

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazma hüququnda*

**$\gamma$ -ŞÜALARLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ  
POLİVİNİLİDENFTORİD/nano-Si KOMPOZİTLƏRİNİN  
STRUKTURU VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ**

İxtisas: 2225.01- Radiasiya materialşünaslığı

Elm sahəsi: Fizika

**İBRAHİM MUSA oğlu NURUYEV**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı – 2020**

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun “Polimer və elektroaktiv kompozit materialların radiasiya fizikası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir

**Elmi rəhbərlər:**

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,  
professor

**Məhərrəmov Arif Musa oğlu**

Fizika-riyaziyyat elmləri namizədi,  
dosent

**Mehdiyeva Rəvan Nadir qızı**

**Rəsmi opponətlər:**

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,  
professor

**Qurbanov Mirzə Əbdül oğlu**

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,  
professor

**Ramazanov Məhəmmədəli Əhməd oğlu**

Fizika elmləri doktoru,  
dosent

**Mehrabova Mətanət Əhməd qızı**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ail Attestasiya Komissiyasının AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən **FD 1.21** Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

fizika elmləri doktoru, professor

\_\_\_\_\_

**Oqtay Əbil oğlu Səmədov**

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

fizika üzrə fəlsəfə doktoru

\_\_\_\_\_

**Müslüm Əhməd oğlu Məmmədov**

Elmi seminarın sədri:

fizika elmləri doktoru, dosent

\_\_\_\_\_

**Mətanət Əhməd qızı Mehrabova**

## **İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI**

**Mövzunun aktuallığı.** Yaşadığımız XXI əsrdə mexaniki, elektrofiziki, foto-, lüminessent və optik xassəli və müxtəlif təyinatlı polimer nanokompozitlərin alınmasına və tədqiqinə maraq xeyli dərəcədə artmışdır. Polyar və qeyri polyar polimerlər əsasında alınmış belə kompozitlər elm və texnikanın müxtəlif sahələrində: nəqliyyatda, kosmik texnologiyalarda, elektrotexnikada, elektrik qurğularında izolyasiyator və çeviricilər texnikasında, elektron cihazqayırmada aktiv element qismində geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Belə kompozitlərin alınmasında istifadə olunan doldurucular onların fiziki-texnoloji xassələrinin və istismar göstəricilərinin yaxşılaşması məqsədi ilə seçilir və istifadə olunur. Polimerlərlə müxtəlif kimyəvi təbiətli komponentlərin qarışığından alınmış kompozitlər bəzən daha üstün və ya yeni xassəli materialların yaranmasına səbəb olur. Kompozitlərin xassələrinə doldurucunun təsiri onun konsentrasiyasından, ölçülərindən, həcmdə paylanma dərəcəsindən asılı olduğu kimi, polimer matrisa ilə doldurucunun qarşılıqlı təsirindən də çox asılıdır. Kristallaşa bilən polimer əsaslı nanokompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsirlərin mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün kompozitin ayrı – ayrı komponentlərinin fiziki və kimyəvi strukturunun, səthlərinin aktivliyinin, elektrofiziki xassələrinin və fazalararası sərhəddin elektrik yük halının öyrənilməsi kifayət qədər vacib və aktual problemdir. Doldurucularının ölçüləri nanometr həddində olan polimer kompozitlər daha böyük maraq kəsb edir. Belə ki, elektroaktivliyə malik polyar polimerlə yaxşı fotokatalitik aktivliyə malik silisium (Si) kimi doldurucular əsasında yüksək kimyəvi və termik stabilliyə malik kompozitlərin alınması və tətbiqi, ilk növbədə onların elektrofiziki və fotokatalitik xassələrinə əsaslanan günəş çeviricilərində, foto- və optoelektronikada, qaz sensorlarında və elektrotexnikada, qeyri xətti element qismində istifadəsini nəzərdə tutur.

Polimer nanokompozitlər bir çox üsullarla, komponentlərin mexaniki qarışığından, nanohissəciklərin polimerin məhluluna və ya ərintisinə qarışdırılması ilə və yaxud nanohissəciklərin iştirakı ilə polimerləşmənin aparılması ilə formalaşdırıla bilər. Bu zaman komponentlər sisteminin fazaları arasında uyğunluq qeyri-üzvi doldurucunun homogen paylanmasının əldə edilməsi üçün vacib şərtidir. Sonda, alınmış materialın xassələri matrisa ilə doldurucunun fazaları arasında qarşılıqlı təsir ilə müəyyən olunur. Tədqiqatlar göstərir ki, müxtəlif kənar təsirlərin köməyi ilə kompozit materiallarda fazalararası qarşılıqlı təsiri və komponentlərin xassələrini dəyişmək, uyğun olaraq kompozitin bu və ya digər xassəsinin

məqsədli idarə olunmasını, yəni modifikasiyasını əldə etmək olar. Təqdim etdiyimiz dissertasiya işində tədqiqat obyektini olaraq poliar polimerlərdən monomer quruluşu  $(CH_2-CF_2)_n-(CF_2-CF_2)_m$  kimi olan, polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) ilə ölçüləri ~50 nm və ~50 mkm həddində olan Si hissəcikləri (dənəcikləri) əsasında alınmış kompozitlər seçilmişdir.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** İşin məqsədi poliar polimer olan polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) (F2-M) ilə ölçüləri 50 nm həddində olan nano-Si və d~50 mkm olan mikro-Si hissəcikləri əsasında alınmış və qamma şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərində struktur dəyişiklikləri və onların elektrofiziki xassələrinin tədqiqi olmuşdur.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- $\gamma$ -şüalarla modifikasiya olunmuş polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) ilə ölçüləri d~50 nm və d<50mkm həddində olan Si hissəcikləri (dənəcikləri) əsasında müxtəlif həcm nisbətində P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri alınmışdır;

- polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin radiotermoluminessensiya (RTL) üsulu ilə tədqiqi aparılmışdır;

- polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin rentgen struktur analizi (RSA) aparılmışdır;

- $\gamma$ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitləri DTA, TQA, İQ və UB spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiq edilmişdir;

- $\gamma$ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin sabit elektrik sahəsində ölçülmüş həcmi xüsusi müqavimətinin ( $\rho$ ) temperatur asılılıqlarının müqayisəli təhlili aparılmışdır;

- $\gamma$ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin dəyişən elektrik sahəsində ölçülmüş elektrofiziki parametrlərinin ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ,  $\rho$ ) temperatur-tezlik asılılıqlarının müqayisəli təhlili aparılmışdır;

- $\gamma$ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin yük halı tədqiq edilmişdir;

- $\gamma$ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin lüminessent xassələri öyrənilmişdir;

- alınmış nəticələrin təhlilini apararaq kompozitlərin qamma şüalarla modifikasiya parametrləri təyin edilmişdir;

**Tədqiqat metodları:** Polivinilidenftoridin tetraftoretilenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE) termik presləmə üsulu ilə alınmış nazik təbəqələri, komponentlərin mexaniki qarışığından termik presləmə üsulu ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin nazik təbəqələri və P(VDF-TeFE) ilə nano-Si hissəciklərinin həlledicidə məhlulundan tökülmə (yayılma) üsulu ilə alınmış kompozit təbəqələrindən termik preslənmiş nazik təbəqələrin tədqiqi zamanı aşağıdakı qurğu və metodlardan istifadə edilmişdir:

- polimer və kompozit təbəqələrinin qamma şüalarla modifikasiyasının aparılması üçün  $\text{Co}^{60}$  izotopu əsasında işləyən MRX-γ-25M markalı qurğu;

- ilkin və γ-şüalarla modifikasiya olunmuş polimer və kompozit təbəqələrinin elektrofiziki xassələrinin tədqiqi üçün laboratoriya qurğusu;

- alınmış nümunələrin polyarizasiyası üçün tacşəkilli boşalma qurğusu;

- termoaktivləşmə spektroskopiyası – termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrinin qeyd olunması üçün qurğu;

- DTA, TQA, RSA metodu, UB və İQ spektroskopiyaya metodları;

#### **Müəfiyyə çıxarılan əsas müddəalar:**

1. Kristallaşa bilən polimerlərlə mikro- və nano-Si əsasında kompozitlərin alınması imkanları;

2. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərində qamma şüalanmanın təsirindən yaranan struktur dəyişiklikləri;

3. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin elektrofiziki xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri;

4. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin yük halına qamma şüalanmanın təsiri;

5. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin elektrofiziki xassələrinin formalaşmasında fazalararası sərhəddə qarşılıqlı təsirin və polyarizasiya proseslərinin rolu.

