

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

АЙНУРА ХИДАЯТ КЫЗЫ КАРИМОВА

**СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА С
ПОЛИПРОПИЛЕНОМ И ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДОМ**

2317.01 – Нанохимия и наноматериалы

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ - 2013

Работа выполнена на кафедре «Химическая физика наноматериалов»
Бакинского Государственного Университета

Научные руководители: академик Магеррамов А.М.
д.ф.н., проф., Рамазанов М.А.

Официальные оппоненты: д.х.н., проф. Азизов А.А.
д.х.н. Ягубов А.И.

Ведущая организация: НАНА Институт Радиационных
Проблем

Защита диссертации состоится 25 09 2013 г. в часов
на заседании Диссертационного совета Д 02.011 при Бакинском
Государственном Университете по адресу: AZ 1148, г. Баку, улица
З.Халилова, 23, Бакинский Государственный Университет, главный
корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке
Бакинского Государственного Университета.

Автореферат разослан 2013 г.

**Ученый секретарь
Диссертационного
Совета Д 02.011**

д.х.н, проф. Аллахвердиев М.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы: В настоящее время повышенный интерес наблюдается к получению полупроводниковых наночастиц в полимерной матрице. Полимерные наноконпозиции, содержащие наночастицы металла или полупроводника, являются перспективным классом гибридных материалов. Сочетание уникальных фотоэлектрических, фотолюминесцентных, магнитных, каталитических и других свойств неорганических частиц нанометровых размеров с комплексом свойств самой матрицы, открывает широкие возможности для конструирования новых функциональных материалов для различного применения.

Установление связи между характером надмолекулярных образований и свойствами полимеров позволяют направленно регулировать структуру формируемого материала с целью получения требуемого комплекса свойств. Изучение структуры таких материалов позволяет прогнозировать их свойства, а по изменению свойств можно судить о структуре наноконпозиции.

Целью работы является установление закономерностей и механизма структурного модифицирования прочностных, диэлектрических и фотолюминесцентных свойств полимерных наноконпозиций на основе $\text{ПП}+\text{ZnS}$ и $\text{ПВДФ}+\text{ZnS}$, а также выявление роли межфазных взаимодействий в формировании их свойств.

Для достижения цели решались следующие основные задачи:

1. Разработка новой технологии получения полимерных наноконпозиций $\text{ПП}+\text{ZnS}$ и $\text{ПВДФ}+\text{ZnS}$.
2. Исследование влияния предварительного γ -облучения порошков полимера в воздушной среде на структуру наноконпозиций на основе $\text{ПП}+\text{ZnS}$ и $\text{ПВДФ}+\text{ZnS}$.
3. Изучение влияния температурно-временного режима кристаллизации расплава полимеров, поляризации, на фотолюминесцентные, прочностные и диэлектрические свойства.
4. Определение влияния концентрации растворов ZnSO_4 и Na_2S на фотолюминесцентные, прочностные и диэлектрические свойства наноконпозиций на основе $\text{ПП}+\text{ZnS}$ и $\text{ПВДФ}+\text{ZnS}$.
5. Исследование спектров фотолюминесценции наноконпозиций на основе $\text{ПП}+\text{ZnS}$ и $\text{ПВДФ}+\text{ZnS}$.

6. Исследование влияния межфазного взаимодействия на спектры фотолюминесцентные и прочностные свойства нанокomпозиций ПП+ZnS и ПВДФ+ZnS.
7. Исследование структурных элементов поверхности образцов нанокomпозиций, полученных при различных режимах, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).
8. Изучение влияния γ -облучения и поляризации на структуру и фотолюминесцентные свойства нанокomпозиций.

Объектами исследования выбраны: изотактический полипропилен (ПП), поливинилиденфторид (ПВДФ), сульфид цинка (ZnS).

В работе использованы комплексные физические и химические экспериментальные методы: атомно-силовая сканирующая микроскопия, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, фотолюминесценция, поляризация, методы диэлектрических, электрофизических, прочностных измерений.

Научная новизна работы:

1. Выявлена роль предварительного γ -облучения порошков полимера в воздушной среде в зависимости от дозы облучения для создания наночастиц ZnS в свободном объеме полимерной матрицы.
2. Выявлено, что с увеличением концентрации растворов ZnSO_4 и Na_2S ионы Zn^{2+} и S^{2-} расходуются не на образование новых зародышей, а на коагуляцию первоначальных частиц.
3. Установлено, что изменение надмолекулярной структуры нанокomпозиций ПП+ZnS и ПВДФ+ZnS в зависимости от скорости температурно-временного режима кристаллизации полимера, приводит к изменению размеров наночастиц и структурных элементов поверхности нанокomпозиций.
4. Выявлена причина изменения прочностных, диэлектрических и фотолюминесцентных свойств нанокomпозиций на основе ПП+ZnS и ПВДФ+ZnS в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации, поляризации.
5. Обнаружен механизм формирования межфазного слоя на границе раздела фаз компонентов нанокomпозиций.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение в полимере активных центров под действием γ -облучения, приводит к росту концентрации наночастиц ZnS и

создает оптимальные условия для образования наночастиц в полимерной матрице.

