областях, в том числе в качестве активных элементов солнечных батарей, дисплеев, преобразователей и т.д. Также высокая фоточувствительность данных гибридных полимерных нанокомпозитов может позволить успешно применять их в качестве эластичных фоторезисторов.

## ВЫВОДЫ

1. Были синтезированы наночастицы металлов кобальта, никеля, железа, меди, оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , сульфидов металлов  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$  и  $\text{ZnS}$ . Установлено, что варьируя условия химического осаждения: природу поверхностно-активного вещества, концентрацию ПАВ, концентрацию исходных реагентов, температуру, способ смешивания компонентов, тип пространственно-ограничительной среды (мицелла, эмульсия, ПАВ и.т.д) можно варьировать дисперсность, однородность, размерность и чистоту полученных наночастиц [11,17,18,20,39,44,50,57,62].
2. Установлено, что введение наноразмерных металлических наполнителей при малых содержаниях в матрицы полимеров ПП и ПВХФ приводит к улучшению теплофизических, электрических и механических свойств полимерных нанокомпозитов, сформированных на их основе. Это объясняется тем, что при малых содержаниях наночастиц металлов в полимерной матрице формируются нанокомпозиты с более совершенной надмолекулярной структурой, т.е. при малых содержаниях в полимерной матрице наночастицы металлов, оксидов и сульфидов металлов играют роль зародыше- и структурообразователя [37,38,44,61,62].
3. Показано, что для нанокомпозитов на основе ПП+ $\text{ZrO}_2$ , после поляризации под действием коронного разряда среднеквадратичная шероховатость поверхности образцов для неполяризованных образцов составляет 60–120 нм, а для поляризованных–30–60 нм, то есть под действием поляризации происходит измельчение структурных элементов. Также установлено, что после поляризации под действием коронного разряда увеличивается интенсивность фотолюминесценции полимерной нанокомпозиции, причем увеличение интенсивности зависит от концентрации наночастиц в матрице. Показано, что в процессе коронного разряда за счет миграционной поляризации на границе раздела между компонентами нанокомпозиции ПП+ $\text{ZrO}_2$  накапливается

достаточно большое количество электрических зарядов, а эти заряды создают высокое внутреннее локальное поле и под действием этого поля в нанокompозитах возбуждаются дополнительные люминесцентные центры, в результате чего после поляризации возрастает величина интенсивности люминесценции [19,28,52,70].

4. Установлено, что для нанокompозитов на основе ПП+ZrO<sub>2</sub>, ПВДФ+ZrO<sub>2</sub>, ПП+PbS наблюдается позисторный эффект, т.е. в области температуры разрушения кристаллических фаз полимеров удельное сопротивление нанокompозитов меняется скачкообразно с экстремумом. Это связано с тем, что при разрушении кристаллических фаз полимеров увеличивается расстояние между наночастицами, которое в свою очередь приводит к резкому увеличению сопротивления нанокompозитов [8,9,17,18].

5. Показано, что изменение электретных и фотолюминесцентных свойств нанокompозиций на основе ПП+TiO<sub>2</sub> и ПВДФ+TiO<sub>2</sub> в зависимости от условий поляризации, связано с изменением условий стабилизации зарядов и от степени взаимодействия между фазами и толщиной приграничного слоя [27, 28, 70].

6. Выявлено, что введение наночастиц металлов и оксидов металлов (Cu, Fe, ZrO<sub>2</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) в полимерную матрицу ПП до 1-5% содержания увеличивает термостабильность нанокompозитов, а дальнейшее увеличение содержания наночастиц уменьшает термостабильность нанокompозитов. Увеличение термостабильности нанокompозитов до 1-5% содержания наночастиц связано с тем, что до этой концентрации наночастицы играют роль структурообразователя в матрице полимера, а затем как наполнитель [16,31,34,37,71].

7. Исследовано влияние технологического фактора на структуру и свойства магнитных полимерных нанокompозитов на основе ПП+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и установлено, что нанокompозиты, полученные методом горячего прессования по сравнению с методом экструзии определяются более гомогенным распределением наполнителя в матрице полимера и

бездефектной структурой. В то же время есть большая возможность варьирования надмолекулярной структуры нанокомпозитов, полученных методом горячего прессования, которая позволяет получать нанокомпозиты с различной магнитной анизотропией [45,64].

8. Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц Cu, Fe, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в полимерных матрицах ПП и ПВДФ температура кристаллизации нанокомпозитов смещается в область высоких температур. Это связано с тем, что наночастицы играют роль зародышеобразователя для формирования надмолекулярной структуры полимера, в результатах чего максимумы кристаллизации смещаются в сторону высоких температур [16,31,34,37,71].

9. Экспериментально установлено, что магнитные полимерные нанокомпозиты на основе ПП, ПВДФ и наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проявляют магниторезистивный эффект, т.е. под действием внешнего магнитного поля резко меняется электросопротивление нанокомпозитов, что можно объяснить взаимной ориентацией магнитных моментов суперпарамагнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которые приводят к туннелированию носителей заряда и изменению сопротивления нанокомпозитов [54].

10. Показано, что магнитные полимерные нанокомпозиты на основе ПП, ПВДФ и наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обладают способностью поглощать сверхвысокочастотные электромагнитные волны в диапазоне частот волн 0,1-30 ГГц. Установлено, что с увеличением концентрации магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значение магнитной проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь нанокомпозитов увеличивается, что приводит к росту потерь электромагнитной энергии при высоких частотах. Также выявлено, что нанокомпозиты, полученные методом горячего прессования, поглощают сверхвысокочастотные волны лучше, чем нанокомпозиты, полученные методом экструзии. Это объясняется тем, что электромагнитные волны беспрепятственно могут проходить через дефекты композитов, полученных экструзионным методом [53,56].

11. Получены новые гибридные фотолюминесцентные полимерные нанокомпозиты на основе ПП+CdS/ZnS и ПВДФ+CdS/ZnS и показано, что путем вариации концентрации отдельных компонентов полупроводниковых кластеров можно варьировать спектрально-чувствительной областью люминесценции [47,51,63,67,68,69].

12. Получены трехкомпонентные радиопоглощающие композиционные материалы на основе поливинилиденфторида с ферромагнитными наночастицами оксидов железа и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и показано, что высокие поглощения наблюдаются у трехкомпонентных нанокомпозитов, содержащих ПВДФ+5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+10%МУНТ. Таким образом, можно сделать вывод, что комбинирование электропроводящих и магнитных включений позволяет получить материалы с высоким поглощением и при этом сэкономить дорогостоящие МУНТ [59,72].

**По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Magerramov, A.M. The effect of the temperature-time mode of crystallization on the morphology and properties of nanocomposites based on polypropylene and cadmium sulfide / M.A.Ramazanov, F.V.Gadzhieva, S.G.Alieva // J.Surface Engineering and Applied Electrochemistry, -2011. 47,-p.428-432.
2. Магеррамов, А.М. Фотолюминесцентные свойства нанокомпозитов на основе ПВДФ+CdS и ПП+CdS / А.М.Магеррамов, М.А.Рамазанов, Ф.В.Гаджиева // Журнал Прикладная физика, -2011. №3,- p.107-109.
3. Maharramov, A.M. Formation of nanoporous structures of polypropylene irradiated by high energy heavy ions / A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, S.Q.Aliyeva // J. Nanomedicine & Nanotechnology, - 2012. 3(5), -p. 1000141.
4. Гаджиева, Ф.В., Гулиева В.М. СЭМ анализ нанокомпозиций на основе полимера и наночастиц диоксида циркония // Материалы VII Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы физики», Баку, Азербайджан:- 26 ноября 2012,- с.107-108.

