

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**QAMMA ŞÜALARLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ POLİETİLEN/METAL  
OKSID ( $ZrO_2$  və  $SiO_2$ ) NANOKOMPOZİTLƏRİN STRUKTURU VƏ  
DİELEKTRİK RELAKSASIYA PROSESLƏRİ**

İxtisas: 2225.01 - “Radiasiya materialşünaslığı”

Elm sahəsi: Fizika

Fəlsəfə doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

**DİSSERTASIYA**

İddiaçı: \_\_\_\_\_

**Asif Araslı oğlu Nəbiyev**

Elmi rəhbərlər: \_\_\_\_\_ **F.r.e.d., prof. Arif Musa oğlu Məhərrəmov**

\_\_\_\_\_ **F.r.e.n., dos. Musa Abduləli oğlu Nuriyev**

**BAKI – 2021**

# M Ü N D Ə R İ C A T

|  |    |
|--|----|
| <b>GİRİŞ</b> .....   | 5  |
| <b>I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT XÜLASƏSİ</b> .....   | 15 |
| 1.1. İonlaşdırıcı $\gamma$ -radiasiyanın və nanodoldurucunun polimer əsaslı nanokompozit materialların strukturuna və termofiziki xassələrinə təsiri: Perspektivlər və problemlər..... | 15 |
| 1.2. İonlaşdırıcı $\gamma$ -radiasiyanın və nanodoldurucunun polimer nanokompozit materialların elektrofiziki xassələrinə və dielektrik relaksasiya proseslərinə təsiri.....           | 31 |
| <b>II FƏSİL. POLIETİLEN/METAL OKSID KOMPOZİTLƏRİNİN ALINMA METODİKASI VƏ TƏDQIQAT ÜSULLARI</b> .....   | 47 |
| 2.1. Polimer nanokompozitlərin (PKM) alınma metodikası.....  | 47 |
| 2.2. Polimer nanokompozit təbəqələrin atom-qüvvət mikroskopu (AGM) və skanedici elektron mikroskopu (SEM) ilə tədqiqi metodikası.....  | 50 |
| 2.3. Modernizə olunmuş İBR–2M impuls nüvə reaktoru. Kiçik-bucaqlı neytron səpilməsinin (SANS) aparılması üçün YuMO spektrometri.....   | 53 |
| 2.4. Rentgen şüalarının kiçik-bucaqlı (SAXS) və böyük-bucaqlı səpilməsi (WAXS).....  | 57 |
| 2.5. Polimer nanokompozitlərin Rentgen difraksiya (RDA) analizi.....   | 59 |
| 2.6. Raman və İnfraqırmızı Furye Spektroskopiyası (FTİR).....  | 60 |
| 2.7. Diferensial Skanedici Kalorimetriya (DSC) .....   | 61 |
| 2.8. Termoqravimetrik analiz (TGA) .....   | 63 |
| 2.9. Dielektrik spektroskopiya (DS) metodu.....  | 65 |
| 2.10. Termostimuledilmiş Depolyarizasiya Cərəyanları Spektroskopiyası (TSDC).....  | 67 |

### **III FƏSİL. $\gamma$ – RADİASIYANIN POLİMER/METAL OKSİD NANOKOMPOZİTLƏRİNİN STRUKTUR MORFOLOGİYASINA VƏ TERMOFİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ.....71**

**3.1.** YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin səth strukturu və səth morfologiyasına  $\gamma$  – radiasiyanın təsirinin atom güc mikroskopu (AGM) ilə tədqiqi.....71

**3.2.** YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin səth strukturu və səth morfologiyasına  $\gamma$  – radiasiyanın təsirinin skanedici elektron mikroskopu (SEM) ilə tədqiqi.....78

**3.3.** İlkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin strukturunun kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS) metodu ilə tədqiqi.....87

**3.4.** Temperaturun YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərin strukturuna təsirinin kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi üsulu ilə tədqiqi.....99

**3.5.** Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin strukturunun rentgen şüalarının kiçik-bucaqlı səpilməsi (SAXS) metodu ilə tədqiqi.....102

**3.6.** İlkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin Rentgen difraksiya analizi (RDA) .....111

**3.7.** İlkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin Raman və Furiye-İnfraqırmızı (FTİR) spektroskopiyaya metodları ilə tədqiqi.....117

**3.8.** İonlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrin struktur və termofiziki xassələrinə təsirinin DSC metodu ilə tədqiqi.....130

**3.9.** İlkin və  $\gamma$ - radiasiya ilə modifikasiya olunmuş YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində termodeqradasiya (termofiziki) prosesləri.....140

|   |            |
|---|------------|
| <b>IV FƏSİL. <math>\gamma</math> – RADİASİYANIN POLİETİLEN/METAL OKSİD NANOKOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ VƏ DİELEKTRİK RELAKSASIYA PROSESLƏRİNƏ TƏSİRİ.....</b>                   | <b>148</b> |
| <b>4.1. <math>\gamma</math> – radiasiya ilə modifikasiya edilmiş YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin yük halı və relaksasiya prosesləri.....</b>                 | <b>148</b> |
| <b>4.2. <math>\gamma</math> – şüalarla modifikasiya olunmuş YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin elektrofiziki xassələri və onlarda dielektrik relaksasiya prosesləri.....</b>                | <b>161</b> |
| <b>4.3. <math>\gamma</math> – radiasiya ilə modifikasiya edilmiş YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin elektrofiziki xassələrinin və dielektrik relaksasiya proseslərinin tədqiqi.....</b> | <b>171</b> |
| <b>ƏSAS NƏTİCƏLƏR.....</b>  | <b>184</b> |
| <b>DISSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ ÜZRƏ DƏRC EDİLMİŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI .....</b>  | <b>186</b> |
| <b>İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT .....</b>   | <b>190</b> |
| <b>İXTİSARLARIN SİYAHISI.....</b>   | <b>210</b> |

## GİRİŞ

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Hal-hazırda nanodispers doldurucu əlavə edilmiş polimer əsaslı kompozit materialların alınması, onların strukturunun və xassələrinin tədqiq edilməsi həm polimer fizikası və kimyasının, həm də müasir radiasiya materialşünaslığının əsas prioritet istiqamətlərindən biridir. Belə ki, polimer matrisaya müxtəlif konsentrasiyalarda nano ölçülü doldurucu (nanohissəcik, nanolif, nanoboru, nanoplastinka) əlavə etməklə alınmış kompozitlər geniş miqyaslı tətbiq imkanları, eləcə də yüksək smart-hibrid xassələri baxımından ən aktual və vacib materiallar qrupunu təşkil edir. Nanohissəcikləri doldurucu kimi istifadə etməklə tədqiqatçılar daha təkmilləşdirilmiş fiziki-mexaniki, optik, elektrofiziki, termofiziki və.s kimi xüsusiyyətlərə malik yeni materiallar əldə edə bilirlər. Bu səbəbdən də müasir inkişaf etmiş ölkələrdə polimer nanokompozitlərin modifikasiya imkanlarının müəyyənləşdirilməsi və potensial tətbiqi elm, texnologiya və sənayenin ayrı-ayrı oblastlarında strateji tapşırıq kimi formalaşmışdır. Polimer materiallar texnologiyasının sürətli inkişafı və çoxsaylı tədqiqatlar sübut edir ki, doldurucunun ölçülərini nano miqyasa qədər kiçiltməklə alınan kompozit materialların xassələrində effektiv dəyişikliklər əldə etmək olar. Nanokompozit materiallar mikrokompozitlərlə müqayisədə dəfələrlə yüksək effektivlik nümayiş etdirirlər. Bu səbəbdən də nanokompozitlər qısa zaman ərzində mikrokompozitləri əvəzləyə bildi.

Qeyd edək ki, polimer matrisaya qeyri-üzvi nanoölçülü sferik zərrəciklərin əlavə edilməsi polimerlərin xassələrinin modifikasiyası ilə yanaşı, materiala əlavə yeni smart və hibrid xassələr qazandırır. Belə ki, yüksək effektiv xassələr zərrəciklərin ölçüsündən, formasından, xüsusi səth sahəsindən (specific surface area), kimyəvi təbiətindən, paylanma mexanizmindən, matrisa ilə qarşılıqlı əlaqəsindən və.s asılı olaraq kompozit materialda polimer matrisa ilə müqayisədə dəfələrlə yüksək olur.

Hal-hazırda, yüksək texnoloji tətbiqlər üçün polimer və kompozit materialların fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərinin yaxşılaşdırılmasında radiasiya texnologiyalarından geniş istifadə olunur. İonlaşdırıcı şüalanma, hədəf materialın strukturunda makromolekulyar səviyyədə dönməz fiziki-kimyəvi dəyişikliklərə səbəb olur. Makromolekul zəncirlərinin parçalanması, bir sıra kimyəvi rabitələrin qırılması,

molekullararası tikilmə, sərbəst radikal yaranması, hidrogen çıxımı və bəzi oksidləşmə prosesləri bunun bariz nümunəsidir.

Kompozitlər yüksək fiziki-mexaniki xassələrə (yüksək sərtlik dərəcəsi, mexaniki möhkəmliyi, zərbəyə, sürtünməyə və korroziyaya qarşı davamlılıq), yüngül çəkisinə, geniş temperatur aralığında ( $-80 \div +120^{\circ}\text{C}$ ) praktiki tətbiqləriə, eləcə də istənilən konfigurasiyalı detalların istehsalında texnoloji cəhətdən sadəliyinə, metal və ərintilərinə qənaət nöqtəyi nəzərindən, həmçinin istismar müddətinin uzunömürlü olması səbəbindən daha aktual materiallar hesab olunur.

Polimer nanokompozit materialların elektrofiziki xassələrinin temperatur-tezlik asılılığı, keçiricilik mexanizmləri, polyarlaşma və dielektrik relaksasiya prosesləri, həmçinin bu mürəkkəb çoxkomponentli sistemin strukturunun öyrənilməsi, polimer matrisada doldurucunun paylanması tədqiqi, polimer–doldurucu sərhəddində baş verən fazalararası effektlər, eləcə də ionlaşdırıcı radiasiyanın bu materialların struktur və xassələrinə təsirinin tədqiqi və bu xassələrin idarə edilməsi olduqca aktual məsələlərdir. Qeyd edək ki, polimer əsaslı nanokompozitlər gələcək nəsil elektron cihaz və sistemlər üçün elektroaktiv çevirici element qismində perspektiv ümidlər vəd edir. Kompozit materiallarda fazalararası proseslərin təbiəti və dielektrik relaksasiya mexanizmləri hələ də elmi nöqtəyi nəzərdən yaxşı başa düşülməyib və tam araşdırılmayıb. Üzvi matrisa və qeyri-üzvi doldurucular arasındakı fazalararası sərhəd layının doldurucu nanohissəciklərinin səthi aktivləşməsi yolu ilə optimallaşdırılması, polimer-doldurucu arasında mükəmməl uyğunluğun yaradılması üçün vacib şərtidir. Fazalararası proseslərdən materialın elektrik möhkəmliyini yaxşılaşdırmaq və ya polyarizasiyaya həssaslığının artırılması üçün istifadə edilə bilər. Kompozitlərin dielektrik xarakteristikalarının polimer və doldurucunun kimyəvi strukturundan, doldurucuların ölçü və morfologiyasından asılılığı, o cümlədən hibrid dolduruculara malik nanokompozitlər üçün hər iki doldurucunun həcmi payının matrisada optimallaşdırılması gələcək tədqiqatlarda araşdırılmalıdır. Polimer matrisa ilə doldurucunun səthi arasındakı yük miqrasiyasının və yığılmasının fiziki mexanizmini, eləcə də dielektrik relaksasiya proseslərini başa düşmək üçün çoxlu sayda araşdırmalara ehtiyac var.

Bütün yuxarıda sadalananları nəzərə alaraq, nano doldurucu əlavə edilmiş yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) əsaslı YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrin elektrofiziki və dielektrik relaksasiya xüsusiyyətlərinə ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın təsirinin, eləcə də radiasiya dozəsindən və doldurucunun həcmi miqdarından asılı olaraq baş verən struktur–morfoloji dəyişikliklərin kompleks tədqiqi işin olduqca aktual və zəruriliyinin göstəricisidir. Burada iki fərqli nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin seçilməsi bizə, doldurucunun səth xüsusiyyətləri ilə YSPE matrisanın struktur morfologiyasına təsirini, eləcə də polimer-doldurucu sərhəddindəki fazalararası proseslərin fiziki mahiyyətini aydınlaşdırmağa imkan verdi. Dissertasiya işində polimer və metal oksid əsaslı nanokompozit materialların tətbiqi və daha da inkişaf etdirilməsində mümkün gələcək perspektivlər və problemlərin müzakirəsi aparılmışdır.

#### **Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri:**

Dissertasiya işinin məqsədi nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> metal oksid hissəcikləri ilə modifikasiya olunmuş yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) əsasında alınmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin strukturuna və dielektrik relaksasiya proseslərinə  $\gamma$  – radiasiyanın təsir effektlərinin öyrənilməsi, mürəkkəb nanokompozit sistemlərdə nanodoldurucuların rolunu anlamaq və nanokompozitlərin xassələrinə ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın optimal modifikasiya dozasının müəyyən etməkdir. Xüsusi ilə radiasiyanın təsiri altında baş verən struktur dəyişikliklər ilə elektrofiziki xarakteristikaların relaksasiya prosesləri arasındakı korrelyasiyanın müəyyənləşdirilməsi, həmçinin nanokompozitlərin praktiki tətbiq imkanlarının araşdırılması da nəzərdə tutulmuşdur.

**Dissertasiya işində göstərilən məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:**

- Yüksək-sıxlıqlı polietilenlə (YSPE) nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> metal-oksit hissəcikləri əsasında polimer kompozitlərin hazırlanma texnologiyasının müəyyənləşdirilməsi və fərqli həcmi konsentrasiyalı YSPE/ ZrO<sub>2</sub> və YSPE/ SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərin alınması;
- Alınmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrinin <sup>60</sup>Co izotopu

əsasında işləyən MRX-Q-25M markalı qurğuda ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiya ilə müxtəlif dozalarda (100, 300, 500 kQr) şüalandırılması;

- İonlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın metal-oksit dolduruculu YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin struktur-morfologiyasına təsirinin öyrənilməsi;
- $\gamma$  – şüalanmadan əvvəl və sonra YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik relaksasiya proseslərinin və elektrofiziki xassələrinin tədqiqi;

**Tədqiqat metodları:** Yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) və komponentlərin mexaniki qarışığından termik presləmə üsulu ilə alınmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit nazik təbəqələrinin tədqiqi zamanı aşağıdakı metodlardan istifadə edilmişdir:

- polimer və kompozit təbəqələrinin modifikasiyasının aparılması üçün Co<sup>60</sup> izotopu əsasında işləyən MRX- $\gamma$ -25M markalı qamma şüalandırma qurğusu;
- ilkin və  $\gamma$ -şüalarla modifikasiya olunmuş polimer və nanokompozitlərinin elektrofiziki xassələrinin dielektrik spektroskopiyası metodu ilə tədqiqi;
- alınmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nümunələrinin tacşəkilli boşalma üsulu ilə polyarizasiyası;
- termoaktivləşmə spektroskopiyası – termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrinin qeyd olunması;
- kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS), kiçik-bucaqlı (SAXS) və böyük bucaqlı (WAXS) rentgen səpilməsi metodları;
- Atom güc mikroskopiyası (AGM) və skanedici elektron mikroskopiyası (SEM)
- Differensial skanedici kalorimetriya (DSC), Termoqrametriya (TQA), Rentgen difraksiya analizi (RDA), Raman və İnfraqırmızı (FT-İQ) Furiye spektroskopiyası metodları;

**Müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar:**

1. Yüksək-sıxlıqlı polietilen (YSPE) matrisada nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> metal-oksit hissəciklərinin həcmi paylanması (dispersiya dərəcəsi) və onların matrisada yaratdığı struktur dəyişiklikləri;
2. Nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> metal-oksit hissəciklərinin səth morfologiyası, onun polimer-nanozərrəcik fazalararası proseslərində və polimer matrisanın

- kristalllaşma kinetikasında rolu;
3. İonlaşdırıcı  $\gamma$ -şüalanmanın YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin fraktal-aqreqat strukturuna təsiri və polimer-nanozərrəcik fazalararası proseslərdə rolu;
  4. İonlaşdırıcı  $\gamma$ -şüalanmanın YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin ərimə, kristalllaşma və termiki deqradasiya kinetikasına təsiri;
  5. İlkin və ionlaşdırıcı  $\gamma$ -şüalanma ilə modifikasiya olunmuş YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində fazalararası proseslərin yük halına təsiri;
  6. İlkin və ionlaşdırıcı  $\gamma$ -şüalanma ilə modifikasiya olunmuş YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin elektrofiziki xarakteristikalarının ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) temperatur və tezlik dispersiyasına görə dielektrik relaksasiya proseslərinin qiymətləndirilməsi;

#### **Tədqiqatın elmi yeniliyi:**

1. YSPE əsasında nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> metal-oksid hissəciklərinin fərqli həcmi konsentrasiyalarında alınmış polimer kompozitlərinin struktur-morfoloji quruluşuna, elektrofiziki və termofiziki xassələrinə ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın təsiri öyrənilmişdir.
2. Eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, polimer-nanodoldurucu sərhəddində formalaşan fazalararası zonanın (interfacial region) xarakteri və polimer-doldurucu qarşılıqlı təsiri ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın dozasından və nano zərrəciklərin səth morfologiyasından kəskin asılıdır.
3. İonlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın və nanodoldurucunun ayrı-ayrılıqda polimer matrisanın kristal-lamelyar və fibril strukturuna təsir effektləri öyrənilmişdir.
4. İonlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində polimer matrisanın ərimə, kristallizasiya və termik deqradasiya kinetikasına təsiri araşdırılmışdır;
5.  $\gamma$  – radiasiyanın YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin strukturunda yaratdığı fiziki-kimyəvi dəyişikliklərlə onların dielektrik relaksasiya və termofiziki xassələri arasında korrelyasiya müəyyənləşdirilmişdir.