2. Показано, что с увеличением концентрации растворов ZnSO_4 и Na_2S ионы Zn^{2+} и S^{2-} расходятся на коагуляцию первоначальных частиц.
3. Увеличение скорости температурно-временного режима кристаллизации, приводящее к уменьшению размеров наночастиц ZnS в полимерной матрице, связано с уменьшением вероятности коагуляции частиц ZnS .
4. Изменение прочностных, диэлектрических и фотолюминесцентных свойств наноконпозиций на основе $\text{ПП}+\text{ZnS}$ и $\text{ПВДФ}+\text{ZnS}$ в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации и условий поляризации, связано с изменениями, вызванными при взаимодействии между фазами полимерной матрицы и сульфида цинка.
5. Изменение прочностных, диэлектрических и фотолюминесцентных свойств наноконпозиций в зависимости от дозы γ -облучения, условий поляризации и других технологических факторов, связано с изменением надмолекулярной структуры полимера, межфазного взаимодействия между компонентами композиций и толщины межфазного слоя.
6. Увеличение прочностных свойств наноконпозиций при малых дозах γ -облучения порошков полимера, связано с ростом комплексообразующей способности полимера, которое приводит к увеличению адгезии; уменьшение прочностных свойств при больших дозах γ -облучения связано с увеличением деструктивных процессов.

Практическая значимость работы:

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

Разработаны эффективные наноконпозиции на основе полимеров и полупроводника ZnS с высокими фотолюминесцентными, диэлектрическими и прочностными свойствами.

Изучение влияния γ -облучения порошков полимера, условий кристаллизации полимеров и поляризации наноконпозиций на прочностные, фотолюминесцентные и диэлектрические свойства

наноконпозиций важно для улучшения характеристики, прогнозирования и адаптации свойств, определения срока службы наноконпозиционных преобразователей.

Предложена новая технология получения полимерных наноконпозиций.

Апробация работы: Отдельные научные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт - Петербург, 2010, Материалы Международного симпозиума «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», Минск, 2011, VIII Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии - производству» 4-6 апреля 2012, Фрязино.

Публикации: Материалы диссертации опубликованы в 9 научных статьях и 2 тезисах в республиканской и зарубежной печати.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка литературы. Диссертация содержит 158 страниц компьютерного текста, 43 рисунка, 1 таблицы и списка использованной литературы из 189 наименований.

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

Первая глава, посвящена в основном анализу обзора научной литературы. Здесь рассматриваются формирования фотолюминесцентных и электрофизических свойств в полимерах, формирование структуры и свойства в наноконпозиционных структурах на основе полимеров с органическими добавками, влияние технологии получения на структуру и свойства наноконпозиций на основе полимер-полупроводника.

Во второй главе, излагаются технология изготовления и методики исследования наноконпозиций. В качестве полимерной матрицы, взяты полипропилен (ПП) и поливинилиденфторид (ПВДФ). В качестве наполнителя, использованы наночастицы сульфида цинка (ZnS). В работе описываются методики получения и условия обработки порошков полимера, электрополяризация, диэлектрические, прочностные и фотолюминесцентные характеристики, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, атомная силовая сканирующая микроскопия.

В третьей главе, приводятся результаты влияния γ -облучения, на структуру нанокomпозиций на основе ПП+ZnS и ПВДФ+ZnS. Методом ИК-спектроскопии были изучены структурные изменения в полимерных нанокomпозиционных образцах, полученных предварительно подвергнутым γ -облучением матрицей полипропилена при дозах 20 и 50 кГр (рис. 1).

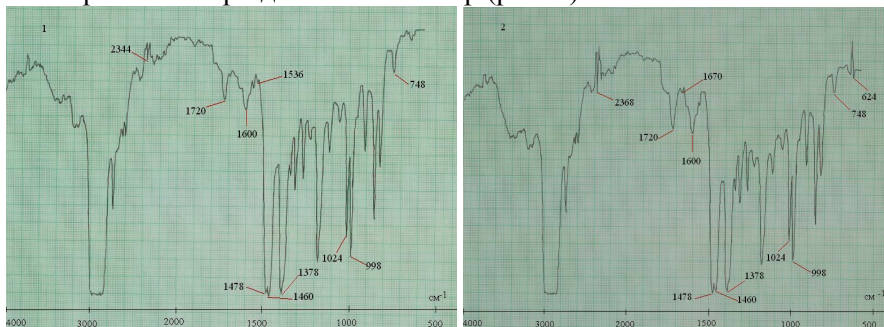


Рис. 1 ИК спектры поглощения нанокomпозиций ПП+ZnS (0,1 М) на основе предварительно облученных γ -лучами полипропиленовых порошков при дозах 20 (1) и 50 кГр (2).