#### **Tədqiqatın elmi yeniliyi.**

Dissertasyada:

1. Komponentlərin qarışığından termik presləmə və komponentlərin həlledicidə məhlulundan tökmə üsulu ilə P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri alınmışdır;

2. Qamma şüalarla 300 kQr dozaya qədər modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin  $\lg\rho=f(\Phi)$  tərkib asılılığına əsasən

müəyyən edilmişdir ki, mikro-Si ilə alınmış nümunələr üçün şüalanma dozası artdıqca, perkolyasiya oblastının başlanğıcı yuxarı tərkiblərə tərəf sürüşür. Nano-Si ilə alınmış nümunələr üçün isə doza artdıqca perkolyasiya oblastının başlanğıcı doldurucunun 20% qiymətindən sonra ölçülən intervalda monoton olaraq azalır və azalma sürəti doza artdıqca zəifləyir.

3. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin UB udulma spektroskopiyası üsulu ilə tədqiqindən alınmış qadağan olunmuş zonanın eninə ( $E_g$ ) məxsus qiymətlərdə fərqi səbəbi hissəciklər arasında ölçü fərqi.

4. İlk və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin  $I_{gp}=f(1/T)$  asılılıqlarının müqayisəli analizinə əsasən göstərilmişdir ki, nano-Si ilə alınmış kompozitlərin ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirinə davamlılığının səbəbi doldurucunun eyni həcmi miqdarında kompozitin həcmində nanohissəciklərin mikrozərrəciklərə nisbətən daha yüksək konsentrasiyası və bircins paylanmasıdır.

5. Göstərilmişdir ki, nano və mikro ölçülü Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin dielektrik parametrlərinin tezlik asılılıqlarındakı fərqlərin səbəbi nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərdə hissəciklər konsentrasiyasının yüksək olmasıdır. Kompozitin ekvivalent sxemini hissəciklərin konsentrasiyasına uyğun sayda, qalınlıq boyunca ardıcıl qoşulmuş tutumların dövrəsi kimi qəbul etsək alınan nəticənin səbəbi aydın olar.

6. Göstərilmişdir ki, aşağı dozada ( $\sim 100$  kQr) qamma şüalanmanın təsirindən yaranan aktiv mərkəzlər, radikallar və struktur defektləri doldurucunun hissəcikləri ilə qarşılıqlı təsirə girərək P(VDF-TeFE)/nano-Si nanokompozitlərində polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyini azaldır və dielektrik parametrlərinin azalmasına səbəb olur. Yuxarı dozalarda ( $\sim 500$  kQr) şüalanma isə fazalararası sərhəd layında destruksiyanın başlanmasına səbəb olur ki, bu da dielektrik parametrlərinin bir qədər artması ilə nəticələnir.

7. Məhluldan alınmış ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin elektrofiziki xarakteristikalarının temperatur və tezlik asılılıqlarının müqayisəli analizi nəticəsində göstərilmişdir ki, onlarda relaksasiya prosesləri polimer matrixada və fazalararası sərhəddə baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin nisbəti ilə müəyyən olunur.

8. Göstərilmişdir ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin optik xassələri (İQ spektrlər) doldurucunun miqdarından və şüalanma dozasından asılı olaraq dəyişir və bu dəyişmələr kompozitlərin elektrofiziki xassələrini müəyyənləşdirir.

### **Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:**

1. Dissertasiyada təsvir olunan üsulla həlledicidə həll ola bilən digər polimerlər əsasında istənilən birləşmənin nanohissəcikləri ilə nanokompozitlərin alınması mümkündür.

2. DTA və TQA tədqiqatının nəticələri və elektrik ölçmələri göstərir ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin qamma şüalanma ilə modifikasiya olunması daha yüksək istismar xüsusiyyətinə, yəni termik və radiasiya davamlılığına malik izolyasiya materiallarının formalaşması ilə nəticələnə bilər.

3. Qamma şüalanma ilə modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitləri fotonəssas, lüminessent və fotoelektret xassəli material qismində uyğun ceviricilərin aktiv elementi kimi istifadə oluna bilər.

### **Aprobasiyası və tətbiqi**

İşin əsas nəticələri Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun konfransları ilə yanaşı digər yerli və Beynəlxalq elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur:

The V International conf. "Perspectives of peaceful use of nuclear energy", november 21-23, 2012, Bakı; Akademik M.K.Kərimovun 65 illik yubileyinə həsr olunmuş "Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri" VIII Resp. Konf., 20-21 Noyabr, 2013, Bakı; VI Российская Конф. «Актуальные проблемы химии высоких энергий»: г. Москва, 20–22 октября 2015 г.; Межд. Конф. Ядерная и Радиационная Физика, 8-11 сентябр, 2015 г., гор. Курчатов, Республика Казахстан; Polimer Materialları İnstitutu yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş "Makromolekullar kimyası, üzvü sintez və kompozit materiallar" mövzusunda Respublika Elmi Konfransı, 20-21 oktyabr 2016. Sumqayıt; International Scientific Forum NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGIES dedicated to the 60th anniversary of the Institute of Nuclear Physics. September 12-15, 2017, Almaty, Republic of Kazakhstan; "Aviakosmik məsələlərin həllində gənclərin yaradıcı potensialı" (Fevral məruzələri-2018) III Beynəlxalq elmi- praktiki gənclər konfransının materialları, AR MAA, 12-14 fevral 2018-ci il, Bakı; ЛП Школы ПИЯФ и Молодежной конференции по физике конденсированного состояния (ФКС-2018), 12–17 марта 2018 г., Санкт-Петербург; CONFERENCE PROCEEDINGS Modern Trends In Physics, (ISSN 2522-4352), 01-03 May, 2019, Bakı; LXIX International Conference "NUCLEUS-2019" on nuclear spectroscopy and nuclear structure, 1–5 July, 2019 Dubna, Russia.

**Nəşr olunmuş elmi işlər:** Dissertasiya işinin mövzusunə aid Respublika və xarici elmi jurnallarda 18 elmi iş, o cümlədən 8 məqalə, 10 tezis nəşr edilmişdir. Məqalələrdən **üçü** xaricdə, Beynəlxalq bazalara daxil olan jurnallarda, **ikisi** isə təkmüəllifli çap edilmişdir.

**Dissertasiya işinin quruluşu, həcmi və əsas məzmunu.** Dissertasiya işi giriş, dörd fəsil, nəticələr və istinad olunmuş 165 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İşin ümumi həcmi 176 səhifədən, o cümlədən: 49 şəkil və 15 cədvəldən ibarətdir.

**Girişdə** tədqiqatların aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, alınan nəticələrin elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan müddəalar göstərilmişdir.

**Birinci fəsil**də Polivinilidenftorid (PVDF) və onun sopolimerlərinin strukturu və elektrofiziki xassələri haqqında və tədqiqat obyektini olan polimer kompozitin digər komponenti olan silisium (Si) haqqında geniş məlumat verilmişdir. Polimer - yarımkeçirici əsaslı kompozitlərin alınması və onların elektrofiziki xassələrinin ionlaşdırıcı radiasiya ilə modifikasiyası məsələlərinə baxılmışdır. Aparılan elmi ədəbiyyat mənbələrinin analizi nəticəsindən də görünür ki, nano-Si hissəcikləri ilə alınmış polimer kompozitlər çox az tədqiq olunmuş, bu kompozitlərə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsiri isə demək olar ki, tədqiq edilməmişdir. Alınmış nəticə bu istiqamətdə araşdırmaların hələ də aktuallığını saxladığının göstəricisidir. Elmi ədəbiyyatın icmalı əsasən polimerlərin və bəzi kompozitlərin radiasiya fizikası və kimyasının son illərdəki nailiyyətlərini əhatə etsə də, ionlaşdırıcı radiasiyanın polimer əsaslı nanokompozitlərə təsirinə çox az öyrənilmiş bir sahə olduğunu söyləməyə əsas verir.

**İkinci fəsil**də P(VDF-TeFE)/Si kompoziti komponentlərinin mexaniki qarışığının və onların həlledicidə məhlulundan tökülməsi ilə alınmış qarışığın termik preslənməsi yolu ilə P(VDF-TeFE)/Si mikro- və nanokompozitlərinin alınması texnologiyası təsvir edilmiş, komponentlər haqqında ilkin məlumatlar verilmişdir. Bundan başqa nanokompozitlərin İQ və UB spektroskopiyaya üsulu, RSA, DTA, TQA və RTL metodu ilə tədqiqi də bu fəsilə təsvir edilmişdir. Nanokompozitlərin  $\gamma$ -şüalanması və elektrofiziki xassələrinin ölçülməsi metodikası, taclı boşalma metodu ilə elektropolyarizasiyası və termostimülə edilmiş depolyarizasiya metodu ilə yük halının tədqiqi metodikası və uyğun eksperimental qurğuların təsviri də bu fəsilə öz əksini tapmışdır.