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

İonlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın polimer-metal oksid kompozit sistemlərinin struktur morfolojiyasına, elektrofiziki və termofiziki xassələrinə təsirinin öyrənilməsi, (elektrofiziki və termofiziki xarakteristikaların doldurucunun ölçü və konsentrasiyasından, ionlaşdırıcı radiasiyanın udulma dozəsindən, temperatur və tezlikdən asılılıqlar), həmçinin struktur dəyişiklikləri və xassələr arasındakı korrelyativ əlaqələrin müəyyənəndirilməsi radiasiya materialşünaslığı və nanotexnologiya üçün yeni nəsil çoxfunksiyalı polimer kompozit materiallarının işlənilib hazırlanmasında və fundamental tədqiqatlarda istifadə oluna bilər. İşin digər praktiki əhəmiyyəti polimer matrisanın əsas material xüsusiyyətlərini təkmilləşdirməklə arzu edilən xassəli yeni tip gələcək nəsil elektron cihaz və sistemlər üçün, eləcə də yüksək gərginlikli texnologiyalarda yeni növ xüsusi elektroizolyasiya sistemlərinin hazırlanmasına imkan yaratmaqdır. Bu materiallar həmçinin kosmik aparatların navigasiya cihazlarının, yüksək radiasiya fonunda işləyən xüsusi qurğuların alət panellərinin effektiv radiasiya mühafizəsini təmin edə bilər.

### **Tədqiqat işinin aprobeasiyası və tətbiqi:**

Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda göstərilən beynəlxalq və respublika miqyaslı elmi konfranslarda müzakirə edilmişdir:

- 4th International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", 19-23 April 2021, Timisoara, Romania;
- International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", October 12-16, 2020, Dubna, Moscow region, Russia;
- Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences (Natural sciences), 03 – 06 March 2020, Azerbaijan National Academy of Sciences - Baku, Azerbaijan;
- The 19th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 16-19, July, 2019, Constanta, Romania;
- The Conference on Neutron Scattering in Condensed Matter NSCM-2018, 17-21 September 2018 St. Petersburg, Peterhof, Russia;

- The 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13, July, 2018, Constanta, Romania;
- International Conference Modern Trends in Physics, Baku State University, 20 – 22 April 2017, Baku, Azerbaijan;
- 3<sup>rd</sup> International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", 28 – 30 June 2017, Dubna, Russia;
- International Conference «Condensed Matter Research at the IBR-2» 9-12 October, 2017, Dubna, Russia;
- Международная научная конференция студентов и молодых ученых, 17–20 октября 2017 г., г. Донецк, Украина;
- AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutunun 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar” mövzusunda Respublika Elmi Konfransı, 20 – 21 oktyabr 2016, Sumqayıt, Azərbaycan;
- VII Eurasian Conference “Nuclear Science and Its Application” Azerbaijan, Baku, October 21-24, 2014;

#### **Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatlar:**

Dissertasiya işi, Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun elmi-tədqiqat planına uyğun olub “Polimer və elektroaktiv materialların radiasiya fizikası” laboratoriyasında və Rusiya Federasiyasının Dubna şəhərində yerləşən Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunun “Frank adına Neytron Fizikası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

**Çap edilmiş işlər.** Dissertasiya işinə aid AAK-ın beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə (Web of Science və Scopus bazalarına) daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə dərc edilməsi tələb olunan **ikisi** təkmüəllifli olmaqla 10 məqalə (6 xarici, 4 yerli) nəşr olunub. Ümumilikdə dissertasiya işinə aid 21 elmi-tədqiqat işi (11 tezis və 10 məqalə) dərc edilmişdir.

**Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi.** Dissertasiya işi titul vərəqi - 1 səhifə,

mündəricat – 3 səhifə (2537 işarə), giriş – 10 səhifə (23070 işarə), 1-ci fəsil 31 səhifə (50999 işarə), 2-ci fəsil 23 səhifə (37146 işarə), 3-cü fəsil 77 səhifə (38452 işarə), 4-cü fəsil 35 səhifə (70663 işarə), əsas nəticələr – 2 səhifə (2384 işarə), 180 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı – 23 səhifə (34329 işarə) və qısaldılmış adlar və şərti işarələr - 1 səhifə (1000 işarə) olmaqla ümumilikdə 210 səhifədən, o cümlədən, 108 səhifə ancaq mətn (222720 işarə), 65 şəkil və 23 cədvəldən ibarətdir. Dissertasiyada mövcud olan ümumi işarələrin həcmi - 278840.

**Girişdə** dissertasiya mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsədi, qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün yerinə yetirilmiş məsələlər, müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar, nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti təqdim edilmişdir.

**I fəsildə** dissertasiyanın mövzusu üzrə elmi ədəbiyyatın, o cümlədən müasir xarici elmi mənbələrin analitik icmalı verilmiş və müdafiyyə çıxarılan elmi müddəalar dəqiq göstərmişdir. Polimer matrisada müxtəlif növ nanodoldurucuların paylanması problemləri vurğulanmış, aqlomerasiyanı azaltmaq, nanohissəciklərinin səth morfolojiyası, polimer-doldurucu sərhəddindəki fazalararası proseslər və onların nanokompozit materialların xassələrinə təsiri, eləcə də polimer-nanodoldurucu fazalararası adgeziyaya dair tədqiqatların təhlili aparılmışdır. Bununla belə, fazalararası problemlər hələ də mövcuddur və onun dərinədən anlaşılması üçün daha çox tədqiqatlar tələb olunur. Gələcək tədqiqatlar əsasən, doldurucuların polimer matrisada monodispers paylanma qabiliyyətini artırmaq, aqlomerasiyanı azaltmaq və polimer-nanodoldurucu fazalararası adgeziyanı artırmaq üçün yeni texnologiyaların inkişafına yönəldilir. Aparılan təhlillər göstərir ki, fazalararası quruluş və polimer-doldurucu qarşılıqlı əlaqəsi nanokompozitlərin xassələrində mühüm rol oynayır və bu istiqamətdə alınan eksperimental nəticələr təkcə müvafiq sistemin özünəməxsus xüsusiyyətlərini başa düşmək üçün deyil, həm də yeni polimer nanokompozit materialların hazırlanması üçün faydalı olacaqdır. Ədəbiyyat icmalında həmçinin polimer kompozit materialların (PKM) struktur morfolojiyasına, dielektrik relaksasiya proseslərinə və termofiziki xassələrinə  $\gamma$ - radiasiyanın təsiri, eləcə də bu sahədəki elmi-tədqiqat işlərinin təhlili bəhs edilmişdir.

**II fəsildə** nanokompozit təbəqələrin alınma metodikası, onların səth struktur morfolojiyasının mikroskopik metodlarla (SEM, AFM) öyrənilməsi, nanostrukturun SANS, SAXS, WAXS, RDA metodları ilə araşdırılması təsvir edilmişdir. Nanokompozitlərin  $\gamma$ -şüalanması və elektrofiziki parametrlərinin ölçülməsi metodikası, termostimülə edilmiş depolyarizasiya metodu ilə yük halının tədqiqi metodikası və uyğun eksperimental qurğuların təsviri də bu fəsildə öz əksini tapmışdır. Tədqiqat obyektini olan YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin termik xassələrini müəyyən etmək üçün DSC və TGA-DTG metodları, eləcə də materialların struktur xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirmək üçün isə infraqırmızı (İQ) və Raman spektroskopiyaya metodları da bu fəsildə verilmişdir.

**III fəsildə** yüksək sıxlıqlı polietilenlə nano-SiO<sub>2</sub> və nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri əsasında müxtəlif həcm nisbətində alınmış, ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin strukturuna və termofiziki xassələrinə  $\gamma$  – radiasiyanın təsiri tədqiq edilmişdir. Eyni zamanda alınmış kompozitlərin səth və həcm struktur morfolojiyasının mikroskopik metodlarla (SEM, AFM) öyrənilməsi, hər iki nano doldurucunun polimer matrisada paylanma dispersiyası, onların formalaşdırdıqları fraktal-aqreqat strukturu və onun parametrləri haqqında müəyyən fikir söyləməyə əsas vermişdir. Göstərilmişdir ki, həm nano-ZrO<sub>2</sub>, həm də nano-SiO<sub>2</sub> hissəcikləri YSPE matrisada kifayət qədər bircins paylanma nümayiş etdirirlər. Polimer nanokompozitlərin strukturu nüvə-fiziki metodlarla kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS), rentgen şüalarının kiçik-bucaqlı səpilməsi (SAXS), rentgen şüalarının böyük-bucaqlı səpilməsi (WAXS), rentgen difraksiya analizi (RDA), eləcə də differensial skanedici kalorimetriya (DSC), termoqravimetriya (TQA), Raman və Furiye-İnfraqırmızı (F-İQ) spektroskopiyaya kimi fiziki metodlarla araşdırılmış, nano-SiO<sub>2</sub> və nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin konsentrasiyalarının və ionlaşdırıcı qamma radiasiyanın udulma dozasının polimer matrisanın strukturuna təsiri nəticələrinin müqayisəli analizi də bu fəsildə təqdim edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin səthi ilə polimer matrisa arasında, qalınlığı təqribən  $\sim(10\pm 1)$ nm ətrafında olan *aşağı sıxlıqlı fazalararası zona* yaranır. YSPE/nano-SiO<sub>2</sub> kompozit sistemlərində polimer-doldurucu fazalararası zona əvəzinə

hər iki fazanı birləşdirən, qalınlığı təqribən  $\sim 3 \pm 1$  nm ətrafında olan fazalararası sərhəd layı formalaşır.

**IV fəsildə** ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın təsiri ilə YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin strukturunda baş verən dəyişikliklərin, bu materialların elektrofiziki xassələri və dielektrik relaksasiya proseslərində roluna həsr edilmişdir. Həmçinin, polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində baş verən Maksvell-Vagner polyarizasiyasına xüsusi yer verilmişdir. Sadaladığımız bu məsələlərin bir qismi ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda (100, 300, 500 kQr) şüalandırılmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrin dielektrik nüfuzluğunun kompleks qiymətinin  $\varepsilon^*(\nu)$  həqiqi  $\varepsilon'(\nu)$  və xəyali hissələrinin  $\varepsilon''(\nu)$ , dielektrik itki bucağının ( $\text{tg}\delta$ ) şüalanmadan öncə və sonra 25 Hz – 1 MHz aralığında tezlik dispersiyasının analizi ilə izah edilmişdir.

Bundan əlavə ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində dielektrik relaksasiya proseslərinə termik aktivləşmənin təsirinin aydınlaşdırılması məqsədilə dielektrik nüfuzluğunun  $\varepsilon=f(T)$  və dielektrik itki bucağının tangensinin  $\text{tg}\delta=f(T)$  temperatur asılılıqları analiz edilmişdir. Bununla belə kompozit sistemlərdə konsentrasiyadan asılı olaraq nano-doldurucunun polimer matrisanın relaksasiya proseslərinə təsiri, şüalanmadan sonra radiasiya effektlərinin relaksasiya proseslərində rolu, eləcə də kompozitlərin elektrofiziki xassələrində relaksasiya proseslərinin rolu, əks olunmuşdur.

Bu fəsildə həmçinin  $\gamma$ -şüalarla modifikasiya edilmiş YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində elektrik yük halı və relaksasiya proseslərinin termostimullaşdırılmış depolyarizasiya cərəyanları metodu (TSD) ilə tədqiqinə yer verilmişdir. Belə ki, şüalanmış nümunələrin TSD spektrlərindəki maksimumlara uyğun olaraq aktivləşmə enerjisi ( $E_a$ ) elektrik yükünün miqdarı ( $Q$ ), relaksasiya müddətləri ( $\tau$ ) müxtəlif dozalarda hesablanmış və şüalanmadan öncə alınan nəticələrlə müqayisə edilmişdir.

## I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT XÜLASƏSİ

### 1.1. İonlaşdırıcı $\gamma$ -radiasiyanın polimer əsaslı nanokompozit materialların strukturuna və termofiziki xassələrinə təsiri: Perspektivlər və problemlər.