Видно, что в результате изменения дозы облучения структура нанокomпозиций значительно изменяется в области $1500\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. Экспериментально установлено, что интенсивность полосы поглощения при 2344 см^{-1} образца ПП (20 кГр)+ZnS существенно возрастает в образце ПП (50 кГр)+ZnS, причем происходит её смещение до значения 2368 см^{-1} .

Исследование структуры пленок методом ИК-спектроскопии показало, что повышение дозы облучения γ -лучами полимерного порошка приводило к значительному увеличению интенсивности в структуре полимерных нанокomпозиций кислородосодержащих групп.

На рис. 2, приведены АСМ изображения исходного и облученного поливинилиденфторида при дозе 50 кГр. Как видно, после облучения в полимерной матрице рельеф поверхности становится менее гладким и более развитым. Строение поверхности, то есть степень шероховатости определяет число активных центров на поверхности полимера, участвующих во взаимодействии с наполнителем.

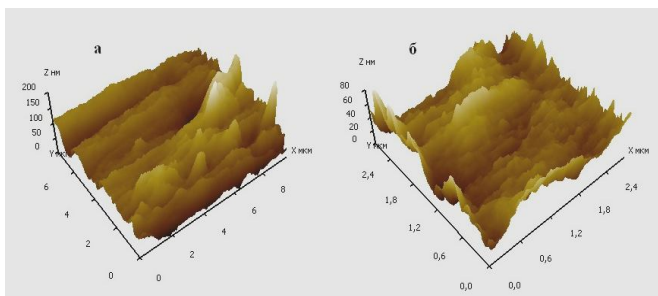


Рис. 2 АСМ изображение (3D) поверхности ПВДФ (а) и облученного ПВДФ, лучами γ при дозе 50 кГр (б).

Было установлено, что размеры наночастиц ZnS в ПВДФ в зависимости от дозы облучения не меняются, а меняется только концентрация наночастиц ZnS в полимерной матрице.

Также исследованы диэлектрические и фотолюминесцентные свойства нанокомпозиций ПП+ZnS и ПВДФ+ZnS.

Были исследованы фотолюминесцентные спектры чистой пленки ПП и образцов ПП+ZnS, полученных из 0,1, 0,5 и 1 М исходных растворов ZnSO_4 и Na_2S . Было установлено, что с внедрением ZnS в ПП образуются новые максимумы, т.е. при концентрации 0,1 М ZnS помимо основного максимума при $\lambda=382$ нм наблюдается также максимум при $\lambda=394$ нм, причем дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к сдвигу этого максимума в сторону большей длины волн. При концентрациях исходных растворов 0,5М, в нанокомпозиционных образцах максимум проявляется при $\lambda=401$ нм, а при 1М, получает значение $\lambda=408$ нм. Значительное убывание интенсивности фотолюминесценции при высоких концентрациях наночастиц, возможно обусловлено явлением уменьшения удельной поверхности наночастиц в полимерной матрице.

Результаты исследований зависимости диэлектрической проницаемости ϵ для прессованных порошков нанокомпозиций образцов ПП+ZnS, с разными концентрациями исходных растворов и размерами полупроводниковых наночастиц от частоты питающего напряжения показывает, что в области частот ниже 100 Гц значение ϵ увеличивается. Такое поведение диэлектрической проницаемости связано с низкочастотной поляризацией. Более высокие значения характера диэлектрической проницаемости от температуры

полимерных нанокомпозиций с высокой концентрацией наночастиц могут быть объяснены с помощью механизма, предполагающего рассматривать наночастицы, стабилизированные в объеме полимерной матрицы, как точечные источники тепловой генерации носителей зарядов. Повышение концентрации носителей, сосредоточенных в наночастицах, и создает возможность преодоления ими потенциального барьера на межфазной границе.

В образце с высокой концентрацией наночастиц при низких частотах наблюдается относительно высокое значение тангенса угла диэлектрических потерь. Увеличение концентрации и изменение размеров наночастиц приводит к увеличению поверхности межфазной границы, а это сопровождается увеличением числа мигрирующего заряда. Увеличение этого параметра обуславливает рост связанного с ним тангенса угла диэлектрических потерь.

При увеличении концентрации наночастиц удельное сопротивление композита уменьшается. Следовательно, с увеличением содержания наполнителя, его вклад в электропроводность системы увеличивается.

Анализируя эти экспериментальные результаты, можно отметить одну общую закономерность: свойства системы ПП+ZnS (1 М) существенно отличаются от менее наполненной композиции. Это можно объяснить, если предположить, что с ростом концентрации наночастиц структура композита становится неустойчивой, и наночастицы образуют агрегаты, общая поверхность которых меньше, чем суммарная поверхность составляющих их частиц.

На рис. 3 приведены АСМ изображения нанокомпозиций ПВДФ (50 кГр)+ZnS, полученных из 0,1, 0,5 и 1 М растворов ZnSO_4 и Na_2S .