5. Магеррамов, А.М., Рамазанов, М.А., Гаджиева, Ф.В. Новые полимерные нанокпозиционные материалы на основе полиэтилена и сульфида свинца // Материалы IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии: Нансис-2013», Киев, Украина:- 19-22 ноября, -2013,- с.547.
6. Магеррамов, А.М., Рамазанов, М.А., Гаджиева, Ф.В., Гулиева В.М. Исследование структуры и электрофизических свойств наноккомпозитных материалов на основе наночастиц диоксида циркония в матрице изотактического полипропилена // Материалы IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии: Нансис-2013», Киев, Украина:- 19-22 ноября,-2013,- с. 546.
7. Рамазанов, М.А., Гаджиева, Ф.В., Рахматова Дж.Р. Исследование наноккомпозитов на основе полипропилена и наночастиц железа методом магнитной силовой микроскопии // Материалы Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики», посвященной 80-летию академика Б.М.Аскерова, Баку, Азербайджан:- 6 декабря, -2013,- с.234-235.
8. Magerramov, A.M. Study of the structure and dielectric properties of nanocomposites based on polypropylene and zirconia nanoparticles / A.M.Magerramov, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // Surface Engineering and Applied Electrochemistry,- 2013. 49(5), - p.355-358.
9. Magerramov, A.M. Investigation of structure and electrophysical properties of nanocomposite materials on the basis of zirconium dioxide in isotactic polypropylene matrix / A.M.Magerramov, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, V.M.Guliyeva // Journal of Ovonic Research, - 2013. 9(5), - p.133-
10. Рамазанов, М.А., Гаджиева, Ф.В. Люминесцентные свойства наноккомпозитов на основе изотактического полипропилена (ПП) и наночастиц диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) // Материалы IV Международной научной конференции «Наноструктуры в конденсированных средах», Минск, Беларусь:- 7-10 октября,- 2014,- с.352-353.

11. Magerramov, A.M. Structure and dielectric properties of nanocomposites on the basis of high-density polyethylene and lead sulfide / A.M.Magerramov, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // *Chalcogenide Letters*, - 2014. 11(4), -p.175-180.
12. Гаджиева Ф.В., Рагимли, А.М. Исследование структуры нанокompозитов на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и наночастиц диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) // *Материалы Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы физики, Баку, Азербайджан:-17 декабря, - 2015,- с. 219-222.*
13. Ахмедова, А.Б., Гаджиева, Ф.В., Рамазанов, М.А. Диэлектрические свойства нанокompозитов на основе изотактического полипропилена и наночастиц титана // *Материалы Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы физики, Баку, Азербайджан:-17 декабря, - 2015,-с.200-202.*
14. Hajiyeva, F.V. Luminescent properties of nanocomposites on the basis of isotactic polypropylene and zirconium dioxide nanoparticles /F.V.Hajiyeva, M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov // *Nanomedicine & Nanotechnology*, - 2015. 7, - p.1-3.
15. Ramazanov, M.A. Influence of electrothermopolarization on structure and photoluminescent properties of polypropylene and  $MnO_2$ -based nanocompositions / M.A.Ramazanov, A.S.Huseynova, F.V.Hajiyeva // *Journal of Ovonic Research*, - 2015. 11(1), - p.35-39.
16. Ramazanov, M.A. Morphology, mechanical and thermal properties of nanocomposites based on isotactic polypropylene and zirconium dioxide nanoparticles / M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, F.V.Hajiyeva, F.Kıraç, O.Güven // *Revista Română de Materiale/Romanian Journal of Materials*, - 2016. 46 (3), - p.375-382.
17. Maharramov, A.M. Investigation the structure and dielectric properties of PP+PbS nanocomposites synthesized on the basis of polypropylene polymer irradiated by accelerated heavy ions / A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, S.S.Amirov // *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, - 2016. 8(1), - p.15-20.
18. Maharramov, A.M. A structure and dielectric properties of



nanocomposites based on isotactic polypropylene and lead sulphide nanoparticles / A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // Journal Chalcogenide Letters, - 2016. 13(1),- p. 35-40.

19. Ramazanov, M.A. Influence of corona discharge on the electret and charge states of nanocomposites based on isotactic polypropylene and zirconium dioxide nanoparticles / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, A.M. Maharramov // J. Ferroelectrics,- 2016. 493 (1), - p. 103-109.

20. Shirinova, H. Synthesis and characterization of magnetic nanocomposites for environmental remediation / H.Shirinova, L.Palma, F.Sarasini, J.Tirillò, M.A. Ramazanov, F.V.Hajiyeva, D.Sannino, M.Polichetti, A.Galluzzi // Chemical Engineering Transactions,- 2016. 47,-p.103-108.