Nanotexnologiya arzu edilən xassəli yeni tip nano strukturlu materiallar təqdim etməklə, elm və sənayenin ayrı-ayrı oblastlarında sürətlə dəyişən texnoloji inqilablara səbəb oldu. Yeni nəsil polimer əsaslı smart-hibrid nanokompozit materialların yaradılması, onların ionlaşdırıcı radiasiya ilə modifikasiya edilməklə struktur və xassələrinin öyrənilməsi hal-hazırda radiasiya materialşünaslığın ən mühüm və maraqlı sahələrindən biridir. Ənənəvi mikrokompozitlərlə müqayisədə, hətta ən aşağı konsentrasiyalı nanokompozitlərdə belə materialın xüsusiyyətlərini müxtəlif yollarla dəyişdirmək mümkündür. Məlumdur ki, ölçüləri 1-dən 100 nm-ə qədər olan nanohissəciklər eyni həcmli mikro analoqları ilə müqayisədə unikal xüsusiyyətlərə malikdirlər. Bunun əsas səbəbi, nano hissəciklərin polimer-doldurucu sərhəddində yüksək effektiv fazalararası oblast formalaşdırma bilməsidir [66, s. 3322-3323]. Nanohissəciklərin polimer matrisada paylanması (dispersiyasına) nəzarət polimer nanokompozitlərlə vəd olunan xüsusiyyətlərin əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşmasına nail olmaq üçün ciddi problemdir. Ona görə də hal-hazırda nanokompozitlərin hazırlama texnologiyasında əsas məsələ polimer matrisada nanohissəciklərin bircins paylanmasını təmin etməkdir. Fazalararası uyğunluq və güclü adgeziya kompozit materialların yüksək xassələrinə nail olmaq üçün vacib amildir [45, s. 2077-2078], [89, s. 1-2]. Yüksək fazalararası uyğunluq və adgeziya tədqiqatçılara yüksək mexaniki göstəricili materiallar əldə etməyə imkan verir [21, s. 2; s. 4-5], [65, s. 397], [93, s. 422], [173, s. 21918]. Xüsusilə, yüksək fazalararası uyğunluq və adgeziya mexaniki yük altında fazalararası gərginliyin effektiv ötürülməsinə nail olmaq üçün əsas amillərdir [20, s. 4], [21, s. 4-6], [71, s. 3072-3075], [93, s. 424-425]. Bu da öz növbəsində onlara doldurucu hissəciklərin matrisdən ayrılması [42, s. 6-7], [93, s. 435-438] və nanohissəciklərin yaxınlığında təbəqələşmə kimi arzuolunmaz hadisələrdən qaçmağa imkan verir [16, s. 6-8], [142, s. 215]. İstisna hallar, zəif fazalararası

adgeziyaya malik nanokompozitlərdir [70, s. 6]. Bu materiallarda tez-tez fazalararası boşluqlar (defektlər) və aşağı sıxlıqlı bölgələrdən əmələ gələn qapalı quruluşlar formalaşır. Polyarizasiya zamanı elektrik yükləri bu boşluqlarda asan yığıla bildiyindən, bu cür kompozitlər tez-tez piezoelektrik materiallar kimi istifadə olunur [70, s. 1; s. 16]. Bir sıra tədqiqatlar göstərmişdir ki, fazalararası adgeziya təkcə komponentlərin (yəni, matris və doldurucu) qarşılıqlı uyğunluğundan asılı deyil, həm də kompozitin hazırlama texnologiyası və onun rejimlərindən kəskin asılıdır. Məsələn, müxtəlif soyudulma rejimlərində termiki presləmə ilə hazırlanan kompozitlər, fazalararası adgeziyanın və qalıq gərginliyin əhəmiyyətli dərəcədə fərqli səviyyələrini göstərdi. Bu nöqteyi-nəzərdən, fazalararası proseslərə və polimer-doldurucu sərhəddindəki adgeziya səviyyəsinə müxtəlif amillər təsir etdiyindən çoxlu sayda əlavə araşdırmalara ehtiyac zərurəti yaranır. Fazalararası oblasta bir sıra faktorlar (polimer zəncirlərinin müxtəlif konformasiyaları, quruluşları, sıxlıqları və.s) təsir edir. Lamellərin ölçüsü və kristallıq dərəcəsi də bu faktorlara şamil edilə bilər. Nanoölçülü doldurucunun polimer matrisanın strukturuna necə və nə dərəcədə təsiri problemi, uyğunlaşdırılmış xassələrə malik materialların alınması üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Hətta ən çox tədqiq edilən yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) əsaslı nanokompozitlər üçün alınmış nəticələr çox vaxt ziddiyyətlidir və ya heç bir aydın tendensiya və qanunauyğunluq nümayiş etdirmirlər. YSPE əsaslı kompozitlərin hazırlanması üçün indiyə qədər tətbiq olunan nano ölçülü dolduruculara karbon nanomaterialları (məsələn, qrafen oksidi, qrafit, genişlənmiş qrafit, şüşə karbonlar, nanoborular) [16, 21, 22, 42, 71, 120, 136, 173], qeyri-üzvi oksidlərin hissəcikləri (məsələn,  $Al_2O_3$  [123],  $MgO$  [172],  $TiO_2$  [65]), metallar (məsələn,  $Cu$  [50]), nano-gil [20] və üzvi nanohissəciklər [28, 33] aiddir. Bu hissəciklər polimer matrisanın kristallıq dərəcəsini fərqli dəyişə bilər, o cümlədən bu parametri əhəmiyyətli dərəcədə artırır [20, s. 8], [142, s. 213; s. 218], azalda [22, s. 1; s. 12] və zəif təsir göstərə bilər və ya heç bir təsir göstərə bilməz [65, s. 392; s. 398], [51, s. 1224]. Kristallıq dərəcəsi kompozitin tətbiqi xüsusiyyətlərindən məsul olan əsas amil olduğundan, nanohissəciklərin səth xüsusiyyətlərinin polimer matrisaya təsiri ilə bağlı əlavə fundamental tədqiqatlar tələb olunur. Bu səbəbdən dissertasiya işində YSPE matrisaya

iki fərqli doldurucu (nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub>) ilə hazırlanan nanokompozit təbəqələrin araşdırılması təsadüfi deyildir. Nano-SiO<sub>2</sub> müxtəlif sahələrdə doldurucu kimi geniş istifadə edilir [93, s. 410-412; s. 415], [82, s. 2]. Onun polimer kompozitləri əla dielektrik xüsusiyyətlərə [49, 5486; s. 5491], yüksək optik şəffaflığa və radiasiya müqavimətinə [60, s. 1; s. 10], atmosfer şəraitində xarici təsirlərə qarşı yüksək sürtünmə müqavimətinə [116, s. 1; s. 9] və aşınma dayanıqlığına [180, s. 3937-3938] malikdir. Nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri də öz növbəsində yüksək fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinə görə polimer əsaslı kompozitlərin hazırlanmasında doldurucu qismində geniş istifadə edilir. Nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri, yüksək mexaniki və istilik izolyasiya xüsusiyyətlərinə malik hibrid termik örtüklərin istehsalında olduqca perspektivlidir [130, s. 151; s. 157 ], [169, s. 1187; s. 1192]. Bundan əlavə radiasiyaya dayanıqlı yeni nanokompozit materialların [102, s. 10-14] hazırlanmasında geniş imkanlar vəd edir. Bundan başqa kristal quruluşa malik sirkonium oksid hissəcikləri radiasiya şəraitində yüksək həssas termolüminisens və fotolüminisens dozimetrlərin hazırlanmasında geniş istifadə edilir [117, s. 923; s. 927 ]. Bundan əlavə nano-ZrO<sub>2</sub> yüksək dielektrik xassələrinə [153, s. 586] malik keramik doldurucu kimi enerji saxlama tətbiqləri üçün mikroelektronikada polimer-keramik nanokompozit təbəqələrin yaradılmasında [133, s. 3855; s. 3857], geniş perspektivə malikdir.

Hal-hazırda polimer matrisada nanodoldurucuların bircins dispersiyasının əldə edilməsi problemi mürəkkəb olaraq qalır. Dispersiyanın keyfiyyəti, həmçinin doldurucuların ölçüsü/forması və konsentrasiyası nanokompozit materialların makroskopik xüsusiyyətlərini müəyyən etmək üçün vacib faktorlardır [40, s. 573-574], [46, s. 1663], [72, s. 1240-1242]. Bu faktorlar hələ də kifayət qədər öyrənilməmişdir və çoxlu sayda əlavə tədqiqatlar tələb edir. Bu sahədəki tədqiqat işlərinin hazırkı məqsədi bu üstünlükləri optimallaşdırmaqla yanaşı, fazalararası bölgənin fiziki və kimyəvi quruluşunu daha yaxşı başa düşməkdir. Bu halda, doldurucular və polimer matrisalar arasındakı qarşılıqlı əlaqədən irəli gələn yeni və inkişaf etmiş xüsusiyyətlər vəd olunur. Bu tədqiqatın əsas məqsədi metal oksid nano doldurucuların YSPE strukturuna təsiri ilə bağlı bilgi boşluğunu qismən doldurmaqdır. Polimer matrisada doldurucu kimi nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin seçilməsi onların əhəmiyyətli

dərəcədə fərqli səth xüsusiyyətləri, səth morfolojiyaları və YSPE zəncirlərinə adsorbsiya yaxınlığı əsas olmuşdur. Nano ölçülü doldurucuların bu qrupu hissəciklərin səth xüsusiyyətləri ilə onların YSPE matrisanın strukturuna və morfolojiyasına təsiri arasındakı əlaqəni qismən aydınlaşdırmağa imkan verdi. Göstərdiyimiz kimi, seçilmiş nanohissəciklər YSPE matrisanın strukturuna tamamilə fərqli şəkildə təsir edir və dəyişir. Buna əsaslanaraq, biz nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub>-ni “qeyri-aktiv” və “aktiv” kimi təsnif edəcəyik və belə bir təsnifatın hissəciyin fraktal xüsusiyyətləri ilə dəstəkləndiyini göstərəcəyik.

Bundan əlavə hal-hazırda, yüksək texnoloji tətbiqlər üçün polimer əsaslı kompozit materialın fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərinin yaxşılaşdırılmasında radiasiya texnologiyalarından da geniş istifadə olunur. İonlaşdırıcı şüalanma, hədəf materialın strukturunda makromolekulyar səviyyədə dönməz dəyişikliklərə səbəb olur. Eyni zamanda, ionlaşdırıcı radiasiya polimer matrisada, makromolekul zəncirlərinin parçalanması, molekul daxili və molekullararası tikilmə, sərbəst radikalların əmələ gəlməsi, hidrogen çıxımı, oksidləşmə prosesləri kimi polimerin fiziki xassələrində dönməz dəyişikliklərə səbəb olur. Şüalanma səbəbindən bəzi polimerlərin kovalent rabitələri qırılmaqla sonrakı addımda yeni kimyəvi əlaqələrə girə biləcək sərbəst radikallar formalaşdırır [13, s. 203], [18, s. ], [118, s. 561-572]. Şüalanma zamanı polimer matrisada əsasən üç əsas proses tikilmə, deqredasiya və oksidləşmə baş verir. Bu üç proses şüalanma zamanı polimer matrisanın kimyəvi strukturuna təsir edən əsas faktorlardandır. Bundan başqa bir sıra fiziki aspektlər, şüşələşmə temperaturu  $T_g$ , kristallıq dərəcəsi, komponentlərin sıxlığı, polimerin konfigurasiyası, prosesin baş verdiyi mühit (məsələn, hava, azot, vakuum), ətraf mühitin temperaturu radiasiya proseslərinə effektiv şəkildə təsir edərək materialda struktur dəyişikliyinə səbəb ola bilər [69, s. 26-64].

Bu işdə müəlliflər, dekalində həlli olunmuş yüksək sıxlıqlı polietilenə (YSPE) müxtəlif həcmi miqdarda (10-30%) hidroksiapatit (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) əlavə etməklə YSPE/HA kompozitləri almışlar. Alınmış kompozitlər 25, 50 və 100 kQr dozalarda <sup>60</sup>Co izotopu ilə  $\gamma$  – kvantlarla havada şüalandırılmışdır [23, s. 332]. Keramik doldurucunun yüksək mexaniki möhkəmliyi səbəbindən Yung modulunun qiymətinin

HA-doldurucunun həcmi miqdarının polimer matrisada artması ilə yüksəlidiyi müşahidə edilmişdir. Belə ki, şüalanmadan öncə hidroksiapatitin həcmi miqdarı polimer matrisada yüksəldikcə Yung modulunun qiyməti 1108 *MPa*-dan 1384 *MPa*-a qədər artdı. Şüalanmadan sonra Yung modulunun dəyişməsi ekstremal xarakter daşıyır [23, s. 336]. Lakin şüalanmadan öncə doldurucunun miqdarının artması ilə kompozitlərdə kristallik dərəcəsi 70%-dən 74%-ə qədər artdı [23, s. 339]. Şüalanmadan sonra isə kristallıq dərəcəsi azaldı. Bu azalma yüksək dozada 100 kQr-də digərləri ilə müqayisədə daha çox olmuşdur. Bundan əlavə radiasiyanın və nanoölçülü doldurucunun təsir effektləri kompozitlərin ərimə axını indeksində, molekulyar çəkiddə, kristallaşma dərəcəsinə və aktivləşmə enerjisi qiymətlərində əldə edilmiş dəyərlərdə öz əksini tapmışdır [23, s. 340-341].

Bu araşdırmada, yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) strukturuna, fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələrinə qamma-şüalanmanın təsiri tədqiq edilmişdir. FT-IR analizi, karbonil qruplarının (C=O) meydana gəlməsi ilə əlaqəli, şüalanmış polimer zəncirlərin oksidləşməsinə aid olan spektrin  $1716\text{ sm}^{-1}$  hissəsində yeni bir zolağın meydana gəlməsini göstərir. FTIR-in nəticələri göstərdi ki, karbonil qruplarının (C=O) formalaşması  $\gamma$  – şüalanmadan sonra polietilenin makromolekul zəncirlərində baş verən oksidləşmənin nəticəsidir. Bundan əlavə, şüalanmış nümunələrin səthində əmələ gələn sərbəst radikallar oksigenlə qarşılıqlı əlaqəyə girməklə hidrofilik qruplar (karboksil (C(=O)OH), karbonil (C=O)) formalaşdırır. Şüalanma nəticəsində spektrlərin  $1850\text{-}1650\text{ sm}^{-1}$  və  $1050\text{-}850\text{ sm}^{-1}$  oblastında ikiqat rabitəli oksigen tərkibli qrupların formalaşması təsbit edilmişdir. Bu qrupların meydana gəlməsi nümunənin səthində oksidləşdirici deqradasiyaya səbəb oldu. Rentgen difraksiyasının nəticələri sübut etdi ki, şüalanma dozasının artması ilə kristal piklərin yarımeinin (FWHM) artması və kristallit ölçüsünün azalması şüalanan YSPE-nin kristallığının azalmasına səbəb olur. Bu o deməkdir ki, şüalanmış nümunələrin kristallıq dərəcəsi qamma dozanın artması ilə azalır. Şüalanmadan sonra əmələ gələn sərbəst radikalların oksigenlə birləşməsi zamanı şüalanmış səthdə polyar qruplarının formalaşması səth polyarlığının artmasına səbəb olur. Müəlliflər eyni zamanda göstərmişlər ki, şüalanmış polimer nümunələrdə makromolekul zəncirlərinin tikilməsi

və destruksiyası eyni anda qeyri-bərabər bir şəkildə baş verir. Nəticələr göstərir ki, gamma-şüalanma texnikası YSPE-nin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini dəyişməklə polimerin struktur, hidrofilik və mexaniki xüsusiyyətlərini yaxşılaşdıran təsirli bir üsuldur [174, s. 90-95].

Müəlliflər bu işdə silisium nanohissəciklərin həcmi fraksiyasının, diametrinin və formalaşdırdığı agregatların polimer nanokompozitlərinin sürtünmə xüsusiyyətlərinə və fazalararası proseslərə təsirini xüsusi nəzəri modellərlə analizini təqdim etmişlər. Bu məqsədlə Mori-Tanaka (M-T) sxeminə əsaslanan iyerarxik mikromexanik bir model təklif olunur. Müəlliflər təklif edilən modelin eksperiment zamanı əldə edilən nəticələrlə yaxşı uzlaşdığını təsbit etmişlər. Polimer matrisa və nanohissəcik arasındakı fazalararası qarşılıqlı təsir səbəbindən fazalararası təbəqənin formalaşması modelləşdirməyə daxil edilmişdir. Yüksək həcmli fraksiyada, nanohissəciklər polimer matrisada yaxşı dağılmadıqda, dəqiq proqnoz vermək üçün viskozi-elastik fazalararası təbəqəni nanohissəcik aqreğatı ilə birlikdə nəzərə almaq lazımdır. Nəticələr nanohissəciklərin formalaşdırdığı aqreğatların polimer nanokompozitin sürtünmə müqavimətinə kəskin təsir göstərdiyini və onu pisləşdirdiyini göstərmişdir. Müəlliflər eyni zamanda göstərmişlər ki, fazalararası oblastın iştirakı ilə, silisium nanohissəciyinin diametrinin azalması polimid nanokompozit sürtünmə müqavimətini kəskin dərəcədə artırır, halbuki diametrin dəyişməsi fazalararası zonanın aradan qaldırılması ilə sürtünməyə təsir etmir. Nanohissəciklərin matrisada bircins paylanması nanokompozitin sürtünmə müqavimətini maksimum səviyyəyə gətirib çıxarır [56, s. 1; s. 14].