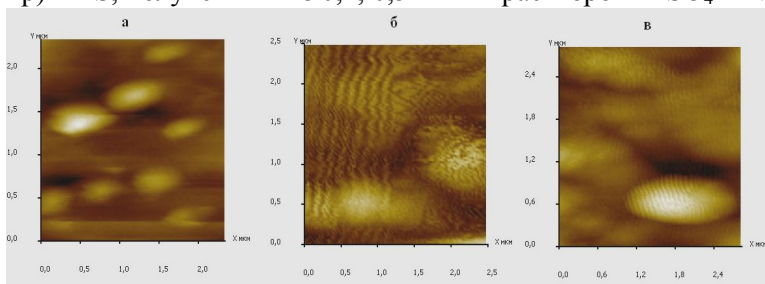


Рис. 3 АСМ изображения (2D) нанокомпозиций ПВДФ (50кГр)+ZnS, полученных из растворов ZnSO_4 и Na_2S с концентрацией 0,1 М (а), 0,5 М (б) и 1 М (в).

Экспериментальные результаты показали, что с увеличением концентрации исходных растворов размеры наночастиц ZnS в ПВДФ увеличиваются, т.е. в процессе формирования кластеров происходит слияние наночастиц ZnS в центре кристаллизации зародыша. Это, по нашему мнению, связано с тем, что с увеличением концентрации растворов большая часть ионов Zn^{2+} и S^{2-} расходуется не на образование новых зародышей, а на коагуляцию первоначальных частиц.

Размеры наночастиц ZnS в матрице ПВДФ (50 кГр), изучены на сканирующем атомно-силовом микроскопе и было установлено, что при малой концентрации исходных растворов (0,1 М) наблюдаются частицы размером 25-40 нм, а для образцов с концентрациями исходных растворов 0,5 и 1 М, соответственно, 50-55 и 70-90 нм.

На рис. 4, приведены спектры фотolumинесценции чистого ПВДФ и нанокomпозиций ПВДФ+ZnS, полученных при концентрациях 0,1, 0,5 и 1 М растворов $ZnSO_4$ и Na_2S . Из рисунка видно, что с увеличением концентрации исходных растворов наблюдаются изменения в спектрах фотolumинесценции нанокomпозиций ПВДФ+ZnS. В отличие от спектра ПВДФ+ZnS (0,1 М) в спектрах образцов полученных с концентрациями 0,5 и 1 М исходных растворов наблюдаются новые максимумы при $\lambda=495, 521$ и 573 нм. Видно, что для всех образцов в спектрах фотolumинесценции наблюдается один максимум при $\lambda=485$ нм.

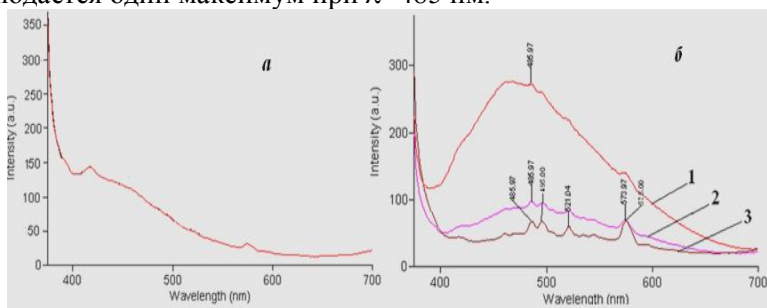


Рис. 4 Спектры фотolumинесценции чистого ПВДФ (а) и нанокomпозиций (б): 1-ПВДФ+ZnS (0,1 М); 2-ПВДФ+ZnS (0,5 М); 3-ПВДФ+ZnS (1 М).

Увеличение концентрации и размера наночастиц в матрице приводит к уменьшению интенсивности спектров фотolumинесценции по сравнению со спектрами пленок с малой

концентрацией наночастиц. Убывание интенсивности фотолюминесценции значительно при высоких концентрациях наночастиц, возможно обусловлено уменьшением удельной поверхности наночастиц в полимерной матрице.

Таким образом, спектры фотолюминесценции и АСМ исследования показали, что с увеличением концентрации исходных растворов размеры и концентрации наночастиц ZnS в полимерах увеличиваются, т.е. в процессе формирования кластеров происходит слияние наночастиц ZnS в центр кристаллизации зародыша.

Результаты исследований зависимостей диэлектрической проницаемости ε для прессованных порошков нанокompозитных образцов ПВДФ+ZnS, с разными размерами полупроводниковых наночастиц от частоты показывают, что с увеличением частоты питающего напряжения значение ε нанокompозиций уменьшается. Уменьшение ε нанокompозитов с ростом частоты, объясняется уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации, т.е. с ухудшением поляризационного процесса.

Для образцов с разными концентрациями исходных растворов с ростом температуры до определенного значения, диэлектрическая проницаемость ε увеличивается монотонно, а выше температуры 115°C наблюдается снижение значения ε . Такое изменение ε от температуры имеет релаксационный характер. Спад ε , начиная с температуры 115°C объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации.

В четвертой главе, изучено влияние межфазного взаимодействия на структуры, прочностные и фотолюминесцентные свойства нанокompозиций на основе ПП+ZnS и ПВДФ+ZnS. Исследовано, влияние технологии получения на структуру и фотолюминесценцию нанокompозиций ПП+ZnS и ПВДФ+ZnS.