21. Kisyelova, T. Effect of the reactor configuration on the production of silver nanoparticles / T.Kisyelova, A.Novruzova, F.V.Hajiyeva, M.A.Ramazanov, A.Chianese // Chemical Engineering Transactions, -2016. 47,- p. 121-126.

22. Ахмедова, А.Б. Структурный, термогравиметрический и механический анализ нанокомпозитов на основе поливинилиденфторида и наночастиц титана / А.Б.Ахмедова, М.А.Рамазанов, Ф.В.Гаджиева // Новости Бакинского Университета,- 2016. 4,- с. 133-142.

23. Рамазанов, М.А. Диэлектрические свойства полимерных нанокомпозитных материалов на основе поливинилиденфторида и наночастиц титана / М.А.Рамазанов, Ф.В.Гаджиева, А.Б.Ахмедова // Новости Бакинского Университета,- 2016. 2,- с.133-142.

24. Ахмедова, А.Б., Рамазанов, М.А., Гаджиева, Ф.В. Люминесцентные свойства нанокомпозиций на основе PP+TiO<sub>2</sub> // Материалы IX Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы физики, Баку, Азербайджан:-22 декабря,-2016,- с.183-186.

25. Рамазанов, М.А., Гаджиева, Ф.В., Ширинова, Х.А., Гасанова, М.Р. Исследование нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и наночастиц магнетита методом ДСК // Материалы IX Республиканской научной

- конференции «Актуальные проблемы физики, Баку, Азербайджан:-22 декабря,-2016,- с.179-181.
26. Ramazanov, M.A., Hajiyeva, F.V., Novruzova, A.A., Maharramova, G.Y. Synthesis and optical properties of PP+PbS/CdS hybrid nanocomposites // Материалы IX Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы физики, Баку, Азербайджан:-22 декабря,-2016,-с.177-178.
27. Рамазанов, М.А., Ахмедова, А.Б., Гаджиева, Ф.В., Рагимли, А.М., Нуриев, М.А. Влияние поляризационных процессов под действием коронного разряда на электретные свойства и зарядовое состояние полимерных нанокompозитов на основе ПП+TiO<sub>2</sub> // Материалы I Международной конференции молодых исследователей, посвященной 94-летию Общенационального Лидера Гейдара Алиева, Баку, Азербайджан:- 05-06 Мая, -2017, - с.51-52.
28. Ramazanov, M.A. Influence of polarization charges on the photoluminescence properties of nanocomposites based on polyvinylidene fluoride and titanium dioxide nanoparticles / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, A.M.Maharramov, A.M.Rahimli // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,- 2017. 27(1), - p.239-243.
29. Maharramov, A.M. Structure and thermic properties of polymer nanocomposites on the basis polypropylene and silver sulphide nanoparticles PP/Ag<sub>2</sub>S / A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, S.G.Nuriyeva, F.V.Hajiyeva // Journal of Low Dimensional Systems,- 2017. 1(1), - p.14-19.
30. Magerramov, A.M., Ramazanov, M.A., Hajiyeva, F.V., Nuriyeva, S.G. Structure and dielectric properties of polymer nanocomposites on the basis of polypropylene and silver sulfide PP/Ag<sub>2</sub>S // International Conference “Modern trends in physics”, Baku, Azerbaijan: 20-22 April,- 2017.- p.7-11.
31. Palma, L. Effect of nano-magnetite particle content on mechanical, thermal and magnetic properties of polypropylene composites / L.Palma, I.Bavasso, F.Sarasini, J.Tirillò, D.Puglia, F.Dominici, L.Torre, A.Galluzzi, M.Polichetti, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, H.A.Shirnova // Polymer Composites,- 2018. 39(S3),

- p.1742-1750.

32. Валадова, Г.П., Бабаев, Я.А., Рамазанов, М.А., Гаджиева, Ф.В. Получение и свойства полимерных нанокомпозитов на основе поливинилхлорида и наночастиц сульфида цинка // Материалы Международной научной конференции молодых ученых «Проблемы физики и астрономии», Баку, Азербайджан: 24-25 мая,-2018.- с.255-257.