Müəlliflər bu işdə nanoölçülü silisium hissəciklərinin polistronun makromolekul zəncirlərinin konformasiyasına təsirini araşdırmışlar. Nanohissəciklərin (NP) polimer makromolekul zəncirlərinin ölçülərinə təsiri nəzəri və təcrübi mübahisələr mənbəyi olmuşdur. Nanokompozit nümunələr polistronun ərintisinə 13 nm ölçülü silisium hissəciklərinin 32.7 həcmi %-ə qədər fərqli konsentrasiyalarda əlavəsi ilə hazırlanmışdır. Nanohissəciklərin polimer paylanma dispersiyasını öyrənmək üçün neytron səpilməsi, rentgen səpilməsi və transmision elektron mikroskopiyası metodları istifadə edilmişdir. Nəticələr göstərmişdir ki nanohissəciklər polimer

matrisada bircins paylanır və silisium nano zərrəcikləri sferik morfolojiyaya malikdirlər. Nanozərrəciklərin polimerin zəncir ölçülərinə təsiri aşkarlanmamışdır. Kiçik bucaqlarda doldurucunun konsentrasiyasının artması ilə səpilmə intensivliyi azalmışdır. Müəlliflər qeyd etmişlər ki, nəticələr gələcəkdə polimer nanokompozitlərin xüsusiyyətlərini dərinlən anlamaq və idarə etmək üçün olduqca faydalıdır [30, s. 1].

Göstərilən işdə müəlliflər aşağı sıxlıqlı xətti polietilen əsaslı (LLDPE)/SiO<sub>2</sub> nanokompozitləri hazırlamış və bu kompozitlərin termo-mexaniki xassələrinə nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin təsirini tədqiq etmişlər. Kompozitlərin hazırlanmasında polimer matrisa kimi kommersiya xarakterli iki növ ASPE (LLDPE) istifadə edilmişdir. Onlardan biri metalosen (mLLDPE), digəri isə ənənəvi Ziegler-Natta (zLLDPE) katalizatorları ilə alınmış polietilendir. Nanodoldurucu kimi səthi dimetildixlorosilan ilə modifikasiya edilmiş orta diametri 16 nm olan SiO<sub>2</sub> nanohissəcikləri istifadə edilmişdir. SiO<sub>2</sub> nanohissəcikləri konsentrasiyası kompozitin tərkibində 2%-lə 10% kütlə nisbətində dəyişmişdir. Nanokompozitlərin quruluşu və istilik-mexaniki xüsusiyyətləri skanedici elektron mikroskopiyası (SEM), diferensial skanedici kalorimetriya (DSC), dinamik-mexaniki spektroskopiyaya (DMA) metodları, eləcə də gerilmə testləri ilə xarakterizə olunurdu. Müəlliflər öncədən eksperimental nəticələrə əsaslanaraq, səthi modifikasiya edilmiş nano-silisium hissəciklərinin ASPE-nin Yung moduluna, elastiklik həddinə, möhkəmlik həddinə, sərtliyinə və termal deformasiya temperaturuna effektiv təsir edə biləcəyini göstərmişlər. Polimerlərin ümumi xüsusiyyətlərində belə bir yaxşılaşma adi mikro hissəcikli kompozitlərdə az müşahidə edilə bilər. Nanohissəciklərin optimal həddi hər kompozit üçün 4% götürülmüşdür. Bu, kompozitlərin hazırlanmasında materialın qənaətinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edə bilər. Ümumiyyətlə, oxşar bir performans mikrokompozitlərdə əldə etmək üçün mikron ölçülü hissəciklərin 20% -dən çox daxil edilməsi tələb olunur. Yüksək konsentrasiyalarda silisium materialın xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli bir təkmilləşmə gətirmir. Ümumiyyətlə konsentrasiyanın 8% -dən yuxarı həddində silisium kompozitlərin xüsusiyyətlərinə zərər verir. Nəticələr göstərmişdir ki, nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin mLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin termo-mexaniki xassələrində yaratdığı dəyişikliklər, uyğun olaraq zLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərə nisbətən daha aşağı dərəcədə

təsir göstərir. Belə ki, mLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin ərimə temperaturu konsentrasiyadan asılı olaraq 101.7 – 105 °C arasında dəyişirsə, zLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitləri üçün bu fərq 123.8 – 127.1 °C intervalında baş verir. Bundan əlavə mLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərində doldurucunun 4% konsentrasiyasına qədər entalpiya 100.8 J/g-dan 116.3 J/g-a qədər artır, sonra isə yenidən 84.6 J/g-a qədər azalır. Eyni zamanda mLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin şüşələşmə temperaturu konsentrasiya artıqca -40 °C-dən -15 °C-ə qədər azalır. zLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitləri üçün isə analoji tendensiya -50 °C ilə -20 °C arasında dəyişir. Müəlliflər bütün fərqləri, mLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin kristallıq dərəcəsinin zLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərə nisbətən daha aşağı olması ilə izah etmişlər [78, s. 1272]. Nanodoldurucunun əlavə edilməsi mLLDPE-nin elastik modulun və mexaniki möhkəmliyinin əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb oldu. Analoji tendensiya az dərəcədə zLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitləri üçün də müşahidə edildi [78, s. 1276]. Bundan əlavə, nanodoldurucu adi mikrometr ölçülü dolduruculardan fərqli olaraq, polimerin sərtliyini artırmaqla yanaşı, onyun morfologiyasına da kəskin təsir edir. 4% dolduruculu mLLDPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərində nano-SiO<sub>2</sub> polimer matrisada aqlomeratlar foprmada paylanır. Ən kiçik aqlomeratın ölçüsü 600 nm, ən böyüyü isə 5-10 µm arasında dəyişir. Konsentrasiyanın artması ilə aqlomeratların ölçülərində artım müşahidə edilmişdir. Matrisa və nanohissəciklər arasında effektiv bir tətbiq edən model mLLDPE/SiO<sub>2</sub> təcrübi məlumatları ilə ən yaxşı uyğunlaşma təmin etdi [78, s. 1270].

Bu işdə müəlliflər MgO və SiO<sub>2</sub> nanohissəciklərinin aşağı sıxlıqlı polietilenin (ASPE) termiki yaşlanmadan sonra struktur morfologiyasına, termal və elektrik xassələrinə təsir effektlərini araşdırmışlar. Onların əsas məqsədi: “termal yaşlanmadan sonra nanozərrəciklər polimer matrisanın struktur və xassələrini qoruyub saxlaya bilərmə?” sualına aydınlıq gətirmək olmuşdur. FTIR (Fourier transformasiya olunan infraqırmızı spektroskopiyaya) spektr nəticələri, termo-oksidləşdirici reaksiyaların təmiz ASPE və ASPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində termal yaşlanma müddəti 35 gün olduqda, ASPE/MgO nanokompozitlərində isə 77 gündən sonra baş verdiyini göstərmişdir. Xüsusilə, ASPE/MgO nanokompozitləri, termo-oksidləşdirici reaksiyaların baş vermə müddətini gecikdirməklə anti-termal yaşlanma xüsusiyyətləri nümayiş etdirmişlər.

Bundan əlavə, nanokompozitlər, saf ASPE ilə müqayisədə daha yüksək termal stabilizasiya göstərmişlər. Beləliklə eksperiment nəticələri göstərmişdir ki, MgO və SiO<sub>2</sub> nanozərrəcikləri termal yaşlanma zamanı termo-oksidləşdirici reaksiyaların baş verməsini gecikdirməklə polimer matrisanın strukturunu qoruyur [171, s. 5-6; s. 13]. Elektrik xüsusiyyətlərinə gəldikdə isə, nanokompozitlər termal yaşlanmadan sonra səthi yüklənmənin qarşısını almaq qabiliyyətini saxlayır. Belə ki, nanokompozitlərdə termal yaşlanmadan sonra (thermal aging) səthi yüklənmə zamanı formalaşan həcmi yüklərin sıxlığının orta qiyməti 0 – 1 Kl/m<sup>3</sup> arasında dəyişmişdir. Bu da təmiz ASPE ilə müqayisədə daha kiçikdir. Bundan əlavə, ASPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğu termal yaşlanmadan sonra təmiz ASPE və ASPE/MgO ilə müqayisədə cüzi miqdarda dəyişir. Təmiz ASPE və ASPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitləri 77 günlük termal yaşlanma zamanı daha yüksək dielektrik nüfuzluğu ( $\epsilon=3.3 - 3.8$ ) və termal yaşlanmadan sonra daha nəzərə çarpan relaksasiya pikləri göstərmişlər. Bundan əlavə nəticələr göstərmişdir ki, termiki yaşlanmadan sonra sabit cərəyanın keçiriciliyi və ionların sıçrayışlı hərəkəti (the hopping of ions) anidən yüksəlir. Müəlliflər belə qənaətə gəlmişlər ki, ASPE/MgO nanokompozitləri anti-termal yaşlanma qabiliyyəti səbəbindən dielektrik nüfuzluğu və sabit cərəyan (DC) keçiriciliyi cüzi dəyişdiyindən termal yaşlanmadan sonra daha yaxşı izolyasiya xüsusiyyətləri göstərir. Onlar bunu polimer matrisa ilə nanohissəciklər arasında formalaşan fazalararası sərhədlə bağlı olduğu qənaətinə gəlmişlər [171, s. 13].

Başqa bir işdə aşağı sıxlıqlı xətti polietilenin (LLDPE) və aşağı sıxlıqlı çarpaz bağlı silan polietilenin (SXLPE) termal deqradasiyası tədqiq edilmişdir. Tikilmə (crosslinking) polietilenin (PE) termiki və kimyəvi müqavimətini artırmaq üçün vacib bir üsuldür. Çarpaz tikilmiş aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE) yeraltı elektrik kabellərdən tutmuş hava kabel xətlərinə qədər elektrik naqillərinin izolyasiya edilməsi üçün geniş istifadə olunan polimer materiallardan biridir. Silan bağlanmış PE daha sonra hidroliz olunur və Si-O-Si əlaqələrinin yaranması ilə kəşişir. Termal deqradasiya prosesi üçün kinetik parametrlər müəyyənləşdirilmişdir. Kinetik analiz deqradasiya mexanizmlərini araşdırmağa və polimerlərin termiki stabilliyini proqnozlaşdırmağa kömək etdi.

Nəticələr silane SXLPE - nin termal dayanıqlığının təmiz ASPE – dən daha yüksək olduğunu göstərmişdir [178, s. 1178; s. 1179].

Göstərilən tədqiqatda müəlliflər nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin poliefirfirketonun (PEEK) sürtünmə və aşınma xassələrinə təsirini araşdırmışlar. Bunun üçün öncə onlar müxtəlif doldurucu nisbətləri ilə doldurulmuş poliefirfirketon əsaslı PEEK/ZrO<sub>2</sub> kompozitləri hazırlanmışdır. Sonra həmin kompozitlərin sürtünmə və aşınma xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Aşınma izlərinin morfolojiyaları elektron mikroskopiya (SEM) ilə tədqiq edildi. Nəticələr göstərdi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> ilə doldurulmuş PEEK/ZrO<sub>2</sub> kompozitləri təmiz PEEK ilə müqayisədə daha aşağı sürtünmə əmsalı və aşınma sürəti nümayiş etdirir. Ən aşağı aşınma nisbəti 7,5 wt% ZrO<sub>2</sub> olan kompozitdə əldə edilmişdir. Aşınma zamanı cızılmış və şırımlanmış morfolojiyaları təmiz PEEK-in səthində müşahidə edildi, lakin 7.5 wt% nano-ZrO<sub>2</sub>-dolduruculu PEEK/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərində isə aşınma izlərinin açıq şəkildə yox olduğu SEM mikroskopu ilə əldə edilən mikrogörüntülərdə də təsbit edildi. Ən yüksək triboloji xüsusiyyətlərə çatmaq üçün PEEK-də nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin optimal həddi 7.5 wt% olaraq tövsiyə edilmişdir. Nano-ZrO<sub>2</sub> konsentrasiyasının artması ilə kompozitin sürtünmə əmsalı da əhəmiyyətli dərəcədə azalır [170, s.135; s.140; s.141].

Növbəti işdə müəlliflər nano ölçülü zərrəciklərin dispers paylanması polimer matrisanın xassələrinə fərqli sistemlərdə təsirinin ümumi icmalını təqdim etmişlər. Onlar qeyd etmişlər ki, bir fazalı materiallar həmişə arzuolunan xüsusiyyətləri təmin etmir. Bu səbəblə də çox fazalı materialların (kompozitlərin) hazırlanmasına böyük ehtiyac var. Bənzərsiz nanokompozit xassələrini əldə etmək üçün rast gəlinən əsas problem polimer matrisada nanohissəciklərin fərdi formada səmərəli şəkildə paylanmasını əldə etməkdir. Bu icmalda polimer matrisalarda müxtəlif növ nano ölçülü doldurucuların monodispers paylanması problemləri vurğulanmış, eyni zamanda bu problemləri aradan qaldırmaq üçün fərqli yanaşmalar, məsələn, xüsusi texnikalar (*in situ* polimerləşmə, biomimetik proses), əlavə prosedur (ultrasəs qarışdırma və yüksək enerjilərdə ultrasəs emal) təklif edilmiş, nanohissəciklərinin səthinin modifikasiyası və kimyəvi funksionalizasiyası müzakirə edilmişdir. Polimer matrisində homogen olaraq paylanmış nanodoldurucu hissəcikləri, əsasən mexaniki xüsusiyyətlərdə əsas rol

oynayır. Doldurucu və polimer arasındakı fazalararası zonanın təsiri çox vacib bir amildir, çünki iki faza arasında adgeziyanın olmaması erkən uğursuzluqla nəticələnəcəkdir. Optik, maqnit, elektron, termofiziki, aşınma müqaviməti, suya və yanmaya davamlılıq kimi digər fiziki xüsusiyyətlər polimer matrislərdə nanohissəcik dispersiyasından güclü təsirlənə bilər [158, s. 1; s. 20].

Təqdim edilən işdə müəlliflər zərrəcik ölçüsünün zərrəcik/matris fazalararası adgeziyasına, doldurucunun konsentrasiyasının polimer kompozitlərin sərtliyinə, mexaniki möhkəmliyinə və zərbə özlülüyünə təsiri barədə ətraflı müzakirələr aparmışlar. Göstərilmişdir ki, kompozitlərin mexaniki möhkəmliyinə və zərbə özlülüyünə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddindəki adgeziya güclü təsir edir. Bununla birlikdə, kompozitlərin sərtliyi polimer-doldurucu arasındakı adgeziyadan deyil, doldurucunun konsentrasiyasından çox asılıdır, çünki doldurucunun elastiklik modulu polimer matrisə ilə müqayisədə daha böyükdür. Məsələn göstərilmişdir ki, poliimid/SiO<sub>2</sub> kompozitində doldurucunun konsentrasiyası artıqca kompozitin Yung modulu da xətti olaraq artır. Oxşar tendensiya polisiloksan/SiO<sub>2</sub> kompozitində də təkrarlanır. Belə ki, burada polisiloksan matrisəyə 15 nm və 35 nm ölçülü SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri əlavə edilməklə iki növ kompozitin mexaniki xassələrinə baxılmışdır. Müəyyən olmuşdur ki, konsentrasiyanın artması ilə 15 nm ölçüyə malik dolduruculu kompozitin Yung modulu 35 nm ölçülü dolduruculu kompozitlə müqayisədə kəskin fərqlə artır [43, s. 937; s. 938; s. 945].