**Üçüncü fəsil**də P(VDF-TeFE) sopolimeri ilə Si hissəcikləri əsasında alınmış və  $\gamma$ -şüalanma ilə modifikasiya olunmuş kompozitlərin struktur quruluşunda baş verən dəyişikliklər İQ spektroskopiyaya, DTA, TQA, RSA,

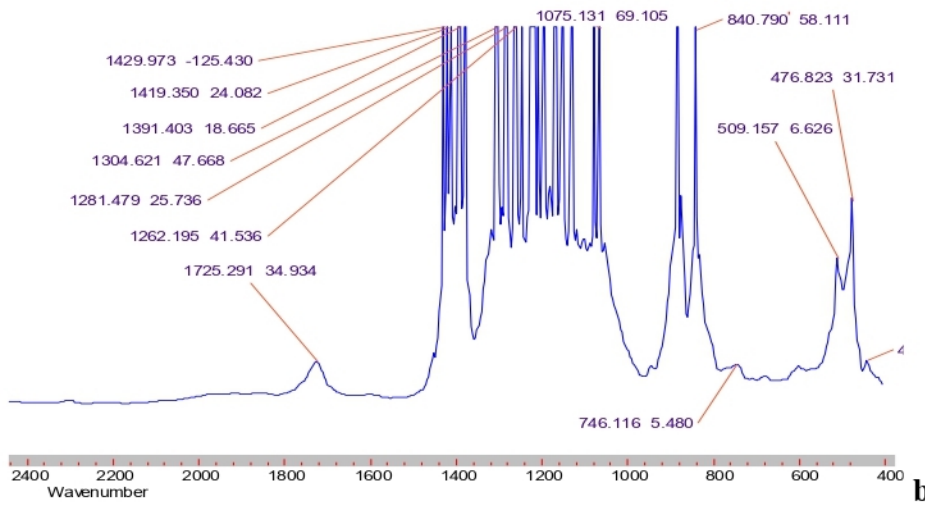
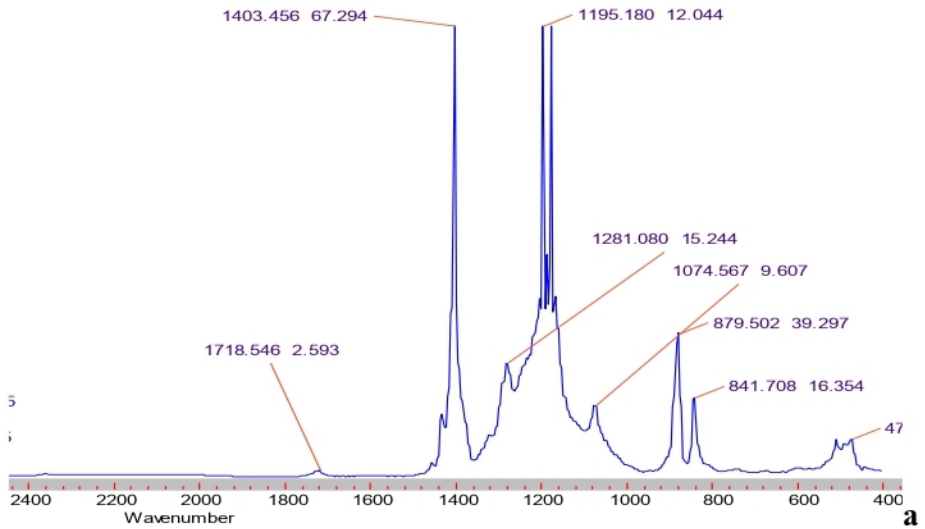
RTL kimi metodlardan istifadə edilməklə öyrənilmişdir. Bu metodların tətbiqi bizə polimer və kompozitlərin strukturu, amorf və kristallik fazaların fərqi və komponentlər arasında fazalararası qarşılıqlı təsir haqqında qiymətli informasiya əldə etmək imkanı verir. Kompozitlərdə qamma şüalanmanın təsirindən baş verən struktur dəyişiklikləri onların şüalanmadan əvvəl və sonra çəkilmiş İQ spektrlərinin müqayisəli analizinin nəticələrinə görə aparılmışdır (şəkil 1). Analizin nəticələri cədvəl 1-də təqdim edilmişdir.

Cədvəl 1.

İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si nümunələrinin İQ spektrlərində Si-C ( $761 \pm 5 \text{ sm}^{-1}$ ), Si-O-Si ( $1075 \pm 10 \text{ sm}^{-1}$ ), Si-O-C əlaqələri ( $1069$  və  $1086 \text{ sm}^{-1}$ ) və C=O ( $1710-1740 \text{ sm}^{-1}$ ) əlaqələri üçün intensivliyin (İ) dəyişməsi

D, kQr		0	100	300	500	
	K, $\text{sm}^{-1}$	$\Phi$ , həcmi%	İ	İ	İ	İ
1	761	~1,07	0,739	1,68	2,82	3,47
2	$1075 \pm 10$	~1,07	9,61	37,39	69,1	21,2
3	1710-1740	~1,07	2,6	14,83	34,9	52,7

P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitində baş verən struktur dəyişikliklərini qiymətləndirmək üçün ilkin və şüalandırılmış kompozit nümunələrinin İQ spektrlərində  $1710-1740 \text{ sm}^{-1}$  intervalına uyğun C=O karbonil qruplarının yerinin və intensivliyinin (maksimuma uyğun sahənin) dəyişməsinin nəticələrindən istifadə etmişik. P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si nümunələrinin İQ spektrində radiasiyanın təsirindən sonra ikiqat C=C və C=O karbonil qrupları yaranır. Bu qrupların yaranması spektrdə  $1720-1740 \text{ sm}^{-1}$  dalğa ədədi intervalında udulma zolağının intensivliyin artmasında özünü göstərir. C=O karbonil qruplarının rəqsinə məxsus maksimumların intensivliyi gözləniləndiyi kimi, şüalanma dozasının qiyməti artdıqca artır.  $1725 \text{ sm}^{-1}$  dalğa ədədi ətrafında maksimuma məxsus intensivliyin udulan doza gücündən asılı olaraq artma kinetikasi kifayət qədər yüksəkdir. Güman edirik ki, bunun səbəbi Si konsentrasiyasının kiçik qiymətlərində polimerdə struktur dəyişmələri və sonrakı oksidləşmə prosesləri nəticəsində C=O karbonil qruplarının daha sürətlə yaranmasıdır.



Şəkil 1. P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin şüalanmadan əvvəl (a) və sonra (b) çəkilmiş İQ spektrləri: a- D=0; b- D=300 kQr;

Qamma şüalanma zamanı polimerin əsas zəncirində olan fluorun elektrona hərisliyi C-F əlaqələrinin qırılmasına və CF<sub>2</sub> qruplarının miqdarının azalmasına, onların bir hissəsinin ĆF radikalına çevrilməsinə səbəb olur. Matrisada bu padikalların rekombinasiyası zəncirlərarası tikilmələrin formalaşması ilə nəticələnir. Müəyyən edilmişdir ki, zəncirlərarası tikilmələr polimer matrisanın sərtliyini artırır və şüalanmadan sonra yaranan aktiv mərkəzlərin qarşılıqlı təsiri isə matrisa-nanohissəcik fazalararası sərhəddində Si-O-Si (1075±10 sm<sup>-1</sup>) əlaqələri ilə yanaşı Si-O-C (1069 və 1086 sm<sup>-1</sup>) və Si-C (761 sm<sup>-1</sup>) əlaqələrinin artması səbəbindən kristallik fazanın da artması ilə nəticələnir. P(VDF-TeFE)/nano-Si sisteminin İQ spektrində matrisada kristallik β-fazanı xarakterizə edən 509sm<sup>-1</sup> və 840 sm<sup>-1</sup> udulma zolaqlarına məxsus intensivliklərin artması buna bir sübutdur. P(VDF-TeFE)/1% nano-Si nümunələri üçün dozanın artması ilə həm Si-O-Si əlaqələrinə, həm də Si-O-C (1069 və 1086 sm<sup>-1</sup>) əlaqələrinə məxsus intensivliklərin 300 kQr dozada maksimumdan keçərək azalması müşahidə olunur. Dozanın 500 kQr qədər artması ilə Si-O-C (1069 və 1086 sm<sup>-1</sup>) əlaqələrinin azalması, Si-C (761 sm<sup>-1</sup>) əlaqələrinin nisbətən çoxalması və uyğun intensivliklərin artması müşahidə olunur. İQ spektroskopiyaya tədqiqatlarından belə nəticəyə gəlmək olar ki, matrisada şüalanmadan sonra yaranan aktiv mərkəzlərin fazalararası sərhəddə Si nanohissəciklərinin səthi ilə qarşılıqlı təsirinə nəticəsində sistemin kristallılıq dərəcəsinin artması müşahidə olunur. P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin optik xassələrinin doldurucunun miqdarından və şüalanma dozasından asılı olaraq optimal dəyişməsi dozanın 100-300 kQr intervalına düşür.