33. Ramazanov, M.A. Theoretical and experimental investigation of the magnetic properties of polyvinylidene fluoride and magnetite nanoparticles-based nanocomposites / M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, R.A.Alizada, H.A.Shirinova, F.V.Hajiyeva // Journal of Theoretical and Applied Physics, -2018. 12 (1), - p.7-13.

34. Ramazanov, M.A. The effect of the temperature–time mode of crystallization on the morphology and thermal properties of nanocomposites based on polypropylene and magnetite / M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, F.V.Hajiyeva, H.A.Shirinova, L.Palma // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, -2018. 28(3), - p.1171-1177.

35. Maharramov, A.M. Influence of magnetite nanoparticles on the dielectric properties of metal oxide/polymer nanocomposites based on polypropylene / A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov F.V.Hajiyeva, H.A.Shirinova, L.Palma // Russian Physics Journal,-2018. 60(9), p.1572-1576.

36. Ramazanov, M.A. Electrophysical parameters of PP+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based nanocomposites depending on temperature-time mode of crystallization / M.A.Ramazanov F.V.Hajiyeva, H.A.Shirinova, A.M.Maharramov, L.Palma // Proceedings of Problems Physics and Astronomy, Baku, Azerbaijan: 28 may,- 2018,-p.57-60.

37. Ramazanov, M.A. Thermal and mechanical properties of PP+Fe and PVDF+Fe based nanocomposites / M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, F.V.Hajiyeva, J.R.Sultanova // Journal of Optoelectronics and biomedical materials,-2018. 10(3), - p. 83-90.

38. Ramazanov, M.A. Theoretical and experimental study of the magnetic properties and size of distribution of PVDF+Fe based nanocomposites / Ramazanov M.A., Alizade R.A., Maharramov A.M., Hajiyeva F.V., Sultanova J.R., Shirinova H.A. // Journal of

- Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, - 2018. 28(5), - p. 2179-2186.
39. Ramazanov, M.A., Hajiyeva, F.V., Maharramov, A.M., Shirinova, H.A., Babayev, Y.A., Valadova, G. Structure and optical properties of polymer nanocomposites based on PVC+ZnS // Proceedings of Problems Physics and Astronomy, Baku, Azerbaijan: 28 may,- 2018,- p.30-36.
40. Ramazanov, M.A. Influence of crystallization temperature–time technological factors on structure and photoluminescent properties of polymer nanocomposites on the base of isotactic polypropylene (PP) and lead sulphide (PbS) nanoparticles / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,-2019. 29 (6),- p.2168–2175.
41. Ramazanov, M.A., Chianese, A., Hajiyeva, F.V., Novruzova, A.A. Influence of thermal treatment on photoluminescent properties of PP/PbS/CdS nanocomposites // Materials of International Conference “Modern trends in physics”, Baku, Azerbaijan: 01-03 May, - 2019,- p.67.
42. Ramazanov, M.A., Ibrahimova, H.S., Hajiyeva, F.V. Influence of electrothermopolarization conditions on strength and electret properties of PP+ZrO<sub>2</sub> nanocompositions // Materials of International conference «Modern trends in physics», Baku, Azerbaijan: 01-03 May,- 2019,- p.76.
43. Ramazanov, M.A., Hajiyeva, F.V. Synthesis and structure of hybrid polymer nanocomposites based on PP+CdS/ZnS // Materials of International conference «Modern trends in physics», Baku, Azerbaijan: 01-03 May,- 2019,- p.75.
44. Ramazanov, M.A. Metallopolymer nanocomposites based on PP/Ni: structure and electrophysical properties / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // Acta Physica Polonica A, -2019. 136(3), - p.513-519.
45. Ramazanov, M.A. Structure and magnetic properties of PP+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites depending on manufacturing techniques / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, H.A.Shirinova, A.Kh.Karimova // International Journal of Modern Physics B, -2019. 33(27),-p.1950315
46. Ramazanov, M.A. Influence of temperature-time mode of crystallization on electrophysical characteristics of the