Bu işdə müəlliflər *in situ* polimerzasiya üsulu ilə sintez edilmiş aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE) əsaslı ASPE/ZrO<sub>2</sub> və ASPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərin struktur və xassələrinə nanodoldurucunun təsiri tədqiq edilmişlər. Aşkar edildi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin istifadəsi ilə sintez zamanı məhsuldarlıq nano-SiO<sub>2</sub> ilə müqayisədə təqribən 5 dəfə artmışdır. Kompozitlərin TEM mikroskopu ilə əldə edilən görüntülərində hər iki doldurucu üçün oxşar dispers paylanma müşahidə edilmişdir [67, s. 1377]. Rentgen fotoelektron spektroskopiyasından (XPS) istifadə etməklə hər iki ASPE/SiO<sub>2</sub> və ASPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlər üçün karbonun (C–C) rabitə enerjisi hesablanmışdır. ASPE-nanoSiO<sub>2</sub> kompozitləri üçün rabitə enerjisi 286.5 eV olduğu, ASPE-nanoZrO<sub>2</sub> kompozitləri üçün isə 285.7 eV olduğu müəyyən edilmişdir.

Müəlliflər eyni polimer matrisalı, lakin fərqli nanodolduruculu kompozitlərdə C–C rabitə enerjisinin dəyişməsinə doldurucu və polimer matrisa arasındakı fərqli qarşılıqlı təsirlə əsaslandırmışdır. [67, s. 1378].

Digər bir işdə aşağı sıxlıqlı polietilenin (ASPE) və yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) kristallıq dərəcəsinə və elektrik xassələrinə elektron şüalanmasının təsirini öyrənmişlər. Nümunələr termiki presləmə üsulu ilə iki fərqli soyutma rejimində alınmışdır. Nümunələr, *TT200* markalı *Rodotron* sürətləndirici sistemindən istifadə edilərək 0-370 kQr dozada 10 MeV enerjili elektronlarla şüalanmışdır. elektronlarla müxtəlif dozalarda şüalanmış Fərqli kristallıq dərəcəsinə malik ASPE və YSPE nümunələrinin səthi və həcmi müqaviməti ölçülmüşdür. Məlum olmuşdur ki, şüalanma dozasının artması 10 MeV elektronlarla şüalanmış ASPE və YSPE nümunələrinin səthi və həcm müqavimətini dəyişdirmir. Kristallıq dərəcəsinin artması isə şüalanmış ASPE və YSPE nümunələrinin səthi və həcmi müqavimətinin azalmasına səbəb olur [177, s. 1686; s. 1687].

Dispers nanohissəciklərin polimer nanokompozitlərin radiasiyadan müdafiə xüsusiyyətlərinə təsiri elmi-praktiki aspektlərdən həmişə aktual olaraq qalmışdır. Ümumiyyətlə polidispers doldurucuların polimer matrisaya əlavə edilməsi polimer matrisanın xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırmaqla yanaşı rentgen və qamma radiasiyadan mühafizə üçün arzu edilən yüksək effektiv materiallar vəd edir. Bu işdə müəlliflər nanodoldurucunun həcmi fraksiyasının və paylanma dispersiyasının polimer kompozitlərin radiasiya-mühafizə xassələrinə təsirinin nəzəri və eksperimental olaraq müqayisəli təhlilini vermişlər [2, s. 223; s. 224].

Bu məqalədə elektron-şüalanmanın seçilmiş müxtəlif polimerlərin mikro-mexaniki, termo-mexaniki və struktur xüsusiyyətlərinə təsiri müzakirə olunmuşdur. İonlaşdırıcı şüalanmanın təsirindən polimerin makromolekul zəncirləri arasında tikilmə və destruksiya kimi iki əsas proses reallaşır. Tikilmə texnologiyasından istifadə edərək standart və texniki polimerlər daha "bahalı" yüksək texnoloji (high-tech polimer) polimer material xüsusiyyətləri əldə edir. Aparılan ölçmələrin nəticələrindən aydın olmuşdur ki, elektronlarla şüalanma seçilmiş polimerlərin mikro-mexaniki və termo-mexaniki xüsusiyyətlərinə kəskin təsir göstərir. Termoplastik polimerlər (ASPE,

YSPE), texniki polimerlər (PP 30% GF, PBT, PA6, PA6 30% GF) və eyni zamanda yüksək performanslı polimerlər (PA9T) üçün elektron şüalanmasının modifikasiyaedici qiymətləri təyin edilmişdir. Termo-mexaniki analiz radiasiya dozalarının tədqiq olunan polimerlərin quruluşuna təsirini təsdiqlədi. Bundan əlavə məlum olmuşdur ki, radiasiya-tikilməsindən sonra polimerlər termo-plastik xüsusiyyətlərdən termo-elastikə keçirlər. Nəticələri nəzərdən keçirərkən elektron şüalanmanın hər bir polimerə fərqli təsir göstərdiyi məlum oldu. Lakin həmişə optimal dozanın tapılması mexaniki xüsusiyyətlərin 36% -ə qədər artmasına səbəb olmuşdur [94, s. 1; s. 20].

Bu işdə polimer və keramika kompozitlərinin aerokosmik və hava nəqliyyat vasitələrinə tətbiqi üçün potensialını nəzərdən keçirilmişdir. Keramik və metal matrisdə nanohissəciklərin dispers paylanması səbəbindən meydana çıxan xüsusi, bənzərsiz və multifunksional xüsusiyyətlər aerokosmik tətbiqlər üçün geniş imkanlar yaradır. Müəlliflər işdə, polimer-keramik nanokompozitlərinin hava gəmilərinin elektromaqnit mühafizə sistemlərinə tətbiqi və kosmik mühitə uyğun daha yaxşı triboloji xüsusiyyətləri təmin etmək imkanlarını müzakirə etmişlər. Mexaniki, kimyəvi, istilik və elektrik xassələri kimi aerokosmik tələblərə polimer və keramik matrisli nanokompozitlər (CMNC) tərəfindən nanogil, alüminium, karbon nanoborular, nanokarbon,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , SiC, PZT kimi nanodoldurucularla nail olunur. Nanogillər aerokosmik konstruksiyalı materiallara yüksək möhkəmlik, aşağı keçiricilik və əla alovadayanlıq xüsusiyyətləri verir. Karbon nanoborular (CNT) və CB, hava gəmilərində ildırım vurma müqavimətini təmin etmək üçün istifadə edilir. Karbon borulu (CNT) keçirici nanokompozitlər eyni zamanda hava gəmiləri üçün elektromaqnit dalğalarından mühafizə və radar udma qabiliyyətlərini nümayiş etdirdilər. Karbon nanoboru ehtiva edən poliuretan nanokompozit örtüklər, ticari və hərbi təyyarələr üçün tələb olunduğu kimi ildırım müqavimətinə, eroziya müqavimətinə və elektromaqnit (EM) siqnallardan qoruyucu qabiliyyətlərinə malikdir. Gələcək tədqiqatlar əsasən, doldurucuların monodispers paylanma qabiliyyətini artırmaq, aqlomerasiyanı azaltmaq və nanodoldurucu və matris arasındakı interfeys ehtiyaclarını artırmaq üçün emal texnikalarının inkişafına yönəldilir. Məqalə polimer

və keramika nanokompozit materialların tətbiqi və daha da inkişaf etdirilməsində mümkün gələcək perspektivlər və problemlərin müzakirəsi ilə yekunlaşır [129, s. 519; s. 544].

Fərqli kristallıq dərəcəsi olan polietilenlərdə (PE) elektron şüalanmasından sonra baş verən oksidləşdirici deqradasiya prosesləri tədqiq edilmişdir. İfrat yüksək-molekullu polietilen (İYMPE), yüksək-sıxlıqlı polietilen (YSPE), aşağı-sıxlıqlı polietilen (ASPE), xətti aşağı-sıxlıqlı polietilen (XASPE) və etilen-oktan copolimeri (Engage) vakuumda və ya havada 30 və ya 60 kQr-ə qədər şüalanmış və otaq temperaturunda havada saxlanılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, radiasiyadan sonrakı effektlərdə kristallıq dərəcəsi və xüsusilə kristal lamellərin ölçüsü vacib rol oynayır. Aşağı kristallıq dərəcəsinə malik polietilenlərdə hətta şüalanmış və havada saxlanılsa da oksidləşmə müşahidə edilmir. Əksinə, YSPE və İYMPE-də şüalanmadan sonra oksidləşmənin kəskin artımı təsbit edildi. Müəlliflər bu nəticələri amorf və ya kristal fazada şüalanma nəticəsində əmələ gələn makro-alkil radikalların fərqli bir reaktivliyi ilə əlaqələndirmişlər. Makro-radikallar şüalanma zamanı həm polietilenin amorf, həm də kristal fazasında formalaşirlər. Amorf fazada meydana gələn radikallar qısa müddətdə parçalanmasına baxmayaraq, kristal fazada tutulan radikallar amorf fazaya miqrasiya edir. PE-nin kristallıq dərəcəsi nə qədər yüksək olarsa, kristal fazada bir o qədər çox radikallar əmələ gəlir və oksidləşmə də artmış olur. Bu radikallar amorf fazadakı radikallara nisbətən kinetik cəhətdən daha stabildirlər və bu səbəbdən də onları EPR ilə aşkar edə bilirik. Şüalanma nəticəsində əmələ gələn makro-alkil radikalların kristal fazadan amorf fazaya miqrasiya müddəti oksidləşmə dərəcəsini və şüalanma sonrası dövrdəki maksimum oksidləşmə vaxtını müəyyənləşdirir. [24, s. 624; s. 628; s. 629].

Bu işdə müəlliflər qamma radiasiyasının aşağı-sıxlıqlı polietilenin (ASPE) struktur, optik və dielektrik xassələrinə təsirini öyrənmişlər. Aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE) təbəqələri 20 – 400 kQr arasında dəyişən dozada qamma şüalanması ilə şüalandırılmışdır. Şüalanmış təbəqələr üçün kimyəvi quruluşda və dielektrik xüsusiyyətlərdə baş verən dəyişikliklər araşdırılmışdır. Optik xassələr bu təbəqələrin ötürülmə, əks olunma və udma spektrlərindən müəyyən edilmişdir. Bu təbəqələrin

dielektrik xüsusiyyətləri optik metodlardan istifadə edilərək hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, ASPE nümunələri üçün dielektrik nüfuzluğu ( $\epsilon'$ ) və dielektrik itkisinin ( $\epsilon''$ ) foton enerjisindən asılılığı arasında tərs əlaqə mövcuddur [96, s. 203; s. 206; s. 207].

Bu tədqiqat işində çox qatlı karbon nano boruları (MWCNTs) ilə modifikasiya edilmiş yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) struktur və termiki xüsusiyyətlərinə  $\gamma$ -radiasiyanın təsiri araşdırılmışdır. YSPE təbəqələri və onun kompozitləri 25 kGr ilə 150 kGr arasında dəyişən bir dozada açıq havada şüalanmışdır. YSPE və YSPE/ $\gamma$ -MWCNT kompozisiyalarının FTIR spektroskopik ölçmələri 100 kGr dozalı MWCNT-lərin modifikasiyasının sərbəst radikallarının effektivliyini azaldır. Bu davranışın  $\gamma$ -MWCNTs konsentrasiyasının artması ilə daha da artdığı aşkar edilmişdir. WAXS analizləri kristallıq faizinin azalmasını və kristal piklərin mövqeləri  $2\theta$  bucağın aşağı dəyərlərinə doğru sürüşməsini göstərir. Bu davranış əsasən qalıq sərbəst radikallar səbəbindən meydana gələn oksidləşmə ilə əlaqələndirilir. Termal xassələrin nəticələri göstərir ki,  $\gamma$ -MWCNT doldurucunun polimer matrisaya əlavəsi kompozitlərin termal deqradasiya temperaturu, kristallıq faizini və UHMWPE/ $\gamma$ MWCNT-lərin ərimə istiliyinə qədər termal dayanıqlığını azaldır. Gel tərkibində  $\gamma$ -MWCNT-lərin əlavə şüalanması ilə müvafiq olaraq 29% və 60% -ə qədər yaxşılaşdığı aşkar edilmişdir [47, s. 145; s. 148; s. 149].

Bu işdə müəlliflər yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) əsaslı nanokompozit materialların qamma radiasiyadan müdafiə qabiliyyətinə foton selinin enerjisinin və  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanozərrəciklərinin təsiri müzakirə edilmişdir. Təmiz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , təmiz yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) və fərqli konsentrasiyalı YSPE/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanokompozitlərinin rentgen difraksiya (RDA) spektrləri tədqiq edilmişdir. Bundan əlavə, müxtəlif molekulyar qrupları araşdırmaq üçün kompozitlərin polimer matrisinin Raman spektroskopiyası ölçülmüşdür. Nəhayət, nanokompozitlər üçün kütlə zəifləmə əmsalları (mass attenuation coefficients)  $\frac{\mu}{\rho}$  30,8 ilə 383,8 keV arasında dar  $\gamma$ -kvant seli istifadə edilərək ölçülmüşdür. SEM fotoşəkilləri, nano doldurucunun daha yaxşı dispersiyasını və polimer matrislə yaxşı uyuşduğunu aşkar etmişdir. Bundan əlavə

YSPE/2%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitinin radiasiya qoruyucu xarakteristikaları təmiz yüksək sıxlıqlı polietilen və digər aşağı faizli kompozitlərlə müqayisədə daha yaxşı nəticə göstərmişdir. Beləliklə də hazırlanan nanokompozitlərinin qamma radiasiyadan mühafizə üçün, 98%YSPE/2%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozisiyalı kompozitin 30.82 keV-383.9 keV arasında radiasiyadan qoruyucu tətbiqlərdə istifadəsi üçün uyğun olduğunu təsdiq edilmişdir [12, s. 7; s. 8; s. 13; s. 14].

Məlumdur ki, yüksək enerjili və ya ionlaşdırıcı radiasiyanın arzuolunmayan təsirləri sağlamlıq üçün təhlükəli ola bilər. Bu səbəblə də, müxtəlif tədqiqat sahələrində (aerokosmik, tibb və nüvə reaktorları) ionlaşdırıcı radiasiyadan qorunmaq üçün effektiv, yüngül, qənaətli və möhkəm qoruyucu materialların hazırlanmasına xüsusi yer ayrılır. Təqdim olunan işdə müəlliflər, neytron şüalanmasının yüngül çoxfunksiyalı polimer kompozitin mexaniki və termofiziki xüsusiyyətlərinə təsirləri araşdırılmışdır. Kompozitlər epoksid polimer matrisdə nanohissəciklərin əlavə edilməsi yolu ilə hazırlanmışdır. Doldurucu kimi mükəmməl radiasiya udma xüsusiyyətləri ilə tanınan bor nano tozları (*B*), gadolinium və bor karbid (*B<sub>4</sub>C*) daxil olmaqla üç müxtəlif növ nanohissəciklər istifadə edilmişdir. Tədqiqat göstərmişdir ki, nanohissəciklərin polimer matrisəyə əlavə edilməsi neytron şüalanmasından müdafiə effektivliyini əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Belə ki, alınan nəticələr hər üç nanokompozitin neytron şüalanmasından müdafiə effektivliyinin təmiz epoksid polimeri ilə müqayisədə daha yüksək olduğunu göstərmişdir. Bundan başqa üç doldurucu arasında bor nanohissəcikləri daha kiçik hissəcik ölçüsünə və özünəməxsus radiasiya qoruyucu xüsusiyyətlərinə görə ən yüksək effektivlik nümayiş etdirmişdir. Şüalanmaya məruz qaldıqdan sonra nanokompozitlərin struktur bütövlüyünü öyrənmək üçün istilik və mexaniki sınaqlar aparılmışdır. Termo-fiziki analiz nəticəsində hər bir nümunənin şüşələşmə temperaturunun (*T<sub>g</sub>*) radiasiyadan sonra artdığı və bunun epoksi matrisində daha yüksək radiasyon-tikilmənin səbəb olduğu ortaya çıxdı. Eyni zamanda, mexaniki və termofiziki analizlərin nəticələri göstərdi ki, yüksək selli ( $3 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s) termal neytronlarla şüalanmadan sonra nanokompozit materiallar struktur bütövlüyünü qoruya bilər [14, s. 1; s. 4; s. 5; s. 8].

Nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri aşağı istilik keçiriciliyi, yüksək istidən geişlənmə əmsalı, yüksək termiki dayanıqlıq (thermal stability), yüksək oksigen-ion keçiriciliyi, yüksək möhkəmlik həddi, və yüksək istilik-şok müqaviməti kimi yüksək xarakteristikalara malikdir. Bundan əlavə nanokeramik material olan ZrO<sub>2</sub> nadir özünəməxsus kompleks fiziki-mexaniki xassələr daşıyır. Nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri keramik material kimi yanacaq elementlərində, sensor texnologiyalarında, optik fiber liflərində, şəffaf və optik cihaz sənayesində əvəzolunmaz perspektivlər yaradır [92, s. 47].

## **1.2. İonlaşdırıcı $\gamma$ -radiasiyanın və nanodoldurucunun polimer nanokompozit materialların elektrofiziki xassələrinə və dielektrik relaksasiya proseslərinə təsiri**

Son zamanlarda qeyri-üzvi nano hissəcik əlavə edilmiş polimer əsaslı kompozitlər (və ya nanodielektriklər) yüksək dielektrik nüfuzluqlu tətbiqlər üçün tədqiqat marağına səbəb olmuşdur. Əsas fundamental ideya, yüksək dielektrik nüfuzluğuna malik qeyri-üzvi nanohissəciklər istifadə etməklə polimer dielektriklərinin real dielektrik nüfuzluğunu artırmaq olmuşdur. Bundan əlavə bu materiallar yüksək dielektrik nüfuzluğuna və az dielektrik itkisinə malik uyğun bir namizəd kimi seçilməklə yanaşı, burada bir sıra texnoloji və elmi problemlər də mövcuddur [86, s. 4424-4427]. Texnoloji cəhətdən qeyri-üzvi nanohissəciklərin polimer matrisada bircins dispersiyasına nail olmaq olduqca çətin bir tapşırıqdır, çünki aralarındakı güclü Van-der-Waals qarşılıqlı təsiri hissəciklərin aqlomerasiyasına səbəb olur. Polimer matrisada hissəciklərin aqlomerasiyasından qaçınmanın effektiv yolu qeyri-üzvi hissəciklərin polimer zəncirlərinə səthi polimerzasiyası (*surface-initiated polymerization to graft polymer brushes from inorganic particles*) və stabil hissəciklərarası (və ya sterik) itələmə yaratmaqdır. Bu baxımdan, doldurucunun polimer matrisada bircins paylanması, hissəciklərin, aqlomerasiya və deaqlomerasiya prosesləri, doldurucu-polimer qarşılıqlı səth təbəqələri və fazalararası effektlər çoxlu sayda tədqiqatlar tələb edən aktual məsələlərdəndir [86, s. 4439-4440], [127, s. 4261-4262].

Müəlliflər bu işdə elektrik enerjisinin toplama və saxlama tətbiqetmələri üçün 100 Hz – 10<sup>6</sup> Hz geniş tezlik intervalında yüksək enerji sıxlığına və aşağı dielektrik itkisinə malik polimer dielektriklərə tələbatın yüksək olduğunu göstərmişlər. Yeni dielektrik polimer nanokompozitlərin praktik tətbiqetmələrini həyata keçirmək üçün əsas prioritet dielektrik nüfuzluğunu və elektrik tutumunu artırarkən dielektrik itkisinin azaldılmasına yönəldilməlidir. Fərqli dielektrik materiallardan ən yaxşı şəkildə istifadə etmək üçün polimer əsaslı nanokompozitlər geniş tədqiq edilir. Hazırlanma üsulları və yüksək dielektrik nüfuzluqlu polimer əsaslı nanokompozitlərin tətbiqləri də müzakirə olunur. Son hissədə yüksək dielektrik nüfuzluqlu polimer əsaslı nanokompozitlər üçün nəticələr və gələcək perspektivlər verilmişdir. Bu icmalda müxtəlif sahələrdə istifadə üçün nəzərdə tutulan polimer əsaslı nanokompozitlərin struktur və komponentlərindən asılı olaraq dielektrik və relaksasiya xüsusiyyətlərinə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirlərinin ümumi aspektləri də verilir [163, s. 261-264].

Müəlliflər bu işdə yüksək gərginlikli tətbiqlərdə polimer mikro və nano kompozitlərin praktiki perspektivlərindən bəhs etmişlər. Əsas təməl nəzəriyyədən, eyni zamanda analitik modellərdən və material dizaynından tutmuş, elektrik, mexaniki və istilik xüsusiyyətlərinin təsirinə qədər istifadə etməklə, energetika üçün perspektiv vəd edən kompozit materialların struktur və xassələri arasındakı qarşılıqlı əlaqəyə xüsusi diqqət yetirilir. Burada əsasən izolyasiya materiallarının, xüsusən də çapraz bağlı polietilen (XLPE) və epoksid qatranların elektrik xassələrinə müxtəlif növ doldurucuların təsiri öz əksini tapmışdır. XLPE və epoksid əsaslı polimer mikro /nanokompozitlər adətən yüksək gərginlikli tətbiqetmələr üçün izolyasiya sistemləri kimi istifadə olunur, məsələn: elektrik kabellər, generatorlar, mühərriklər və s. Tədqiqatın əsas məqsədi doldurucunun ölçüsünün, tipinin və polimer matrisada paylanmasıyla yüksək gərginlik texnikasında izolyasiya sistemləri kimi istifadəyə perspektivli olan polimer mikro/nanokompozitlərin elektrik, mexaniki və istilik xüsusiyyətlərinə təsirini müəyyən etmək olmuşdur. əsaslanan mikro və nanokompozitlərin Burada əsasən polimer matrisalı mikro və nanokompozitlərin elektrik keçiriciliyi, dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itkiləri, elektrik boşalmaları, eroziya müqaviməti, səthi yüklənmə və qısaqapanma davranışı, elektrik müqaviməti,

istilik keçiriciliyi və s kimi qırılma uzanması kimi xüsusiyyətləri təhlil olunur. Nəhayət, polimer mikro və nanokompozitlərin elektrotexnikada istifadəsinin olduqca ümidverici olduğu, polimer matrisalı kompozitlərin çoxşaxələndirilməsi və onların xüsusiyyətlərinin yaxşılaşdırılması üçün əlavə tədqiqat işlərinin aparılması lazım olduğu qənaətinə gəlinmişdir. Bütün mexanizmlər müəyyənləşdirildikdə və dəqiqləşdirildikdə, yüksək gərginlikli tətbiq üçün uyğun xüsusiyyətlərə malik istənilən materiallar əldə ediləcəkdir. Energetikada qeyri-üzvi doldurucuları (xüsusən alüminium nitrit ( $AlN$ ), bor nitridi ( $BN$ ), silisium dioksid ( $SiO_2$ ), alüminium oksid ( $Al_2O_3$ )), titan oksidi ( $TiO_2$ ), silisium karbid ( $SiC$ ) və sink oksid ( $ZnO$ ) və s.) polimer matrisaya daxil etməklə yüksək dielektrik, mexaniki və termofiziki xassələrə malik elektrik izolyasiya materialları hazırlanır. Məsələn, nanokompozitlərin elektrik boşalmalarına qarşı davamlılığının artırılması, elektrik qəzalarına qarşı yüksək elektrik möhkəmliyinə malik yeni izolyasiya sistemlərinin yaradılmasına imkan verir. Elektrik xassələrindən başqa mexaniki möhkəmlik və istilik keçiriciliyi kimi xarakteristikalar da, bəzi tətbiq sahələrində, xüsusilə nəhəng elektrik maşınlarının izolyasiya sistemlərində olduqca vacib rol oynayır. Digər tərəfdən, polimer matrisada nanodoldurucunun olması polimerin strukturundakı həcmi yüklərin toplanmasına təsir göstərir. Həcmi yüklərin toplanması izolyasiya sistemlərinin dielektrik xüsusiyyətlərinə kəskin təsir göstərir. Həcmi yüklərin yığılması həm də daxili elektrik sahəsinə təsir edir və onu lokal gücləndirməklə elektrik boşalmaları yaradır, bu da izolyasiyaedici materialın erkən sıradan çıxmasına səbəb olur. Buna görə də həcmi yüklərin yığılmasını və onların izolyasiya materiallarının dielektrik davranışına təsirini azaltmaq olduqca vacibdir. Beləliklə yığılmış həcmi yüklərin elektrotexnika və energetikada istifadə olunan polimer kompozitlərin istismar müddətinə təsirinin qarşısını almaq və ya azaltmaq üçün öncə struktur və xassələrə təsirini araşdırmaq olduqca vacibdir. [62, s.1-3; s.10; s.38; s. 42].

Digər bir işdə müəlliflər polistirol (PS) əlavəsinin və qamma şüalanmanın poliamidin (PA6) elektrik xassələrinə təsirini tədqiq etmişlər. Məlum olmuşdur ki, polistirolun poliamidlə qarışığının (25/75 kütlə %) dielektrik nüfuzluğu, itkilər əmsalı və keçiriciliyi təmiz poliamidlə müqayisədə artmışdır. Bu nümunələrin elektrik

xassələrinə şüalanma dozasının kifayət qədər güclü təsiri müşahidə edilmişdir. Belə ki, 50 kQr dozaya qədər bütün nümunələrin elektrik müqavimətində artım olduğunu görürük. Şüalanma dozasının artması ilə  $\text{tg}\delta$ -nin tezlik asılılığında maksimumun aşağı tezliklər oblastına tərəf sürüşməsi müşahidə edilmişdir. Bunun səbəbinin tikilmələrin artması ilə polimer zəncirinin molekulyar hərəkətinin zəifləməsi yürüklüyün qismən aşağı düşməsidir. Qarışıqın relaksasiya müddətinin kiçik olması, ölçmələrin poliamidin şüşələşmə temperaturundan aşağı temperaturda aparılması və qarışıqda mikroölçülü qeyribircinslik səbəbindən baş verir. Nümunələrin dielektrik relaksasiyası spektrlərində müşahidə olunan dəyişikliklər onların şüalanması nəticəsində morfoloji parametrlərin və struktur dəyişiklikləri ilə əlaqədardır [145, s. 4391-4392].

Bu elmi işdə göstərilmişdir ki, tərkibində nanoölçülü  $\text{TiO}_2$  olan böyük tonnajlı xətti polietilen əsasında alınmış nanokompozitlərə termomexaniki və fotokimyəvi (UB şüalanma) təsir, onların üstmolekulyar quruluşunu dəyişdirərək, yüksək temperaturlarda möhkəmliyin və termik davamlılığın artmasına səbəb olur. Nanokompozitlərin termik davamlılığının artmasının ilkin səbəbi, UB şüalanmanın təsirindən kompozit sistemin komponentləri, makromolekul zəncirləri ilə nanoölçülü doldurucu arasında kimyəvi rəbitənin yaranmasını göstərmək olar. Belə əlaqələr polimer ərintisinə doldurucunun daxil edilməsi zamanı tətbiq olunan müxtəlif termomexaniki üsul və UB şüalanmanın birgə təsiri nəticəsində yaranır. Bu zaman UB şüalanmanın təsiri ilə polietiləndə gedən molekullararası tikilmə nəticəsində həcmi tor yaranmış olur. Kristallaşa bilən polimerin strukturunda yaranan bu dəyişikliklər onun əsasında alınmış nanokompozitlərin nizamlı quruluşlarını termik davamlı hala gətirərək materialın termik möhkəmliyini və termik davamlılığını artırır [3, s. 117; s. 121].

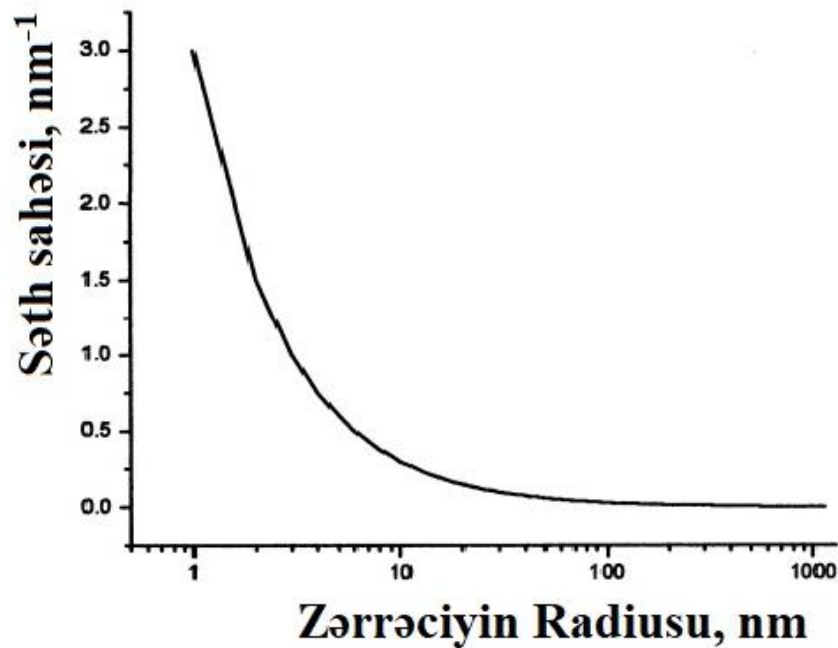
Digər müəlliflər tərəfindən silisium karbid ( $\text{SiC}$ ) altlığı üzərinə polianilin (PANİ) nazik təbəqəsinin çəkilməsi ilə yaradılan, yaxşı elektrik xassələrinə malik heteroqecid əsaslı qurğu hazırlanmışdır. Göstərilmişdir ki, bu PANİ/p-SiC heterostrukturu sadə hazırlanma texnologiyası ilə yanaşı, qamma şüaların qeyd edilməsi potensialına da malikdir. PANİ/p-4HeSiC heteroqecid düzləndiriciləri qamma şüalanmaya həssas olub, yüksək elektrik xassələrinə və yaxşı termik stabilliyə

malikdirlər. PANİ/4HeSiC heterokeçidli düzləndiricilər 100 Qr dozaya qədər çox aşağı həssaslığa malikdirlər. Bu isə, onların qamma şüalanma şəraitində işləyə bilən yarımkeçirici qurğular qismində istifadəsinin təklif olunması üçün tədqiqatların davam olunmasını tələb edir [39, s. 404].

Müəlliflər məhluldan tökmə üsulu ilə polimetilmetakrilat (PMMA) ilə sirkon dioksid ( $ZrO_2$ ) əsasında nanokompozit nümunələri hazırlamışlar. Alınmış nümunələrin 50Hz-5MHz diapazonda tezlik asılılığı tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, nümunələrin dielektrik nüfuzluğu və itkiləri 3MHz diapazonuna qədər tezliyin artması ilə qeyri-xəttilik nümayiş etdirir və sonra stabilləşir. Bundan başqa kompozitlərin dielektrik xassələri tərkibdə  $ZrO_2$  doldurucusunun miqdarından da asılıdır. Tezliyin artması ilə dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkilərinin azalması tezlikdən asılı olan dipol polyarizasiyası və həcmi yüklərin polyarizasiyası hesabına baş verir. Aşağı tezliklərdə dielektrik nüfuzluğunun yüksək qiyməti, polimer – doldurucu sərhəddində fəza yüklərinin polyarizasiyasının nəticəsidir [17, s. 56-57].