Kompozitlərin DTA və TQA üsulu ilə aparılan tədqiqatları da oxşar nəticələrə gətirmişdir. Müxtəlif tərkibdə alınmış, ilkin və qamma şüalanma ilə modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin differensial termik analizi (DTA) nəticəsində alınmış spektrlərin təhlilinin nəticələri, əriməyə məxsus endotermik maksimuma uyğun temperaturun (T<sub>m</sub>) və entalpiyanın (ΔH) qiyməti 2 sayılı cədvəldə verilmişdir. Entalpiyanın (ΔH) qiymətini matrisada molekullararası və fazalararası əlaqələrin keyfiyyət göstəricisi kimi qəbul etsək, onda onun kiçik qiymətlərini bu əlaqələrin zəifləməsinə, böyük qiymətlərini isə güclənməsinə ekvivalent hesab etmək olar. Kompozitlər üçün entalpiyanın (ΔH) cədvəl 2-də göstərilən qiymətlərinin müqayisəsindən demək olar ki, aşağı tərkibli kompozitlər üçün onların qiyməti yaxın olduğu halda, doldurucunun yuxarı tərkiblərində bu qiymət azalır. Buna görə də, tərkibində həcmə görə 1-5% nano-Si olan kompozitlərin daha optimal

struktura malik olduğunu və matrisada daha bircins paylandığını deyə bilərik. Cədvəl 2-dən görünür ki, kompozitdə doldurucunun 1-5% intervalında dəyişməsi ilə entalpiyanın ( $\Delta H$ ) qiyməti müəyyən xəta daxilində sabit qalır. Belə ki, kiçik tərkiblərdə (1-5%) kompozitdə fazalararası sərhəd layının parametrləri daha yüksək olduğundan  $\Delta H$ -da böyük olur, yəni polimer-doldurucu əlaqəsi güclənmiş olur. Doldurucunun sonrakı artımı polimer zəncirlərinin mexaniki destruksiyası hesabına molekullararası qarşılıqlı təsirin zəifləməsinə, Si hissəciklərinin klasterləşməsi isə effektiv səthin azalmasına və polimer-doldurucu qarşılıqlı təsirinə də zəifləməsinə səbəb olur. Şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitləri üçün entalpiyanın ( $\Delta H$ ), cədvəl qiymətlərinin müqayisəsi, tərkibində həcmcə 5% nano-Si olan kompozitlərdə müşahidə olunan artımdan sonra entalpiyanın bir qədər aşağı düşdüyünü və ya stabilləşdiyini söyləməyə əsas verir.

Cədvəl 2.

İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin DTA spektrlərindən alınmış əriməyə məxsus endotermik maksimuma uyğun temperaturun ( $T_m$ ) və entalpiyanın ( $\Delta H$ ) qiyməti

№	Tərkib, həcmi%	İlkin nümunələr		Şüalandırılmış nümunələr, D=100 kQr	
		$T_m$ , °C	$\Delta H$ , mC/mq	$T_m$ , °C	$\Delta H$ , mC/mq
1	1,0	145	25,6	147,5	25,3
2	4,8	145,5	25,5	146,5	28,3
3	12,7	149	23,2	147,5	27,8

Bunun səbəbi güman edirik ki, bir tərəfdən polimer matrisada gedən molekullararası və polimer-doldurucu sərhəddində fazalararası tikilmələrlə yanaşı qamma şüalanmanın enerjisinin nanohissəciklər arasında bircins paylanması, digər tərəfdən nanohissəciklərin özlərinin şüalanmadan sonra xassələrinin dəyişməsidir. Hesab edirik ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin komponentlərində və fazalararası sərhəddə qamma şüalanmadan sonra baş verən struktur dəyişiklikləri onların mexaniki və fiziki (termik) xassələrinin idarə olunmasını şərtləndirən amildir.

Tədqiq etdiyimiz ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərinin termoqravimetrik analizi (TQA) spektrlərinin müqayisəli analizi də dediklərimizin doğru olduğunu

göstərir. 3 sayılı cədvəldə P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərinin TQ spektrlərinin termodestruksiya oblastından, yəni kütlənin temperaturdan asılı olaraq kəskin dəyişdiyi oblastdan alınmış müxtəlif verilənlər əsasında hesablanmış parametrlərin ( $\Delta m, \%$ ;  $\Delta T, ^\circ\text{C}$ ;  $\Delta m/\Delta T$ , və  $\Delta m_{qalıq}$ ) qiymətləri verilmişdir.

İlkin P(VDF-TeFE) sopolimerinin TQA spektrlərinə görə termik deqradasiya təqribən  $T=440^\circ\text{C}$  temperaturdan sonra başlanır və  $\sim 490\div 500^\circ\text{C}$  temperatura qədər davam edir. Polimer matrisa bu temperatur ətrafında kütləsinin əksər hissəsini itirir. Digər tərəfdən kompozitlərə  $\gamma$ -şüalarının təsirindən əvvəl və sonra alınmış parametrlərin müqayisəsi şüalanma dozası artdıqca həm P(VDF-TeFE)/1% nano-Si, həm də P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitləri üçün parçalanma sürətinin ( $v=\Delta m/\Delta T$ ) azaldığını və destruksiyaadan sonra qalan kütlə qalığının ( $\Delta m_{qalıq}$ ) artdığını göstərir.

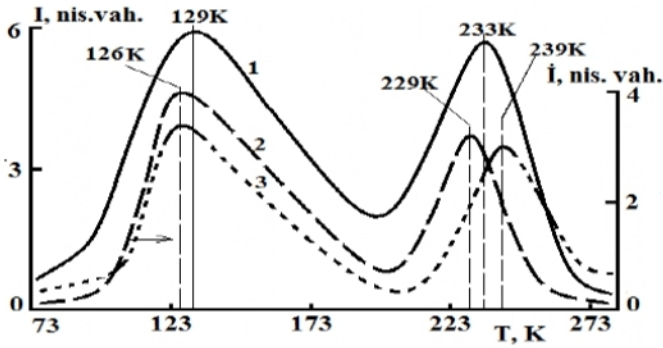
Cədvəl 3

P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərinin TQA spektrlərindən hesablanmış bəzi parametrlərin qiymətlərinin udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi

$\Phi$ , həcmi %	$D$ , kQr	$\Delta m$ , %	$\Delta T$ , $^\circ\text{C}$	$v=\Delta m/\Delta T$ , %/dəq.	$\Delta m_{qalıq}$ , % ( $540^\circ\text{C}$ )
0	0	58,5	53	1,10	26,6
1 (nano)	0	64	32,2	1,99	32
	100	58,4	37,5	1,56	33,7
	300	52	46	1,13	40,5
12,7	0	68	23	2,96	29
	100	60,8	38,7	1,56	35,9
	300	57	51,2	1,11	39,6
1 (mikro)	0	62,7	25,8	2,43	21,6

Hesab edirik ki, bunun səbəbi doldurucu qisminə istifadə olunan nano-Si hissəciklərinin matrisada daha bərabər paylanaraq özlərini kristallaşma mərkəzləri kimi aparması və kompozitdə kristallik fazanın miqdarının artmasıdır ki, bu da struktur dəyişməsi kimi qəbul oluna bilər. Belə ki, ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirindən sonra polimer matrisada gedən tikilmə proseslərinin və polimer-doldurucu sərhəddində fazalararası qarşılıqlı təsirin artması amorf fazanın sərtliyinin artması və yeni kristallitlərin yaranması ilə nəticələnir.

Dediklərimizin doğru olduğu polimer/nano-Si kompozitlərinin radiotermoluminesensiya (RTL) metodu ilə alınmış spektrlərindən də görünür (şəkil 2). P(VDF-TeFE), nano- və mikro-Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin RTL spektrlərinin müqayisəli analizini aparsaq, mikro-Si ilə alınmış nümunələrdə (şəkil 2, əyri 2) şüələşmə temperaturuna ekvivalent maksimumun ( $\beta$ -relaksasiya) polimerin maksimumuna nisbətən (şəkil 2, əyri 1) bir qədər aşağı temperaturlara tərəf yerini dəyişdiyinin şahidi olarıq. Nano-Si ilə alınmış nümunələrin RTL spektrində (şəkil 2, əyri 3) isə bu maksimum polimerə nisbətən yerini yüksək temperaturlara tərəf dəyişir. Mikro- və nanokompozitin RTL spektrləri arasında müsahidə etdiyimiz bu fərqlərin səbəbi hesab edirik ki, onların fərqli strukturudur.