С помощью ИК спектроскопии были изучены образцы ПП+ZnS (0,5 М) в виде пленки с дальнейшим охлаждением: в медленном режиме ($\beta \approx 2$ гр/мин.), помещением расплавленных образцов в смесь лед-вода ($\beta \approx 20$ гр/мин.) и в жидкую азотную среду ($\beta \approx 2000$ гр/мин.). Полоса 2860 см^{-1} с высокой интенсивностью в спектре образца ПП+ZnS (0,5 М) полученного при скорости охлаждения 20 гр/мин можно идентифицировать, как валентные симметричные колебания CH_3 – групп. В пленке ПП+ZnS (0,5 М), полученной при температуре жидкого азота, это полоса искажается до 2872 см^{-1} , а в другом образце

ПП+ZnS (0,5 М), полученном в медленном режиме, искажение происходит до значения 2936 см^{-1} . Это связано с переходом валентных симметричных колебаний CH_3 – групп к валентным асимметричным колебаниям CH_2 – групп.

Измерения ИК поглощения образцов ПВДФ+ZnS (0,5 М) в виде пленки с дальнейшим охлаждением (рис. 5): в медленном режиме ($\beta \approx 2$ гр/мин.), помещением расплавленных образцов в смеси лед-вода ($\beta \approx 20$ гр/мин.) и в жидкую азотную среду ($\beta \approx 2000$ гр/мин.).

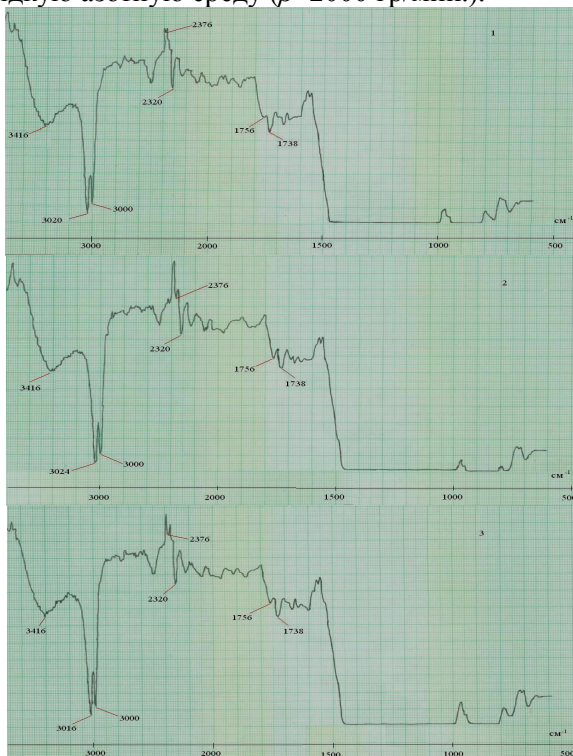


Рис. 5 ИК спектры пленок нанокomпозиций ПВДФ+ZnS (0,5 М), полученных в различных температурно-временных режимах кристаллизации: 1-«закалка в воде» ($\beta \approx 20$ гр/мин.); 2-медленное охлаждение ($\beta \approx 2$ гр/мин.); 3-«закалка в жидкой азотной среде» ($\beta \approx 2000$ гр/мин.)

Более отчетливо выявляется положение и высота максимума 2400 см^{-1} при увеличении выдержки расплава в перегретом состоянии, то есть в образце, полученном в режиме медленного охлаждения. При

малой скорости охлаждения релаксационные процессы почти завершаются, а в кристаллическом состоянии образуется более упорядоченная структура. Механизм образования центров кристаллизации под влиянием соответствующих наночастиц полупроводников в этом случае не выяснен, однако можно предположить, что эти частицы в свою очередь обеспечивают более благоприятный режим кристаллизации и более совершенную микроструктуру полимера.

Взаимодействие полимерных цепей с поверхностью наполнителя, приводящее к уменьшению их подвижности, должно изменять кинетику кристаллизации в случае кристаллизующихся полимеров. Наполнители могут оказывать влияние также и на процессы зародышеобразования при кристаллизации. Эффективность зародышеобразующего действия определяется природой, как полимера, так и наполнителя. Механизм действия наполнителя заключается в том, что на поверхности твердых частиц зародышеобразователя в результате адсорбции возникают упорядоченные области полимера, играющие роль центров кристаллизации. Такие упорядоченные области сохраняются на поверхности и при температурах, при которых полимер переходит в расплав, когда в его объеме гомогенные центры кристаллизации полностью разрушаются.

Исследовано влияние температурно-временного режима кристаллизации на механическую прочность, на растяжение σ полимерных нанокомпозиций ПВДФ+ZnS при концентрации исходных реагентов 0,5 М. Было установлено, что механическая прочность образцов нанокомпозиций, полученных при скорости охлаждения $\beta \approx 2000$ гр/мин больше, чем у образцов нанокомпозиций, полученных при скоростях охлаждения $\beta \approx 2$ гр/мин и $\beta \approx 20$ гр/мин.