*J. Keith Nelson* öz tədqiqat işində polimer matrisaya nano ölçülü doldurucu əlavə etdikdə polimerin dielektrik və digər xassələrində ciddi dəyişikliklərin baş verdiyini göstərmişdir. O, baş verən dəyişikliyə bir neçə vacib faktorun səbəb olmasını göstərmişdir. Bunlardan ən vacibi nano zərrəciyin xüsusi səth sahəsinin ölçüsü, ikincisi nanodoldurucu ilə polimer matrisa arasında yaranan fazalararası zona, onun həndəsi ölçüləri və forması olmuşdur. Qrafik 1.2.1-dən də görüldüyü kimi doldurucunun ölçüləri 100 nm – dən kiçildikcə onun xüsusi səth sahəsi tərs mütənasib olaraq artır. Zərrəciklərin ölçüləri 100 nm – dən başlayaraq kiçildikcə onların polimerlə qarşılıqlı təsir oblastları artır, bu da fazalararası zonanın xüsusi səth sahəsinin böyüməsinə gətirib çıxarır. Eyni zamanda zərrəciklər arasındakı məsafə kiçildikcə həm doldurucu polimer matrisada daha bircins (homogen) paylanır, həm də polimerin strukturundakı qüsurların miqdarı azalır. İzolyasiya sistemləri baxımından daha çox gillər və qeyri-üzvi oksidlər, xüsusən  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  və  $TiO_2$  cəlbedici olmuşdur. Buradakı maraq ilk növbədə bu yeni material sinifinin elektrik xüsusiyyətlərinə aid olsa da, bir çox tətbiqlərdə digər xüsusiyyətlərdəki dəyişikliklərdən, xüsusən də istilik keçiriciliyindən, istilik genişlənmə əmsalı və yüksək termiki dayanıqlılıqdan faydalanacağı ehtimal

olunur. Qeyri-üzvi doldurucularla üzvi polimerlər arasındakı “fazalararası region” hazırda –dielektrik-izolyasiya materialları kimi istifadə olunan nanokompozitlərin xüsusiyyətlərini idarə edən mexanizmləri və hadisələri anlamaq üçün açar rolunu oynayır. Bu səbəbdən, qeyri-üzvi doldurucu ilə polimer matrisa arasında yaxşı bir əlaqə əldə etmək üçün fazalararası oblasta “interfacial region” nəzarət olduqca vacibdir. Bu sahədəki tədqiqat işlərinin hazırkı məqsədi bu üstünlükləri optimallaşdırmaqla yanaşı, fazalararası bölgənin fiziki və kimyəvi quruluşunu daha yaxşı başa düşməkdir. Bu vəziyyətdə, doldurucular və polimer matrisalar arasındakı qarşılıqlı əlaqədən irəli gələn yeni və inkişaf etmiş xüsusiyyətlər vəd olunur.



**Şəkil 1.2.1. Zərrəciyin xüsusi-səth sahəsinin onun radiusundan asılılığı**

Nano, mezo və mikro materialların qarşılıqlı təsirinin mürəkkəbliyində, elm adamları və materialşünaslar üçün maraqlı ola biləcək yeni xüsusiyyətlərin uyğunlaşdırılması üçün çox sayda faktorlar vardır. Müəllif qeyd edir ki, nanohissəciyin aktiv səthi polimer matrisanın strukturunda (sərbəst həcm, hərəkətilik və s.) və lokal yük paylanmasında kəskin dəyişikliyə səbəb olur. Doldurucunun ölçüsü kiçildikcə, fazalararası oblast dominantlığını artırır. Polimerin lokal struktur dəyişikliyi yükütücü tələlərin sıxlığının (bəlkə də dərinliyi) dəyişməsinə səbəb olur ki, bu da yükdaşıyıcı

mərkəzlərin hərəkətliliyini və enerjisini kəskin azaldır. Əgər yükdaşıyıcılar tez-tez tələlərə düşürlərsə, daha qısa məsafələrdə sürətlənir və daha az enerjiyə (səpələnmə) malik olurlar. Bu da materialda daha az ziyana səbəb olur və polimer matrisanın ömrünü uzadır. Yükdaşıyıcının tələlərdə tutulmasından və səpilməsindən qaynaqlanan bircins yüklənmə elektrodlardakı elektrik sahəsini azaldır və yük injeksiyası üçün tələb olunan gərginliyi artırır. Gərginliyin bu artımı isə qısa müddətli elektrik qısaqapanmalarına səbəb olur. Fazalararası oblastın böyük sahəyə malik olması isə daha yüksək enerjili səpilmələrə yol açır. [73, s. 229; s. 230; s. 233; s. 234; s. 235].

Son zamanlarda, müxtəlif əhəmiyyətli elektrik cihazları üçün polimer əsaslı nanokompozitlərdən geniş istifadə olunur. İstənilən kiçik konsentrasiyalı nanodoldurucu materialın aktiv səth sahəsini artırır və təmiz polimer matrisa ilə aralarında güclü bir fazalararası qarşılıqlı təsir yaradır. Nəticədə, nano-doldurucular, materialın mexaniki və material xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırmaqla yanaşı dielektrik xüsusiyyətlərini də dəyişdirə bilər. Polimer nanokompozitlər ənənəvi polimer materiallarla müqayisədə daha yüksək fiziki, istilik, mexaniki və dielektrik xüsusiyyətləri aşağı konsentrasiyalarında da (% 1-10) nümayiş etdirdikləri aşkar edilmişdir. Bu müşahidələr əsas etibarilə nano hissəciklərin unikal xüsusiyyətlərindən və polimer nanokompozitlərdəki geniş fazalararası səth sahəsindən asılıdır. Bu işdə, 200 Hz – 2 MHz yüksək tezlik diapazonunda müxtəlif konsentrasiyalı gil-nano-doldurucu əlavə edilmiş yüksək sıxlıqlı polietilen matrisalı kompozitlərin dielektrik xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Eyni zamanda, təmiz yüksək sıxlıqlı polietilenin və müxtəlif konsentrasiyalı gil-nano-dolduruculu kompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun ( $\epsilon$ ) və dielektrik itki bucağının tangensinin ( $\text{tg}\delta$ ) 200 Hz – 2 MHz yüksək tezlik aralığında və 0 – 50 °C temperatur intervalında tezlik və temperatur asılılıqları araşdırılmışdır. Təcrübə nəticələri göstərmişdir ki, gil-nano-doldurucu əlavə edilmiş polimer nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğu ( $\epsilon$ ), dielektrik itki bucağının tangensi ( $\text{tg}\delta$ ), izolyasiya impedansı və dielektrik möhkəmliyi nanodoldurucunun hesabına, təmiz yüksək sıxlıqlı polietilen ilə müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşmışdır. Eyni zamanda doldurucunun müəyyən bir konsentrasiyasının nanokompozitlərin dielektrik xüsusiyyətlərinin yaxşılaşdırılmasında daha effektiv təsiri müşahidə

edilmişdir. Araşdırılmaların sonunda doldurucunun %6 kütlə konsentrasiyası YSPE/Gil nanokompozit materialı üçün optimal doldurucu həddi olduğu qənaətinə gəlinmişdir [48, s. 624; s. 629; s. 630; s. 631; s. 633].

Polimer – yarımkeçirici kompozit sistemləri də gündəmdə olan tədqiqat obyektlərindəndir. Belə kompozitlərdən biri, yüksək sıxlıqlı polietilenlə (YSPE)  $TlInS_2$  seqnetoelektrik yarımkeçiricisi əsasında YSPE/ $TlInS_2$  kompozitləri başqa bir tədqiqatçılar qrupunun diqqət mərkəzində olmuşdur. Nümunələr müxtəlif həcm nisbətində götürülmüş komponentlərin homogen qarışığının termik preslənməsi yolu ilə alınmış, geniş temperatur (293-433K) və tezlik (50 Hz – 1MHz) diapazonunda ölçülmüşdür. Göstərilmişdir ki, tədqiq olunan kompozitlərin temperatur-tezlik dispersiyası tezliyin (1000-50000)Hz, temperaturun isə (333-408)K oblastında kifayət qədər böyük dəyişikliyə məruz qalırlar. Bu heterogen makrosistemlərin temperatur asılılığında müşahidə olunan histerezis hadisəsi fərqli sürətlə baş verən qızma və soyuma zamanı elektrik cəhətdən aktiv defektlərin fərqli relaksasiyasının nəticəsidir. Sonda müəlliflər qeyd etmişlər ki, doldurucunun yüksək miqdarlarında alınmış YSPE/ $TlInS_2$  kompozitləri temperatur və tezlik dəyişmələrinə kifayət qədər həssas olmaqla müxtəlif tip çeviricilərdə aktiv element qismində tətbiq edilə bilər [7, s. 1-6].

Başqa bir işdə müəlliflər polivinil spirti (PVS) ilə polistirolun (PS) qarışığı əsasında  $PVS_{(1-x)}PS_x$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$ ) tipli sistemlər formalaşdırmışlar. Tədqiqat üçün təbəqələr polimerlərin dimetilsulfoksiddə və suda məhlullarının qışığından tökmə üsulu ilə alınmışdır. Məqsəd təmiz polimerlərin və onların qarışıqlarının elektrik xassələrinə qamma şüalanmanın təsirini araşdırılması olmuşdur. Bu məsədə çatmaq üçün 50Hz-5MHz tezlik diapazonunda ilkin və şüalandırılmış nümunələrin dielektrik nüfuzluğu ( $\epsilon$ ), dielektrik itki bucağının tangensi ( $tg\delta$ ), və dəyişən cərəyanda keçiriciliyi tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, qamma şüalanma dozasının artması ilə bu parametrlərin qiyməti artır. Qamma şüalanma zamanı  $PVS_{(1-x)}PS_x$  təbəqələrinin qadağan olunmuş zonasında molekulyar zəncirlərin yenidən qurulması hesabına müəyyən sayda yeni səviyyələr və bir hissəsinin həcmdə tutulması ilə nəticələnən elektron, ion və sərbəst radikallar yaranır. Nəticədə şüalanmadan sonra dielektrik nüfuzluğunun və elektrik keçiriciliyinin artması müşahidə olunur.

Müəlliflər, temperaturun artması ilə keçiriciliyin artmasının səbəbini isə polimerin amorf oblastındakı tələlərdə stabilləşmiş yüklərin termik relaksasiyası hesabına baş verdiyi qənaətinə gəlmişlər. Şüalanmadan sonra bu prosesə polimerin destruksiyasının nəticələri də əlavə olunur [126, s. 47; s. 53].

Polimer-metal oksid əsaslı kompozitlərin tədqiqinə həsr olunmuş araşdırmalardan biri də ASPE, PP, etilen –propil-dien monomeri (EPDM) ilə SiO<sub>2</sub> nanohissəcikləri əsasında alınmış nanokompozitlərin elektrik xassələrinə qamma şüalanmanın təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuş işdir [63, s. 6]. Məlumdur ki, kompozitlərin xarakteristikası polimerin strukturundan və doldurucunun xassələrindən çox asılıdır. Bu işdə nano-SiO<sub>2</sub>-nin konsentrasiyası, şüalanma dozası və polimerlərin strukturunun kompozitin elektrik keçiriciliyinə təsiri araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, poliolefin/nano-SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin elektrik, kimyəvi və termik xassələrində doldurucunun konsentrasiyası, şüalanma dozası və matrisanın strukturundan asılı olaraq fərqli nəticələr müşahidə olunur. İlkin və (20 və 50 kQr dozada) şüalandırılmış EPDM polimerinin və EPDM-SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin (2 və 5 kütlə %) absorbsiya cərəyanları qiymətinin müqayisəsi polimerlərin kompozitlərə nisbətən daha yüksək qiymətə malik olduğunu göstərir. Bu güman ki, kompozitlərdə absorbsiya cərəyanının polyarizasiya və həcmi yüklərdən ibarət toplananlarının kiçik qiymət alması nəticəsində baş verir ki, onun da səbəbi nanostrukturlaşma və qamma şüalanma nəticəsində yaranan sərbəst radikallar və yükdaşıyıcıların mütəhərriqliyinin azalmasıdır. Belə kompozitlərdən radiasiya qurğularında (sürətləndiricilər, nüvə reaktorları) xarakteristikaları yaxşılaşdırılmış izolyasiya materialı kimi də istifadə etmək olar [63, s. 6].

Yüksək dielektrik nüfuzluqlu, temperatura davamlı və aşağı dielektrik itkisinə malik polimer dielektriklər nazik təbəqə formalı kondensatorlar, dielektrik lövhələr, süni əzələlər və elektro-kalorik soyutma kimi geniş bir tətbiqlər üçün cəlbedicidir. Təəssüf ki, daha yüksək polyarizasiya və ya dielektrik nüfuzluğu adətən əhəmiyyətli dərəcədə artan dielektrik itkisinə səbəb olduğu müşahidə olunur. Bu səbəbdən dielektrik polimerlər üçün hər növ polyarizasiya və dielektrik itgi mexanizmlərinin təməl fizikasının hərtərəfli başa düşülməsi olduqca vacib məsələdir.

Bu istiqamətdə fərqli polyarizasiya növlərinin üstünlük və çatışmayan cəhətləri araşdırılmışdır. Bir sıra yanaşmalar arasında, dipol relaksasiya piki  $10^9$  Hz tezlik aralığını keçərsə, yüksək dielektrik nüfuzluqlu və aşağı itkili polimer dielektriklər üçün dipol polarizasiyası perspektivlidir. Nanoelektriklər və ion gəllərindəki xarici fazalararası polyarizasiya ümumi tutumu əhəmiyyətli dərəcədə artırsa da, dielektrik möhkəmliyinin azalması və yüksək keçiricilikli itkilərlə nəticələnir. Bu səbəbdən elektrik enerjisinin toplanması nöqtəyi nəzərindən yeni nəsil polimer dielektriklər üçün elektron, atom və oriyentasiya polyarizasiyaları hesabına dielektrik nüfuzluğunun artırılması istiqamətində araşdırmalar davam etdirilməlidir. Sonda müəlliflər yeni nəsil polimer əsaslı nazik təbəqə formalı kondensatorların reallaşdırılması üçün gələcək tədqiqat istiqamətlərini qısaca müzakirə etmişlər [176, s. 3677; s. 3678].

Polimer nanokompozit materialların fiziki xüsusiyyətlərinə nanohissəciklərlə nəzarətin vacibliyi polimer materialların elektrik və dielektrik xassələri üzərində təsirlərini öyrənməyə vadar edir. Bu tədqiqatda, gil və silisium nanohissəcikləri ilə doldurulmuş yüksək-sıxlıqlı polietilen (YSPE) nanokompozit materialların dielektrik xassələri müxtəlif tezliklərdə (10 Hz – 1 kHz) və temperaturlarda (20 – 60 °C) araşdırılmışdır. Nanokompozitlərin ion keçiriciliyini xarakterizə etmək, nanohissəciklərin konsentrasiyasının dielektrik itkiləri və elektrik tutumuna təsirini öyrənmək üçün dielektrik spektroskopiyaya metodu istifadə edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, kolloid  $\text{SiO}_2$  nanozərrəciklərinin polietilen matrisaya əlavə edilməsi YSPE/ $\text{SiO}_2$  nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunu artırır. Lakin gil əlavə edilmiş nanokompozitdə isə əksinə konsentrasiyanın artması ilə dielektrik nüfuzluğu azalmışdır. Eyni zamanda nanokompozitin dielektrik xassələrinin doldurucunun konsentrasiyasından və polimer-doldurucu sərhəddindəki fazalararası proseslərdən kəskin asılı olduğu təsbit edilmişdir [162, s. 295; s. 296; s. 300].