Şəkil 2. P(VDF-TeFE), nano- və mikro-Si ilə alınmış kompozitlərin RTL spektrləri: 1- P(VDF-TeFE); 2- P(VDF-TeFE)/1% mikro-Si; 3- P(VDF-TeFE)/1% nano-Si

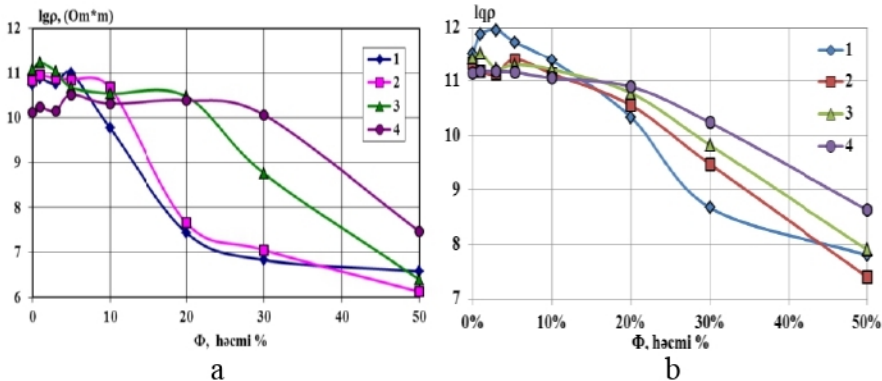
Vahid həcmdə hissəciklər konsentrasiyasının artması, polimer doldurucu effektiv səthinin və matrisada kristallik fazanın artmasına, fazalararası sərhəddə qarşılıqlı təsirin güclənməsinə səbəb olur ki, bu da P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin RTL spektrlərində  $\beta$ -maksimumun yüksək temperaturlara tərəf sürüşməsi ilə nəticələnir.

Bu nəticələr P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin Rentgen struktur analizindən (RSA) alınmış difraktoqrammalarda öz təsdiqini tapmışdır. Göstərilmişdir ki, doldurucunun kiçik miqdarlarında alınmış kompozitlərdə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində, makromolekulların nanodoldurucunun varlığı ilə məhdudlaşan lokallaşmış hərəkət halı baş verir və makromolekulların nizamlı düzülüşü əldə edilmiş olur, yəni nanoölçüli hissəciklərin ətrafında kristallik oblastlar yaranır. Güman edirik

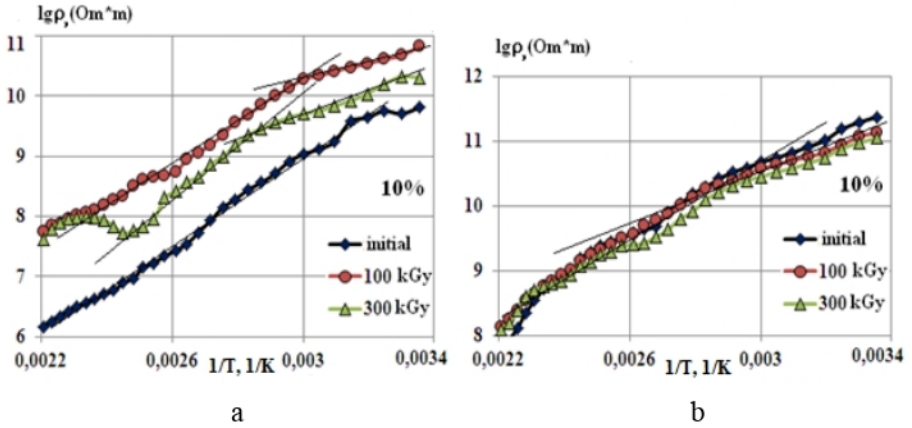
ki, nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərin difraktoqramlarında müşahidə olunan yeni reflekslərin intensivliyinin nisbətən azalması və geniş yarıməni bu oblastda, yəni fazalararası sərhəd layında formalaşan kristallitlərin ölçülərinin çox kiçik olmasından xəbər verir. Müşahidə etdiyimiz struktur dəyişiklikləri alınmış kompozit materialların kristallik fazasının və istismar xüsusiyyətlərinin artdığını, yəni mexaniki və termik davamlılığının artdığını söyləməyə əsas verir.

**Dördüncü fəsilə** P(VDF-TeFE) sopolimeri ilə Si hissəcikləri əsasında alınmış və qamma şüalarla modifikasiya olunmuş kompozitlərin elektrofiziki xassələrinə tədqiqinin nəticələri müzakirə olunmuşdur. P(VDF-TeFE) sopolimerinin müxtəlif ölçülü silisium (Si) hissəcikləri ilə mexaniki qarışığının müxtəlif həcm nisbətində kompozitləri alınmış, onların optik xassələri və xüsusi elektrik müqavimətinin doldurucunun (Si) konsentrasiyasından asılılığı (şəkil 3) tədqiq edilmişdir. Asılılıqlardan görünür ki (şəkil 3), kompozitdə doldurucunun həcmi miqdarının 50%-ə qədər dəyişməsi, xüsusi müqavimətin ( $\rho$ ) qeyri-monoton olaraq  $\sim 5$  tərtib dəyişməsi ilə nəticələnir ki, bu da heterogen kompozit sistemləri üçün xarakterikdir. Nanoölçülü doldurucu ilə alınmış kompozitlər üçün isə bu interval kəskin sərhəddə malik deyil və doldurucunun həcmi miqdarının 50%-ə qədər artması ilə müqavimət monoton olaraq  $\sim 3$  tərtibə qədər azalır. Təqdim etdiyimiz şəkildə (şəkil 3, a və b) ölçüləri  $d < 50 \text{ mkm}$  (a) və  $d \sim 50 \text{ nm}$  (b) olan doldurucular əsasında alınmış, ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin xüsusi həcmi müqavimətinin doldurucunun konsentrasiyasından asılılığı ( $\lg \rho = f(\Phi)$ ) verilmişdir. Görünür ki, qamma şüalanmaya məruz qalmış P(VDF-TeFE)/mikro-Si nümunələrində perkolyasiya keçidinə məxsus interval şüalanma dozasının (D) artması ilə təqribən iki dəfəyə qədər artır və perkolyasiya keçidinin başlanğıcı doldurucunun nisbətən yuxarı qiymətlərinə tərəf sürüşür. Güman edirik ki, müşahidə etdiyimiz effekt həm polimer matrisanın makromolekulları, həm də Si hissəciklərinin səthi ilə polimerin makromolekulları arasında gedən tikilmə prosesləri və doldurucunun oksidləşməsi nəticəsində baş verir. Ölçüləri  $d \sim 50 \text{ nm}$  olan doldurucular əsasında alınmış ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin  $\lg \rho = f(\Phi)$  asılılığının, mikro Si ilə alınmış nümunələrlə müqayisədə fərqli olduğunu görürük. Bu nümunələrdə yuxarı müqavimətli haldan aşağı müqavimətli hala keçid daha asta sürətlə baş verir və doldurucunun miqdarının artması ilə perkolyasiya keçidinin kəskin bir sərhəddi müşahidə olunmur. Fikrimizcə bunun səbəbi doldurucunun həcmcə  $\Phi = 50\%$  miqdarına qədər artması ilə mütənasib

olaraq fazalararası polimer-Si sərhəddinin effektiv sahəsinin artmasıdır. Burada da müqavimətin qiymətinin dəyişməsinin səbəbi polimer matrisada radiasiyanın təsirindən baş verən zəncirlərarası tikilmə ilə yanaşı daha böyük effektiv səthə malik nano Si hissəcikləri səthinin oksidləşməsidir.



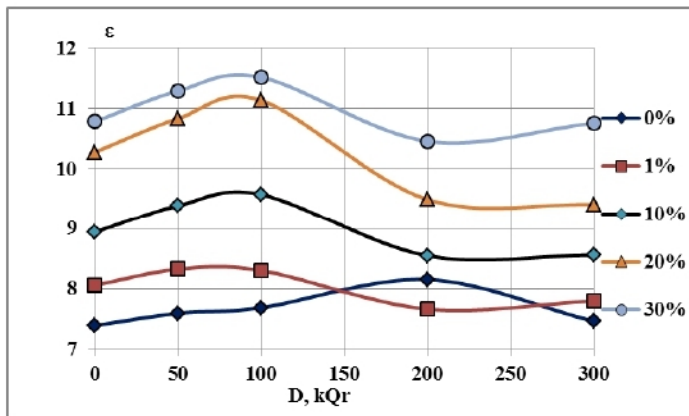
Mikro- və nanoölçülü Si hissəcikləri ilə alınmış və  $\gamma$ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin xüsusi müqavimətinin temperatur asılılığının ( $\lg \rho = f(1/T)$ ) müqayisəli təhlili aparılmış və maraqlı nəticələr alınmışdır (şəkil 4). P(VDF-TeFE)/10%Si kompozitlərinin  $\lg \rho = f(1/T)$  asılılığından görüldüyü kimi, mikrohissəciklərdən nanohissəciklərə keçirilməsi ilə hər üç dozada modifikasiya olunmuş nümunələrə məxsus əyriyə kiçik xəta ilə üst-üstə düşür. Bunun səbəbi bir tərəfdən doldurucunun effektiv səthinin artması ilə digər tərəfdən nanoölçülü doldurucunun həcmdə daha bərabər paylanması və yüksək konsentrasiyası hesabına udulan dozanın doldurucu tərəfindən daha effektiv udulması və nəticədə şüalanmanın matrisaya təsirinin zəifləməsidir. Qamma şüalanmadan sonra makromolekullar arasında və polimer-doldurucu sərhəddində tikilmələr nəticəsində polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyinin azalması da xüsusi müqavimətin stabil qalmasını təmin edən amillərdəndir.