Существует связь между размерами надмолекулярных структур и прочностью полимеров. Наличие крупных образований снижает прочностные свойства образцов при различных механических воздействиях. Это, вероятно, объясняется лабильностью мелких сферолитов, успевающих перестраиваться в процессе деформации, в то время как крупные сферолиты при деформации разрушаются.

Также изучены спектры фотолюминесценции нанокомпозиций ПП+ZnS (0,5 М) и ПВДФ+ZnS (0,5 М) полученных в режиме медленного охлаждения, в режимах «закалка в воде» и «закалка в

жидкой азотной среде». Показано, что увеличение амплитуды фотолюминесценции образцов нанокomпозиций, полученных в режиме медленного охлаждения, связано с ростом межфазного взаимодействия компонентов композиций, которые приводят к возбуждению в ZnS новых дополнительных люминесцентных центров. И существенное нарастание пика при длине волны 361 нм в образце ПП+ZnS (0,5 М), полученном при медленном охлаждении, также свидетельствует о вышеизложенном факте. Сравнительно низкое различие интенсивностей спектров фотолюминесценции для образцов ПВДФ+ZnS (0,5 М) по отношению к спектрам фотолюминесценции для образцов ПП+ZnS (0,5 М) доказывает, что в случае использования матрицы ПВДФ спектральные свойства наночастиц слабо зависят от скорости охлаждения расплава.

Также изучена зависимость интенсивности фотолюминесценции пленок необлученного и облученного γ -лучами (20, 50 кГр) полипропилена с наночастицами ZnS при концентрации исходных растворов 0,1, 0,5 и 1 М от длины волны. Показано, что пик при $\lambda=394$ нм в спектре пленчатого образца ПП (50 кГр)+ZnS (0,1 М), при $\lambda=401$ нм в образце ПП (50 кГр)+ZnS (0,5 М) и при $\lambda=408$ нм в ПП (50 кГр)+ZnS (1 М), характеризуется низкой интенсивностью по сравнению с образцами ПП (20 кГр)+ZnS (0,1 М) и ПП (20 кГр)+ZnS (1 М). Это может быть связано с образованием при повышении дозы γ -облучения, главным образом, таких радикалов, у которых неспаренный электрон располагается на каком-либо из внутренних углеродных атомов полимерной цепи.

Были исследованы фотолюминесцентные свойства образцов нанокomпозиций ПП+ZnS при различных концентрациях исходных растворов (рис. 6) до и после электрополяризации (коронирования).

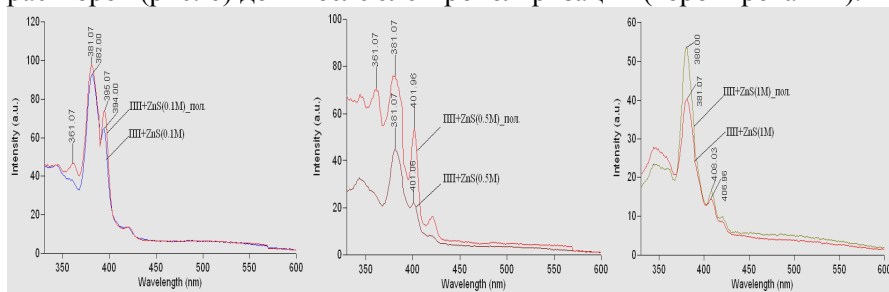


Рис. 6 Спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПП+ZnS при различных концентрациях исходных растворов до и после электрополяризации (коронирования).

Из рис. 6 видно, что для всех образцов в спектрах фотолюминесценции после электрополяризации наблюдаются увеличения амплитуд всех максимумов. Электрополяризация меняет межфазные взаимодействия в наночастицах ZnS, где активизируются дополнительные люминесцентные центры, в результате амплитуда фотолюминесценции растёт.

Таким образом, вышеуказанные экспериментальные результаты показывают, что радиация, поляризация и другие технологические факторы, концентрация вводимых наночастиц изменяют надмолекулярную структуру полимера, межфазные взаимодействия между компонентами композиций и толщину межфазного слоя, в результате чего изменяются структура, фотолюминесцентные и прочностные свойства нанокomпозиций.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что γ -облучение порошков полимера в воздушной среде увеличивает комплексообразующие способности полимера, т.е. в полимере образуются ловушки для зарядов, а это создает оптимальные условия для образования наночастиц ZnS в свободном объеме полимера.

2. Атомно-силовое микроскопическое исследование показало, что размеры наночастиц ZnS в поливинилденфториде в зависимости от дозы γ -облучения не меняются, а меняется только концентрация наночастиц ZnS в полимерной матрице.