- polypropylene/magnetite nanocomposite / M.A.Ramazanov, H.A.Shirinova, F.V.Hajiyeva, A.Kh.Karimova // Integrated Ferroelectrics, - 2019. 201(1),-p.218-223.
47. Ramazanov, M.A. Structure and photoluminescence properties of hybrid nanocomposites on the base of PP/PbS/CdS / M.A.Ramazanov, A.Chianese, F.V.Hajiyeva, A.A.Novruzova // J. Integrated Ferroelectrics, -2019. 201(1), -p.55-61.
48. Hajiyeva, F.V. Magnetic nanocomposites: preparation and characterization of polymer-coated iron oxide nanoparticles // Journal of Low Dimensional Systems, - 2019. 3(2), - p.49-53.
49. Гаджиева, Ф.В. Гибридные полупроводниковые полимерные нанокомпозиты и методы их формирования // Журнал Проблемы Энергетики,-2019. №4,- с.36-43.
50. Hajiyeva, F.V. Synthesis and stabilization of metal nanoparticles of iron, nickel and cobalt // Journal of Baku Engineering University, -2019. 3(1), -p.3-7.
51. Hajiyeva, F.V. Synthesis and structure of hybrid polymer nanocomposites based on PP+CdS/ZnS // Conference proceedings «Modern trends in physics», Baku, Azerbaijan: - 1-3 May, - 2019, - p.102-108.
52. Ramazanov, M.A. Influence of electrothermopolarization conditions on strength and electret properties of PP+ZrO<sub>2</sub> nanocompositions / M.A.Ramazanov, H.S.Ibrahimova, F.V.Hajiyeva // Conference proceedings «Modern trends in physics», Baku, Azerbaijan: 01-03 May, - 2019,- p.76-79.
53. Ramazanov, M.A. The relation between the composition, structure and absorption properties of ultra-high frequency radio waves of poly (vinylidene fluoride) /magnetite nanocomposites / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, H.A.Shirinova, H.M.Mamedov // International Journal of Modern Physics B, -2019. 33(10), - p.1950083.
54. Ramazanov, M.A. Negative magnetoresistance of polymer nanocomposites on the basis of PP+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and PVDF+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the magnetic field / M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, L.Palma, H.A.Shirinova, F.V.Hajiyeva, M.R.Hasanova // Journal Ferroelectrics,-2019. 537(1),-p.191-197.

55. Ramazanov, M.A. Structure and properties of PP/TiO<sub>2</sub> based polymer nanocomposites / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, A.M.Maharramov // Journal Integrated Ferroelectrics, -2019. 192(1),- p.103-112.
56. Ramazanov, M.A. Microwave absorption of polymer nanocomposites on the base high-density polyethylene and magnetite nanoparticles / M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, F.V.Hajiyeva, H.M.Mamedov// Journal of Elastomers&Plastics,- 2019. 51(2),- p.130-142.
57. Ramazanov, M.A. Synthesis and optical properties of PVC-CdS-based nanocomposites / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, Y.A.Babayev, G.V.Valadova, S.G.Nuriyeva, H.A.Shirinova // Journal of Elastomers&Plastics, - 2020. 52(2), -p.159-166.
58. Ramazanov, M.A. Theoretical and experimental investigation of the particle size distribution and magnetic properties of the PP+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites / M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, R.A.Alizada, H.A.Shirinova, F.V.Hajiyeva // Journal of Thermoplastic Composite Materials,- 2020. 33(1), -p.125-137.
59. Ramazanov, M.A. New polymeric three phase nanocomposites based on polyvinylidene fluoride, magnetite nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes: production, structure and properties / M.A.Ramazanov, H.A.Shirinova, F.V.Hajiyeva, D.Bychanok // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, - 2020. 30,-p. 4783-4791.
60. Ramazanov, M.A. Influence of electrothermopolarization on PE+PbCrO<sub>4</sub> –based nanocomposition structures / M.A.Ramazanov, A.S.Huseynova, F.V.Hajiyeva, S.U.Atayeva // Integrated Ferroelectrics,-2020. 211(1), - p.160-166.
61. Ramazanov, M.A. Magnetic properties of the iron nanoparticles distributed in polymer matrix: theoretical and experimental approach / M.A.Ramazanov, H.A.Shirinova, F.V.Hajiyeva, J.R.Sultanova, R.A.Alizade // Acta Polonica,-2020. 138(6), - p.787-783.
62. Ramazanov, M.A. Copper and copper oxide nanoparticles in polypropylene matrix: synthesis, characterization and dielectric properties / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // Composite Interfaces,- 2020. 27(11), - p.1047-1060.