Şəkil 4. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış mikro-Si (a) və nano-Si (b) ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin  $lg\rho=f(1/T)$  asılılığı.

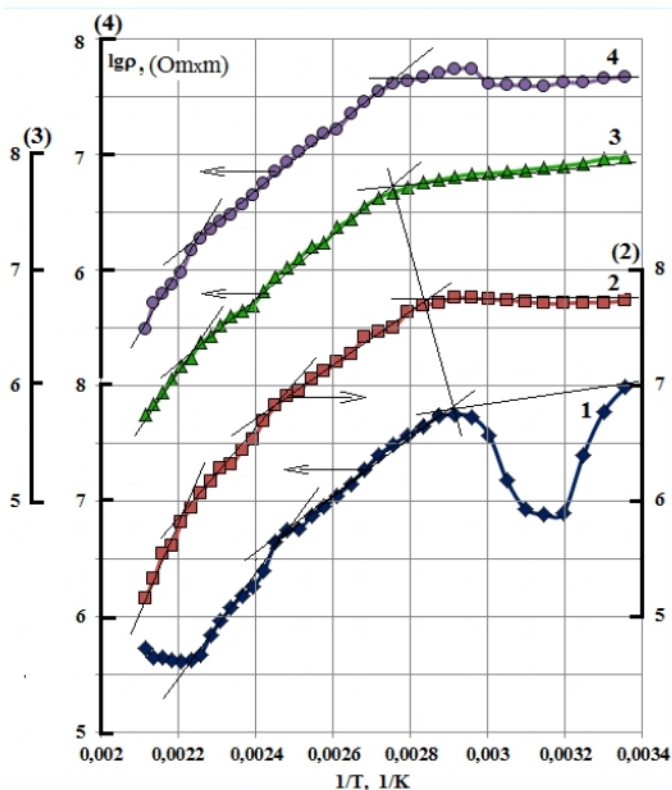
Sonda, deyə bilərik ki, P(VDF-TeFE)/10% nano-Si kompozitlərinin qamma şüalanmanın təsirinə davamlılığının səbəbi doldurucunun eyni həcmi miqdarında kompozitin həcmində nanohissəciklərin mikrozərrəciklərə nisbətən daha yüksək konsentrasiyası və bircins paylanmasıdır.

Mikro- və nano Si əsasında alınmış kompozitlərin dielektrik xassələrinin temperatur-tezlik asılılığının müqayisəli tədqiqi də bu fəsilə təqdim olunur. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış kompozitlərin dielektrik parametrlərinin ( $\epsilon$ ,  $tg\delta$  və  $\rho$ ) müqayisəli analizini aparmaqla sistemdə gedən relaksasiya proseslərini öyrənmək, polimer matrisada və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində qarşılıqlı əlaqənin təsvirini vermək olar.  $\gamma$ - şüalarla modifikasiyanın nanokompozitlərin dielektrik xassələrinə təsirinin analizini nümunələrin  $\epsilon=f(D)$  asılılığına əsasən aparmışığı (şəkil 5). Göründüyü kimi, radiasiyanın təsirindən  $\epsilon$ -nün dəyişməsinin maksimumu ilkin polimer üçün dozanın 200 kQr qiyməti ətrafında baş verdiyi halda, nano-Si ilə alınmış kompozitlərdə bu dozanın 100 kQr qiyməti ətrafında baş verir, yəni dozanın qiyməti təqribən iki dəfə aşağı düşür. Bunun səbəbi, hesab edirik ki, kompozit halında 100 kQr doza ətrafında polimer matrisa ilə nano-Si hissəciklərinin səthi arasında tikilmələrin polimer zəncirinin və uyğun olaraq dipolların mütəhərriqliyini aşağı salmasına baxmayaraq matrisada və doldurucuda  $\gamma$ -şüalanmanın təsirindən yaranan həcmi yüklərin həcmdə və polimer-Si fazalararası sərhəddində gedən Maksvel-Vaqner polyarizasiyasını gücləndirməsidir.



Şəkil 5. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin otaq temperaturunda ölçülmüş dielektrik nüfuzluğunun şüalanma dozasından asılılığı.

İlkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin dəyişən gərginlikdə ölçülərək Arrenius koordinatlarında qurulmuş  $\lg \rho = f(1/T)$  asılılıqlarının müqayisəli analizi yuxarıda dediklərimizin doğru olduğunu söyləməyə əsas verir (şəkil 6). Arrenius koordinatlarında qurulmuş  $\lg \rho = f(1/T)$  asılılığında, müqavimətin enmə oblastunda düzxətli hissələrinin sayı ölçülən nümunələrdə baş verən relaksasiya proseslərindən xəbər verir. İlkin (şəkil 6, 1 əyrisi) və qamma şüalandırılmış (şəkil 6, 2-4 əyriləri) P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozit nümunələrinin  $\lg \rho = f(1/T)$  asılılığında müxtəlif meylə malik bir neçə düzxətli oblast vardır. Hesab edirik ki, birinci mail polimer matrisanın dipollarının relaksasiyası ilə əlaqədardır. P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin  $\lg \rho = f(1/T)$  asılılığında ikinci mail polimer matrisa ilə nano-Si səthi arasında, kristallaşa bilən polimerlərin 3 fazalı modelinə uyğun olaraq, fazalararası layda molekulların yürüklüyünün artması və fazalararası sərhəddə yığılan yükün sərbəstləşməsi ilə əlaqədardır. Asılılıqdan da görüldüyü kimi, ilkin (P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin  $\lg \rho = f(1/T)$  asılılığında, yuxarı temperatur oblastunda, xüsusi müqavimətin güman ki, nano-Si-nin keçiriciliyi ilə müəyyən olunan, stabilləşməsi və artımı müşahidə olunur. Qamma şüalandırılmış kompozitlərdə bu temperatur intervalında kifayət qədər dik üçüncü mail müşahidə olunur.



Şəkil 6. (P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin dəyişən gərginlikdə ölçülmüş  $lgp=f(1/T)$  asılılığı; 1– ilk.; 2– 100 kQr; 3– 300 kQr; 4– 500 kQr;

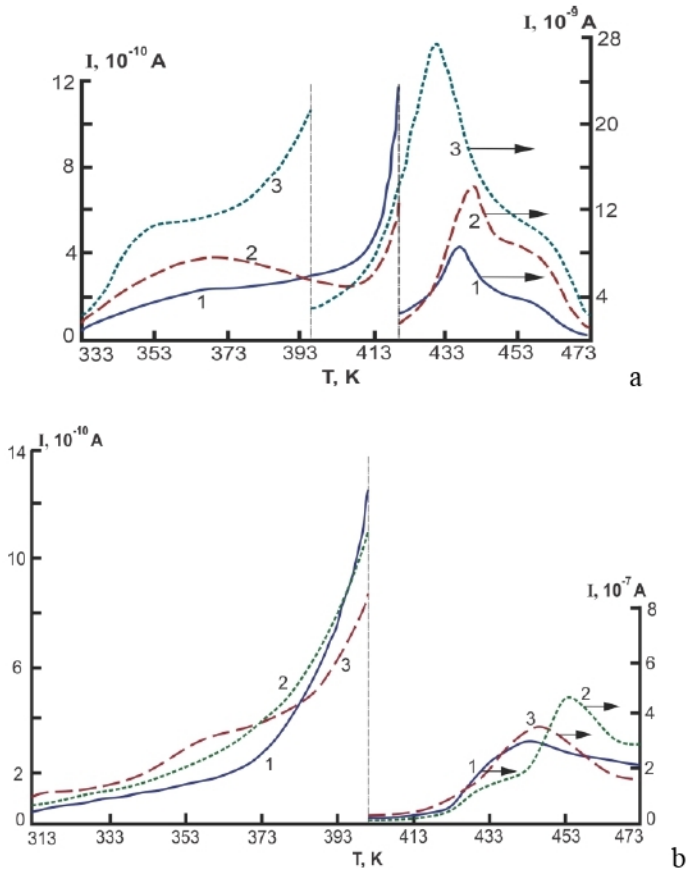
Hesab edirik ki, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin  $lgp=f(1/T)$  asılılığında, yuxarı temperaturlar oblastında müşahidə olunan son, dik mail qamma radiasiyanın təsirindən sonra polimerdə destruksiya və nanosilisiyumun keçiriciliyinin artmasının (dəyişməsinin) nəticəsidir.