3. Предложен механизм формирования нанокластеров ZnS при синтезе нанокомпозиций. Показано, что формирование наночастиц ZnS в полимерной матрице происходит в результате взаимодействия ионов Zn^{2+} и S^{2-} непосредственно в объеме полимерной матрицы с окислительными центрами, образовавшимися в процессе γ -облучения. Ионы Zn^{2+} и S^{2-} при этом двигаются в полимерной среде навстречу друг другу: ионы цинка - из раствора к окислительным группам в полимере, ионы серы - из раствора в объеме полимера к иону цинка. Меняя концентрации растворов ZnSO_4 и Na_2S , можно получить в полимерной матрице достаточно равномерное распределение наночастиц ZnS.

4. Установлено, что размер наночастиц ZnS в полимерной матрице зависит от концентрации растворов, т.е. в случае 0,1 М раствора формируются наночастицы с размером 25-40 нм, а в случае 0,5 и 1 М растворов, размеры нанокластеров составляют 50-55 и 70-90 нм соответственно. Это связано с тем, что с увеличением концентрации растворов большая часть ионов Zn^{2+} и S^{2-} расходуется не на образование новых зародышей, а на коагуляцию первоначальных частиц.

5. Показано, что изменение прочностных, диэлектрических и фотолюминесцентных свойств нанокомпозиций на основе ПП+ZnS и ПВДФ+ZnS в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации, поляризации и термообработки связано с изменениями межфазных взаимодействий компонентов композиции и надмолекулярной структуры полимера.

6. Показано, что предварительное γ -облучение порошков полимера в воздушной среде, поляризация и другие технологические факторы изменяют надмолекулярную структуру полимера, межфазные

взаимодействия между компонентами композиций и толщину межфазного слоя, которые приводят к изменению прочностных, диэлектрических и фотолюминесцентных свойств, а также к возбуждению в наночастице ZnS новых дополнительных люминесцентных центров.

7. Установлено, что в зависимости от дозы γ -облучения порошков полипропилена и поливинилиденфторида электрическая и механическая прочности образцов нанокomпозиций ПВДФ+ZnS и ПП+ZnS изменяются с экстремумом. Показано, что γ -облучение порошков полимера до определенного значения увеличивает комплексообразующую способность полимера ПП и ПВДФ, в результате растет адгезия полимера с наночастицами. Дальнейшее увеличение времени обработки порошков полимера увеличивает деструктивные процессы, в результате уменьшаются прочностные свойства нанокomпозиций.

8. Установлено, что изменение электроотрицательности порошков полипропилена и поливинилиденфторида под действием γ -облучения увеличивает межфазные взаимодействия между компонентами нанокomпозиции, которые приводят к изменению фотолюминесцентных и прочностных свойств нанокomпозиции.

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

1. A.M. Magerramov, M.A. Ramazanov, A.Kh. Mustafaeva "Structure and Properties of Nanocomposites Based on Zinc Sulfide and Poly(Vinylidene Fluoride)" Russian Journal of Applied Chemistry, 2010, Vol 83, No. 7, pp. 1324-1327.
2. A.M. Magerramov, M.A. Ramazanov, A.Kh. Mustafaeva "Photoluminescence in Nanocomposites Based on PVDF+ZnS" Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2010, Vol 46, No. 3, pp. 281-284.
3. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Г. Мустафаева "Синтез и структура нанокомпози́тов на основе сульфида цинка и поливинилиденфторида" VII-ая Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", 2010. с. 205-206.
4. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Г. Мустафаева, К.Ш. Джаббарова "Наноструктурированные полимерные композиты на основе ПВДФ+ZnS" Материалы международного симпозиума Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах, Минск, 2011, с. 424-432.
5. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Г. Мустафаева, К.Ш. Джаббарова "Гибридные полимер-неорганические нанокомпози́ты на основе ПВДФ+ZnS" Ж. Нанотехника, 2011, №2(26), стр. 69-71.
6. A.M. Məhərrəmov, M.Ə. Ramazanov, A.H. Kərimova, K.Ş. Cabbarova "PVDF+ZnS əsaslı nanokompozitlərin formalaşma qanunauyğunluqları, quruluşu və optik xassələri" Kimya problemləri jurnalı, 2011, №1, səh. 70-74.
7. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Г. Каримова "Диэлектрические свойства нанокомпози́тов на основе поливинилиденфторида и сульфида цинка" Ж. Нанотехника, 2011, №3(27), с. 47-49.
8. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Г. Каримова "Экспериментальное исследование электрофизических свойств полимерных матричных композитов с наноструктурированным полупроводником на основе ПП+ZnS" Ж. Нанотехника, 2012, №2(30), с. 29-31.

9. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Г. Каримова
“Формирования структуры и флуоресцентные свойства полимерных нанокомпозиций на основе полипропилена и сульфида цинка” Bakı Universitetinin Xəbərləri, Fizika-riyaziyyat elmləri siyahısı, 2012, №1, səh. 137-144.

10. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Г. Каримова
“Флуоресцентные свойства нанокомпозиции на основе ПП+ZnS”
VIII-ая Международная научно-практическая конференция
“Нанотехнологии-производству” 4-6 апреля 2012, г. Фрязино.