63. Ramazanov, M.A. Influence of thermal treatment on photoluminescent properties of PP/PbS/CdS nanocomposites / M.A.Ramazanov, A.Chianese, F.V.Hajiyeva, A.A.Novruzova // International Journal of Modern Physics B, - 2020. 34(6), - p.2050038.
64. Ramazanov, M.A. The impact of manufacturing technology, of the polypropylene matrix and iron oxide nanoparticles based magnetodielectric nanocomposites on electrophysical parameters / M.A.Ramazanov, H.A.Shirinova, F.V.Hajiyeva // Materials Chemistry and Physics, - 2020. 253(1), - p.123287.
65. Ramazanov, M.A. Fabrication, characterization and optical properties of transparent PP/yttria-stabilized zirconia (YSZ) based nanocomposites / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, H.A.Shirinova // Journal of Elastomers&Plastics, -2020. 53(5), p.417-429.
66. Ramazanov, M.A. The influence of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles on the structure, optical and dielectric properties of polyvinyl chloride (PVC) / M.A.Ramazanov, A.M.Rahimli, F.V.Hajiyeva // Modern Physics Letters B,- 2020. 34(28),-p.2050310
67. Hajiyeva, F.V. New hybrid polymer nanocomposites based on polyvinylidene fluoride and CdS/ZnS nanoparticles: structure and dielectric properties // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, - 2020. 56(6), - p.649-655.
68. Hajiyeva, F.V. Structure, optical and photoluminescent properties of hybrid polymer nanocomposites on the base PP+CdS/ZnS / F.V.Hajiyeva, M.A.Ramazanov, H.A.Shirinova // International Journal of Nano Dimension,-2021. 12 (3),-p.293-304.
69. Hajiyeva, F.V. Photosensitive hybrid polymer nanocomposites on the base PVDF+CdS/ZnS for solar cells application / F.V.Hajiyeva, M.A.Ramazanov, H.A.Shirinova, G.Y.Maharramova // Composite Interfaces,-2021,- p.1-19.
70. Hajiyeva, F.V. Influence of polarization conditions on the photoluminescent and electret properties of polymer nanocomposites based on PP+TiO<sub>2</sub> // Process of Petrochemistry and Oil (PPOR),- 2021. 22(3),-p.416-424.
71. Hajiyeva F.V. Structure and thermal properties of polymer nanocomposites based on PVDF/Cu // Journal of Baku Engineering

University, - Chemistry and biology, -2021. 5(1), -p.69-78.

72. Hajiyeva F.V. Structure, electrophysical, thermal and mechanical properties of polymer nanocomposites based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) // Advanced Physical Research,-2021. 3 (2), - p.114-122.

73. Huseynova, A.S., Hajiyeva, F.V. Relaxation properties of PP and PE-based nanocomposites // Materials of 7<sup>th</sup> International Conference MTP-2021: Modern Trends in Physics, Baku, Azerbaijan: 15-17 December, -2021,-p.112-113.







Защита диссертации состоится «17» февраля 2022 года в 10<sup>00</sup> на заседании разового Диссертационного Совета под регистрационным номером ВЕД 1.16/2 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующей на базе Диссертационного Совета ЕД 1.16 Института Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Адрес: Азербайджанская Республика, AZ 1025, город Баку, проспект Ходжалы

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте [www.nkpi.az](http://www.nkpi.az) Института Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Автореферат разослан по соответствующим адресам 14 января 2022 года

Подписано в печать: 13.01.2022

Формат бумаги: А5

Объём: 76939

Тираж: 70