İlkin P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin  $lgp=f(1/T)$  asılılığında da aşağı temperaturlar oblastında (293-343 K) sorbsiya olunmuş rütubətin (suyun) desorbsiyası ilə əlaqəli müqavimətin minimumu müşahidə olunur. Bu minimum qamma şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozit nümunələrinin  $lgp=f(1/T)$  asılılığında müşahidə olunur. Bunun səbəbi güman ki, şüalandırılmadan sonra polimer matrisanın zəncirləri arasında və fazalararası sərhəddə polimer matrisa ilə silisium nanohissəcikləri arasında gedən tikilmə prosesləridir. Digər tərəfdən görünür ki, 100 və 300

kQr şüalanma dozası ilə modifikasiya olunmuş nümunələrin  $I_{gp}=f(1/T)$  asılılığında, yuxarı temperaturalar oblastında, enmənin başlanğıcı yüksək temperaturalara tərəf 15-20 K sürüşür. 500 kQr dozada şüalanmış nümunələrdə isə enmənin başlanğıcına uyğun temperaturun artıq stabilləşdiyini görürük. Beləliklə, deyə bilərik ki, müşahidə etdiyimiz bu ~15-20 K temperatur sürüşməsinə  $\gamma$ -şüalanma ilə modifikasiyanın kompozitin istismar xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırması, 100 kQr dozanı isə modifikasiya dozası kimi qəbul edə bilərik.

Polimer kompozitləri tacşəkili boşalma üsulu ilə polyarlaşdırmaq və sonra termoderolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrini analiz etməklə onlarda yük tutma mərkəzlərinin parametrləri haqqında müəyyən fikir yürütmək mümkündür. Məlumdur ki, polyar polimerlərin yük halı dipolların mütəhərrikliyi və yük tutma mərkəzlərinin qadağan olunmuş zonada hansı səviyyələrdə lokallaşmasından, yəni materialın səthində və həcmində tələlərin konsentrasiyasından və energetik dərinliyindən asılıdır. Bu parametrlərin idarə olunması ilə eyni tərkibli polimer kompozitlər əsasında müxtəlif xarakterli üstmolekulyar quruluşlu (ÜMQ) materiallar əldə etmək olar. Kompozitlərin ionlaşdırıcı radiasiyanın köməyi ilə modifikasiyası onların struktur parametrlərinin və yük halının dəyişməsi ilə xarakterizə olunur. Şəkil 7-də P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin TSD spektrlərində qamma şüalanmanın udulan doza gücündən asılı olaraq baş verən dəyişikliklər verilmişdir. Şəkil 7, a-dan görüldüyü kimi, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin TSD spektrlərində 353-373 K, 423-443 K temperatur intervalında və ~463 K ətrafında üç maksimum müşahidə olunur. Bu maksimumlardan nisbətən aşağı temperaturunu (353-373 K) başqa müəlliflərin də dediyi kimi, P(VDF-TeFE) matrisanın dipollarının termik relaksasiyasının hesabına yaranır. Sonrakı maksimum (423-443 K) və davamı kimi çiyin (~463 K), fikrimizcə polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin relaksasiyasının, yəni, fazalararası sərhəddə baş verən Maksvell-Vaqner polyarizasiyasının nəticəsidir. Spektrlər, hesab edirik ki, elektrofiziki xassələrdə baş verən dəyişikliklərə verilmiş izahın doğru olduğunu bir daha təsdiqləyir. Hər iki həcm nisbətində alınmış kompozitlərin spektrlərində yuxarıtemperaturlu maksimumların qamma şüalanmanın udulma dozəsindən asılılığına baxsaq görərik ki, 100 kQr doza almış kompozitdə matrisaya məxsus maksimum ilkin nümunənin maksimumuna nəzərən əvvəlcə yüksək temperaturlara tərəf sürüşdüüyü halda doza 300 kQr qədər qalxdıqda yenidən nisbətən aşağı temperaturalara tərəf yerini dəyişir. Bunun səbəbi hesab edirik ki, 100 kQr

dozada polimer matrisanın makromolekulları arasında tikilmə proseslərinin artmasıdır. Tikilməyə məruz qalmış makromolekulların mütəhərliklə əldə etməsi üçün daha çox enerjiyə ehtiyac olduğundan maksimum yuxarı temperaturalara tərəf sürüşür. Doza gücü 300 kQr-ə qədər qalxdıqda güman ki, destruksiya proseslərinin başlanması makromolekulların sərbəstlik dərəcəsini artırır və biz də maksimumun əks tərəfə yerini dəyişməsini müşahidə edirik.



Şəkil 7. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış və qamma şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin TSD spektrləri:  
a- P(VDF-TeFE)/1% nano-Si; b- P(VDF-TeFE)/10% nano-Si;  
1-ilkin; 2-100 kQr; 3-300 kQr

Maksimumlara məxsus cərəyanın qiymətinin müqayisəli analizi də bunun belə olduğunu söyləməyə əsas verir. Müqayisəni ~463 K ətrafındakı maksimuma məxsus parametrlərə görə aparsaq, doza artdıqca yuxarı temperaturalara tərəf sürüşmə müşahidə edərik ki, bu da doza artdıqca polimer matrisa ilə Si nanohissəcikləri arasında qarşılıqlı təsirin artdığından və fazalararası sərhəddə daha çox yük yığıldığından xəbər verir. Bundan başqa görürük ki, nanohissəciyin miqdarının həcmə görə 10%-ə qədər artması (şəkil 7, b), fazalararası effektiv səthin artması səbəbindən yığılan yükün də artması ilə nəticələnib. Nanohissəciyin miqdarının 1% olduğu kompozitlərdə polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda yığılan yüklərin miqdarı çox olduğu halda nanohissəciyin miqdarının 10% olduğu kompozitlərdə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin relaksasiyasının üstünlük təşkil etdiyini görürük. Spektrlərin bu hissəsində uyğun maksimumların yuxarı temperaturalara sürüşməsi həm də yük tutma mərkəzlərinə məxsus aktivləşmə enerjisinin artması, yəni, materialın qadağan olunmuş zonasında daha yüksək enerjili səviyyələrin konsentrasiyasının doza gücündən və doldurucunun miqdarından asılı olaraq artması kimi qiymətləndirilə bilər. Bu kompozitlərin TSD spektrindən görüldüyü kimi, 100 kQr dozada modifikasiya olunmuş nümunəyə məxsus maksimuma uyğun temperatur, və intensivliyin daha yüksək olması, 473 K temperaturda isə hələ kifayət qədər yükün qalması bu dozanın bir daha bu kompozitlər üçün modifikasiya dozası olmasını söyləməyə əsas verir.

## ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. 300 kQr dozaya qədər qamma şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin  $\lg\rho=f(\Phi)$  asılılığına əsasən müəyyən edilmişdir ki, mikro-Si ilə alınmış nümunələr üçün şüalanma dozası artdıqca, perkolyasiya oblastı yuxarı tərkiblərə tərəf sürüşdüüyü halda, nano-Si ilə alınmış nümunələr üçün perkolyasiya oblastı genişlənir və müqavimətin dəyişmə sürəti azalır. Hər iki halda müşahidə etdiyimiz dəyişmənin səbəbi şüalanmanın təsirindən Si hissəcikləri səthinin oksidləşməsi və polimer-doldurucu qarşılıqlı təsirin artmasıdır.
2. 100÷300 kQr dozada qamma şüalanmanın təsirindən yaranan aktiv mərkəzlər, radikallar və struktur defektləri nanohissəciklər ilə qarşılıqlı təsire girərək P(VDF-TeFE)/nano-Si nanokompozitində polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyini azaldır və xüsusi elektrik müqavimətinin

artmasına səbəb olur.  $D \geq 500$  kQr dozada şüalanma isə polimer matrisa və fazalararası sərhəd layında destruksiya proseslərinin artması nəticəsində müqavimətin azalması ilə nəticələnir.

- İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin İQ spektrlərində yeni Si-O-C ( $\sim 1069$  və  $1086 \text{ sm}^{-1}$ ) və Si-C ( $\sim 761 \text{ sm}^{-1}$ ) əlaqələri, rentgen difraktoqramlarında yeni refleksləri ( $14,5^\circ$ ;  $16,6^\circ$ ;  $21,2^\circ$ ;  $22,5^\circ$ ;  $23,1^\circ$ ) və RTL spektrlərində  $\beta$  maksimumun yüksək temperaturlara tərəf sürüşməsi fazalararası sərhəddə fərqli strukturlu polimer layının formalaşdığını göstərir və bu layın parametrləri kompozitin elektrofiziki xassələrini müəyyənləşdirir.
- Məhluldan alınmış ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin elektrofiziki xassələrinin temperatur və tezlik asılılıqlarının müqayisəli analizi nəticəsində göstərilmişdir ki, onlarda relaksasiya prosesləri polimer matrisada və fazalararası sərhəddə baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin nisbəti ilə müəyyən olunur.
- Göstərilmişdir ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin İQ spektrlərində Si-O-Si ( $\sim 1075 \pm 10 \text{ sm}^{-1}$ ) əlaqələri ilə yanaşı Si-O-C ( $\sim 1069$  və  $1086 \text{ sm}^{-1}$ ) və Si-C ( $\sim 761 \text{ sm}^{-1}$ ) əlaqələrinə məxsus zolaqların intensivliyinin doldurucunun miqdarından və şüalanma dozasından asılı olaraq dəyişməsi ilə kompozitlərin xüsusi müqavimətinin dəyişməsi ( $\rho$ ) arasında müəyyən korrelyasiya mövcuddur.
- 100-300 kQr dozada modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin termik davamlılığının  $\sim 15-20^\circ\text{C}$  artması və P(VDF-TeFE)/10% nano-Si tərkibli kompozitin elektrik xassələrinin 300 kQr dozaya qədər  $\gamma$ -şüalanmaya davamlı olması onların istismar xüsusiyyətlərinin yaxşılaşması kimi qəbul oluna bilər.

## DISSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİNİN ƏKS OLUNDUĞU MƏQALƏ VƏ TEZİSLƏR

1. Qəribov A.A., P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin elektrik keçiriciliyi və optik xassələri /A.A.Qəribov, A.M.Məhərrəmov, R.N.Mehdiyeva, İ.M.Nuruyev// Azerbaijan Journal of Physics, – 2012. vol. XVIII, № 4(Az.), – p.3-63.
2. Магеррамов А.М., Никольский В.Г., Мехдиева Р.Н., Нуруев И.М., Влияние  $\gamma$ -облучения на концентрационные зависимости электрических свойств композитов П(ВДФ-ТеФЭ)-Si // The V International Conference "Perspectives of peaceful use of nuclear energy" – Baku, Azerbaijan, November 21-23, – 2012, – p.119
3. Магеррамов А.М. Мехтиева Р.Н. Нуруев И.М., Гасымова В.Г., Изменение проводимости гамма облученных микро- и нанокompозитов П(ВДФ-ТеФЭ)/Si // Akad. M.K.Kərimovun 65 illik yubileyinə həsr olunmuş “Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri” VIII Resp. Konf., – Bakı, 20-21 Noyabr, – 2013, – s.63-64
4. Maharramov A.M., Influence of heat treatment on the conductivity and radiothermoluminescence of nanocomposites LDPE – CdS obtained by the method of crazing in liquid media / A.M.Maharramov, A.A.Shukurova, I.M.Nuruyev // International Journal of Materials Science and Applications, – 2014. Volume 3, 6-1, – p.7-10.  
doi: 10.11648/j.ijmsa.s.2014030601.12
5. Магеррамов А.М., Диэлектрические свойства композитов поливинилиденфторида с нанокремнием / А.М.Магеррамов, Р.Н.Мехтиева, И.М.Нуруев, // АМЕА-nın XƏBƏRLƏRİ, Fiz.-texn. və riyaz. Elm. Ser., fiz.- astronom., – 2015, №2, – s.43-47.
6. Magerramov A.M., The influence of gamma irradiation on electric properties of polyvinylidene fluoride composites with silicon / A.M.Magerramov, I.M.Nuruyev, R.N.Mehdiyeva, M.A.Nuriyev // Azerbaijan Journal of Physics, – 2015, vol. XXI, №2, – p.43-46.
7. Магеррамов А.М., Нуруев И.М., Мехтиева Р.Н., Нуриев М.А., Электрические свойства гамма-облученных композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/наноSi // Межд. Конф. Ядерная и Радиационная Физика, – Курчатов, Республика Казахстан, 8-11 сентябр, – 2015. – с.76-77
8. Магеррамов А.М., Нуруев И.М., Фурье - ИК спектроскопия и электрические свойства гамма-облученных нанокompозитов сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом и нанокремнием // VI Российская Конф. «Актуальные проблемы

химии высоких энергий»: – Москва, 20-22 октября, – 2015. – с.236-239

9. Магеррамов А.М., Нуруев И.М., Мехтиева Р.Н., Нуриев С.М., Дифференциально-термический анализ гамма облученных композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/нано-Si // International Scientific Forum NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGIES dedicated to the 60th anniversary of the Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, – Almaty, September 12-15, – 2017, – p.195
10. Нуруев И.М., Магеррамов А.М., Мехтиева Р.Н., Гаджиева Е.Г., Оруджов И.А. Исследование гамма-облученных нанокompозитов П(ВДФ-ТеФЭ)/Si методом Фурье-ИК спектроскопии // Polimer materialları institutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvü sintez və kompozit materiallar” Respub. Elmi Konf., – Sumqayıt, 20-21 oktyabr, – 2016, – s.107.
11. Maharramov A.M., The IR spectroscopy and electrical properties of the composites on the basis of P(VDF-TeFE)/nano-Si / A.M.Maharramov, I.M.Nuruyev, R.N.Mehdiyeva, M.A.Nuriyev // Journal of Radiation Researches, – 2017, vol. 4, №2, – p.35-46.
12. Нуруев И. М., Мәдәтов R.S., Поливинилиденфторид – наносилисий əsaslı kompozitlərin elektrik və optik xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri, “Aviakosmik məsələlərin həllində gənclərin yaradıcı potensialı” (Fevral məruzələri-2018) III Beynəlxalq elmi - praktiki gənclər konfransının materialları, MAA, – Bakı, 12-14 fevral, – 2018, – s.189-191
13. Нуруев С.М., Нуруев И.М., Акберов Р.А., Электропроводность гамма-облученных композитов поливинилиденфторида с нано- и микрокремнием // LI Школы ПИЯФ и Молодежной конференции по физике конденсированного состояния (ФКС-2018), – Санкт-Петербург, – 12-17 марта, – 2018. – с.139
14. Нуруев И.М., Влияние гамма облучения на диэлектрические свойства композитов поливинилиденфторида с нанокремнием / И.М.Нуруев, А.М.Магеррамов, Р.Н.Мехтиева, М.А.Нуриев // ЭОМ, – 2018. №4, – с.14-19.
15. Nuruyev I.M., Maharramov A.M., Mehdiyeva R.N., Nuriyev M.A., The structural features of P(VDF-TeFE)/Si composites modified by gamma-rays // (ISSN 2522-4352) CONFERENCE PROCEEDINGS Modern Trends In Physics, – Bakı, – 01-03 May, – 2019, – p.128-132
16. Nuruyev I.M., Nuruyev S.M., Nuriyev M.A., Thermogravimetric analysis of P(VDF-TeFE)/nano-Si composites with gamma radiation // LXIX International Conference “NUCLEUS-2019” on nuclear

spectroscopy and nuclear structure, – Dubna, Russia, – 1-5 July, – 2019, – p.365

17. Nuruyev İ.M., Polivinilidenftoridin sopolimeri ilə Si əsasında alınmış kompozitlərin elektrofiziki xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri / İ.M.Nuruyev // ISSN 1815-1779, AzTU-nun Elmi əsərləri, Fizika, – 2019, №3, – s.40-46.
18. Nuruyev I.M., Electrical properties of gamma-modified composites copolymer of polyvinylidene fluoride with tetrafluoroethylene and silicon / I.M.Nuruyev // ISSN 1562-6016; Problems of atomic science and technology, – 2019, №5 (123), – p.53-57

Dissertasiyanın müdafiəsi « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020-ci il tarixdə, saat \_\_\_\_\_-da AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən FD1.21 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı, B.Vahabzadə küçəsi, 9.

Dissertasiya ilə AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutunun elmi kitabxanasında tanış olmaq mümkündür

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir

Avtoreferat « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020-cı il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 17.03.2020

Kağızın formatı: A5

Həcm: 38300

Tiraj: 100

Sifariş: 23

“Ləman nəşriyyat poliqrafiya” MMC-də çap edilmişdir