11. А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Г. Каримова
“Синтез и физико-химические свойства композиционных материалов на основе наночастиц сульфида цинка в матрице полипропилена” Наноструктуры в конденсированных средах. Сб. научных статей, Минск-2013, с. 369-376.

AYNURƏ HİDAYƏT qızı KƏRİMOVA

**POLİPROPİLEN, POLİVİNİLİDENFLÜORİD MATRİSALARI
VƏ SİNK SULFİD NANOHİSSƏCİKLİ KOMPOZİSİYALARIN
QURULUŞU VƏ FOTOLÜMİNESSENSIYA XASSƏLƏRİ**

XÜLASƏ

İşdə polimer nanokompozisiyaların yeni alınma metodu işlənmiş və PP+ZnS və PVDF+ZnS əsaslı polimer nanokompozisiyaların quruluş modifikasiyalarının mexanizmi və qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Nanokompozisiyaların möhkəmlik, dielektrik və fotolüminessensiya xassələrinin formalaşmasında elektropolyarlaşma, kristallaşmanın temperatur-zaman şəraitinin və digər texnoloji faktorların rolu müəyyən edilmişdir. Kristallaşmanın temperatur-zaman şəraitindən, elektropolyarlaşma və sulu məhlul komponentlərinin müxtəlif qatılıq qiymətlərindən asılı olaraq PP+ZnS və PVDF+ZnS əsaslı nanokompozisiyaların möhkəmlik, dielektrik və fotolüminessensiya xassələrinin dəyişməsi fazalararası qarşılıqlı təsirlərin və polimerin üstmolekulyar quruluşunun dəyişilməsi ilə bağlıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, polimer tozunun hava mühitində γ -şüalandırılması polimerdə yeni aktiv mərkəzlərin yaranmasına səbəb olur, yəni polimerdə yüklər üçün tələlər əmələ gəlir ki, bu da öz növbəsində polimer matrisada ZnS nanohissəciklərinin formalaşması üçün optimal şərait yaradır. Göstərilmişdir ki, polimerin γ -şüalandırılma dozasından asılı olaraq ZnS nanohissəciklərinin ölçüləri dəyişilmir. Bu zaman polimer matrisada ZnS nanohissəciklərinin miqdarının artması müşahidə edilir. Məhlulların qatılıq qiymətləri artdıqca polipropilendə ZnS nanohissəciklərinin ölçüləri artır, yəni məhlulun 0,1 M qatılığında 25-40 nm ölçülü hissəciklər formalaşır, 0,5 və 1 M qatılıqlarında isə nanohissəciklərin ölçüləri müvafiq olaraq 50-55 və 70-90 nm olur. Bunu məhlulların qatılığı artdıqca Zn^{2+} və S^{2-} ionlarının əksər hissəsinin yeni rüşeym mərkəzlərinin yaranmasına deyil, ilkin hissəciklərin koagulyasına sərf olunması ilə izah etmək olar.

A.Kh.Karimova

**STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE OF
NANOCOMPOSITES
BASED ON ZINC SULPHIDES WITH POLYPROPYLENE AND
POLY(VINYLIDENE FLUORIDE)**

SUMMARY

In this work is given the new method of reception nanocompositions polymeric nanocomposites, laws and has been established the mechanism of structural modifying of properties polymeric nanocompositions on basis PP+ZnS and PVDF+ZnS. Has been established the role of the, regimes of crystallization, electric polarization and other technological factors in formation of photoluminescent, strength and dielectric properties nanocomposites. The change strength, dielectric and photoluminescent properties nanocomposites on the basis of PP+ZnS and PVDF+ZnS depending on regimes of crystallization, electric polarization and the concentration of the initial solutions is connected with changes of interphase interactions, supramolecular structures of polymers. γ -radiation of powders of polymer in the air increases formation of the active centres, i.e. in polymer matrix formed traps for charges and it creates optimum conditions for formation nanoparticles of ZnS in free volume of a polymeric matrix. It is shown that the sizes ZnS nanoparticles in polymeric matrix, depending on the dose does not change, and the only change is the concentration of ZnS nanoparticles in a polymer matrix. It is shown that an increase in the concentration of the initial solutions leads to an increase in the size of the ZnS nanoparticles in the polypropylene. For the 0.1-M solution, the resultant nanoparticles have a size of 25-40 nm and, in the case of the 0.5-M and 1-M solutions, the nanoparticle sizes are 50-55 and 70-90 nm, respectively. This is due to the fact that. As the concentration of solutions increase, the greater part of the Zn^{2+} and S^{2-} ions are consumed for the coagulation of the original particles rather than for the formation of new nucleation centers.

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

Əlyazması hüququnda

AYNURƏ HİDAYƏT QIZI KƏRİMOVA

POLİPROPİLEN, POLİVİNİLİDENFLÜORİD MATRİSALARI
VƏ SİNK SULFİD NANOHİSSƏCİKLİ KOMPOZİSİYALARIN
QURULUŞU VƏ FOTOLÜMİNESSENSİYA XASSƏLƏRİ

2317.01 – Nanokimya və nanomateriallar

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün təqdim
edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ-2013