Yüksək temperaturda yüksək elektrik enerjisi sıxlığına malik dielektrik materialların inkişafı müasir elektronika və elektrik enerji sistemlərində həlledici əhəmiyyətə malikdir. Bu işdə kimyəvi çökdürmə üsulu ilə yüksək temperaturlu tətbiqetmələr üçün poli(metil metakrilat) (PMMA) / bor nitrit nanotəbəqəli (BNNS) nanokompozitlər hazırlanmışdır. Alınan nanokompozitlər təmiz PMMA ilə

müqayisədə daha yüksək enerji sıxlığı, yüksək dielektrik möhkəmliyinə və daha az cərəyan sıxlığı nümayiş etdirirlər. BNNS-nin PMMA-ya daxil edilməsinin istilik keçiriciliyini artırdığı və nanokompozitlərin tutum xüsusiyyətlərini artırdığı təsbit edildi. Bircins paylanmış nanotəbəqələrin yük blok edici bariyer olaraq polimer matrisaya daxil edilməsi, yüksək temperatur dielektriklərində keçiricilik itkisinin əhəmiyyətli dərəcədə azaldılmasına yol açır. Beləliklə, nanokompozitlər hibrid elektrikli nəqliyyat vasitələrində və yüksək temperaturda işləyən aerokosmik güc elektronikalarında həcmi və çəkisi çox azalmış kondensatorlar kimi istifadə olunma potensialını göstərir [38, s. 139; s. 141; s. 143].

Məlumdur ki, molekulyar  $ZrO_2$  polyar struktura malikdir. Elektrik sahəsi nanodielektriklərə tətbiq edildikdə,  $ZrO_2$  həmişə polyarlaşma halında olur. Polyarlaşmanın səbəb olduğu elektrik sahəsi xarici sahəyə qismən əks təsir göstərir və lokal effektiv sahəni azaldır. Bu da, tac müqavimətini artıracaqdır. Üstəlik  $ZrO_2$  nanohissəciklərinin daha yüksək istilik keçiriciliyi ( $2-5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) tacın yaratdığı istiliyi yaymağa kömək edir. Bu işdə zirkonyum dioksid ( $ZrO_2$ ) nanohissəciklərlə doldurulmuş poliamid (PI) nanokompozit təbəqələrin geniş temperatur aralığında dielektrik xüsusiyyətləri və korona müqaviməti tədqiq edilmişdir. Polimer əsaslı PI/ $ZrO_2$  dielektrik nanokompozitlər stabil dielektrik xüsusiyyətləri nümayiş etdirdi. Eyni zamanda və  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ -dən aşağı temperaturda yüksək enerji sıxlığı və yüksək yüklənmə-boşalma effektivliyini sərgiləmişdir. Tac boşalmasına qarşı müqavimətin təcrübi sınağı göstərmişdir ki, hətta çox az miqdarda nanodoldurucu belə poliamid (PI) matrisanın ömrünü əhəmiyyətli dərəcədə uzadır. Polimerin (PI) səthi termiki parçalandıqdan sonra üzə çıxan nano- $ZrO_2$  hissəcikləri kompozitin səthinin aşınmasına mane olur. Məlum oldu ki, hətta  $2\%ZrO_2$  konsentrasiyalı dielektrik nanokompozit təbəqə 169 396 dövrdən sonra belə məhv olmur, bu da nanokompozit materialın təmiz poliamidin (PI) istismar müddəti ilə müqayisədə 27 dəfə yüksək olduğunu göstərir. Yəni kiçik konsentrasiyalı nanodoldurucu polimer matrisanın istismar müddətini 27 dəfə yüksəldir. Eyni zamanda məlum oldu ki, bəzi dielektrik materiallar zəif elektrik sahəsində çox aşağı dielektrik itkisi göstərsə də, artan elektrik sahəsi ilə dielektrik itkisi kəskin şəkildə artır. Bu yüksək performans xüsusiyyətləri, poliamid

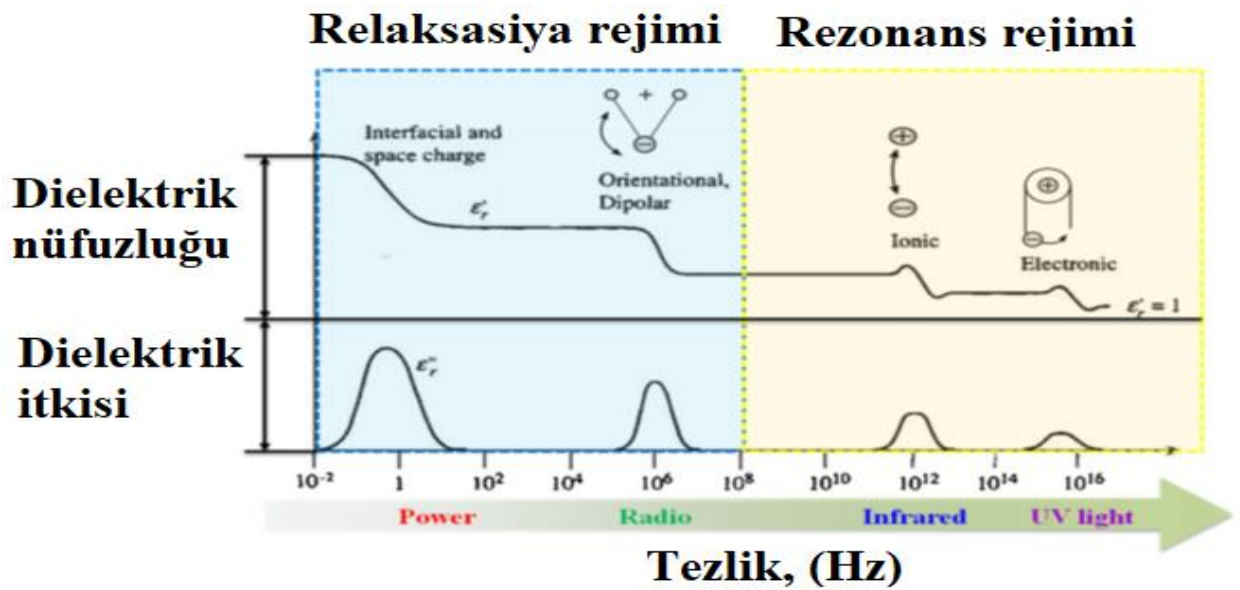
nanokompozitlərini yüksək temperaturda yüksək enerji sıxlığına malik olan kondensator tətbiqetmələri üçün cəlbedici edir [179, s. 1; s. 2; s. 3].

Bu işdə, üç fərqli, aşağı sıxlıqlı polietilenin (ASPE), xətti aşağı sıxlıqlı polietilenin (LLDPE) və yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) dielektrik və relaksasiya xassələrinə qamma radiasiyanın təsiri öyrənilmişdir. Nümunələr otaq temperaturunda 9kQr/saat sürətlə  $^{60}\text{Co}$  izotopu vasitəsilə 300 kQr dozaya qədər həm havada, həm də inert azot ( $\text{N}_2$ ) mühitində şüalandırılmışdır. Sərbəst radikal konsentrasiyasındakı dəyişikliklər, eləcə də, kristal fraksiyası, oksidləşmə və tikilmə dərəcəsidəki dəyişikliklər müxtəlif üsullarla tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, sərbəst radikalların konsentrasiyası (SRK), şüalanma mühitindən asılı olmayaraq kristallik dərəcəsi yüksək olan PE-də ən yüksəkdir və bütün PE tipləri üçün zaman keçdikcə sürətlə azalır. Şüalanmadan sonra sərbəst radikalların konsentrasiyasının azalması, karbonil qruplarının və dielektrik relaksasiyasının amplitudunun artması ilə nəticələnir. IR spektroskopik ölçmələri ilə dielektrik ölçmələri arasında müqayisə əsasında, karbonil qruplarının konsentrasiyasında və dielektrik  $\gamma$  – relaksasiya piklərinin intensivliyində korrelyasiya müşahidə olunur. Həmçinin şüalanmış PE-də dielektrik relaksasiyasının intensivliyinin oksidləşmə nəticəsində əmələ gələn karbonil qruplarının sayından kəskin asılı olduğu məlum olmuşdur. Oksidləşmə məhsulları olan karbonil qrupları dərin tələlər rolunu oynayaraq yükdaşıyıcıların hərəkətliliyində ciddi dəyişikliklər yaradır və polietilenin elektrik izolyasiya xüsusiyyətlərini kəskin dərəcədə pisləşdirir [156, s. 1; s. 3; s. 4; s.6].

Digər bir müəllif [10, s. 27] öz elmi əsərində polimer kompozitlərin elektret və pyzoelektrik xassələrinin struktur və radiasiya ilə modifikasiyası məsələlərinin tədqiqinin nəticələrini təqdim etmişdir. Müəllif göstərmişdir ki, polimer matrisalı materialların  $\gamma$ -radiasiya ilə şüalandırılması həyəcanlanmış müsbət ionların və sərbəst radikalların formalaşmasına səbəb olur ki, bu proseslər də öz növbəsində materialın fiziki-kimyəvi xassələrində ciddi dəyişikliklərə gətirib çıxarır. Radiasiyanın təsirinin əsas xüsusiyyəti tikilmə, destruksiya, oksidləşmə proseslərinin təsiri nəticəsində polimer matrisada müşahidə olunan struktur dəyişiklikləridir ki, bu dəyişikliklərin

ionlaşdırıcı radiasiya ilə idarə olunması da öz növbəsində kompozitin elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinin modifikasiyasını aparmağa imkan verir.

Elektrik sahəsinin təsiri nəticəsində dipolların məhdud məsafədə yerini dəyişməsi və istiqamətlənməsinə dipol polyarizasiyası deyilir. Elektron və atom polyarizasiyası çox sürətli polyarizasiyadır.  $10^{10}$  Hz-dən aşağı tezlik oblastında aparılan bütün ölçmələr zamanı baş verir. Elektron polyarizasiyası izolyasiya materiallarının demək olar ki hamısında müşahidə olunur və çox kiçik zaman intervalında  $10^{-13} \div 10^{-15}$  san müddətində baş verir. Dipol polyarizasiyası  $10^{-4} \div 10^{-7}$  san müddətində, ion polyarizasiyası isə  $10^{-12} \div 10^{-14}$  san müddətində baş verir. Relaksasiya müddəti dielektrikdə mövcud olan molekulların hərəkətinin ölçüsüdür. Relaksasiya tezliyi materialın rezonans tezliyinə bərabər olur. Elektrik sahəsinin tezliyi relaksasiya tezliyindən kiçik olduqda polyarizasiya rahat baş verir və elektrik sahəsi boyunca davam edər. Bu zaman dielektrik itkiləri nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olur.



**Şəkil 1.2.2. Dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələrinin tezlikdən asılılığının sxematik təsviri**

Dielektrik itkiləri materialda sahənin təsiri nəticəsində baş verən polyarizasiyanın növündən asılıdır. Səthi yüklərin polyarizasiyası nəticəsində yaranan dielektrik itkiləri təxminən  $10^4$  Hz tezlik ətrafında, dipol polyarizasiyasında yaranan

dielektrik itkiləri  $10^8$  Hz tezlik ətrafında, atom polyarizasiyasındakı dielektrik itkiləri  $10^{12}$  Hz tezlik ətrafında və nəhayət elektron polyarizasiyası zamanı baş verən dielektrik itkiləri isə  $10^{16}$  Hz tezlik ətrafında meydana gəlir [127, s. 4264].

Lakin, tezlik artdıqca relaksasiya oblastına çatana qədər polyarizasiya elektrik sahə ilə uzlaşmaqda çətinlik çəkir və bu zaman faza fərqi yaranır. Bu halda dielektrik itkiləri maksimum olur. Əgər tezlik artmaqda davam edərsə polyarizasiya baş verməz və dielektrik nüfuzluğu sürətlə azalır. Polyarizasiya olmadığı halda dielektrik itkisi də olmayacaq [125, s.12; s.19].

Elektrik/elektron sənayesinin sürətli inkişafı sayəsində yüksək dielektrik nüfuzluqlu (yüksək- $K$ ) materiallarına ehtiyac artmaqdadır. Məlumdur ki, tək komponentli materiallar yüksək- $K$  ehtiyacını ödəyə bilmir. Bənzər xassələri olmayan materialların kombinasiyası yüksək dielektrik nüfuzluqlu, xüsusən yüksək- $K$  polimer-matris kompozitlərin (PMK) hazırlanmasında təsirli bir yol olacağı gözlənilir. Bu icmal məqalədə yüksək texnologiyalı polimer-matris kompozitlərin (PMK) yeni texnologiyalardakı mühüm rolu və problemlərinə diqqət yetirilmişdir. PMC-də müxtəlif materialların istifadəsi onların dielektrik xüsusiyyətlərinə həlledici təsir göstərən fazalararası oblast formalaşdırır. Bu səbəbdən yüksək dielektrik nüfuzluqlu kompozit (PMK) materialların hazırlanaraq praktiki tətbiq olunmasından öncə dielektrik xüsusiyyətlərini və hazırlanma texnologiyasını başa düşmək lazımdır. Dielektrik imkanlarını artırmaq üçün nəzəri modellər ümumiləşdirilir və dielektrik xüsusiyyətlərinin davranışını izah etmək üçün istifadə olunur. İşdə doldurucu maddələrin fərqli konsentrasiyasının dielektrik xassələrə təsiri, texnologiya prosesləri və doldurucu – polimer arasındakı fazalararası proseslərin təbiəti müzakirə olunmuşdur. Eyni zamanda yüksək dielektrik nüfuzluqlu PMK-nin praktiki potensial tətbiqləri də müzakirə olunmuşdur. Polimer-matris kompozitlərinin dielektrik xüsusiyyətlərini proqnozlaşdırmaq üçün mövcud nəzəri modellər təqdim olunur. Məlum olmuşdur ki, bu modellərin heç biri bu cür qarışıqların mikro quruluşu və tərkibindəki mürəkkəblərə görə mövcud nəticələri izah və təsvir edə bilmir və ya ağlabatan dərəcədə yaxşı proqnozlaşdırma bilmir. Müəyyən bir kompozit sistem üçün istifadə olunan hazırlama texnologiyasından asılı olaraq dielektrik xüsusiyyətlər

əhəmiyyətli dərəcədə fərqli ola bilər. Bundan əlavə polimer-doldurucu sərhəddindəki fazalararası proseslər nanokompozit sistemlərin dielektrik xassələrində vacib rol oynayır. Daha yaxşı doldurucu-polimer uyğunluğu həm də kompozitin mikro quruluşunun dayanıqlığını artırır və doldurucunun xüsusi səth sahəsini artırır. Bununla birlikdə, keramik hissəciklər yüksək konsentrasiyalarda polimerə daxil edilsə belə, onların dielektrik nüfuzluqları çox vaxt kiçik olur. Keçirici dolduruculu / polimer kompozitlər perkolasiya həddinə yaxın yüksək dielektrik nüfuzluğu nümayiş etdirirlər. Bu cür kompozitlərin dielektrik nüfuzluğundakı dəyişiklik, keçirici doldurucuların konsentrasiyasına çox həssasdır. Həmçinin istidən genişlənmə səbəbindən temperatura da olduqca həssasdırlar. Doldurucunun ölçüsü, forması və konsentrasiyası kompozit materialın dielektrik xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli təsir göstərir. Bununla birlikdə, doldurucuların ölçü və formasının təsirləri hələ də tədqiqatlarda kifayət qədər araşdırılmamışdır. Müəlliflər zəif tezlik / temperatur asılılığı nümayiş etdirən yüksək dielektrik nüfuzluqlu polimer kompozitlərin praktiki tətbiqlərdə çox vacib rol oynadığını təsbit etmişlər. Polimer-matrisalı nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun tezlik / temperatur dispersiyasını effektiv şəkildə tənzimləmək üçün hələ də effektiv modellər mövcud deyil. Yüksək dielektrik nüfuzluqlu elastiki polimer kompozitlər, əla elektromexaniki xüsusiyyətləri sayəsində bio-tibbi (biomedical devices) cihazların hazırlanmasında istifadə edilə bilər. Bundan əlavə müəlliflər öz işlərində polimer nanokompozitlər üçün mövcud nəzəri modellərin təkmilləşdirilməsini və ya nanosistemlər üçün yeni modellərin hazırlanmasının zəruriliyini, eləcə də müasir texnologiyanın vəziyyətinə görə gələcək perspektivləri müzakirə etmişlər. Xüsusilə, xüsusi şərtlərdə istifadə edildikdə, dielektrik nüfuzluğunun zəif tezlik/temperatur dispersiyası nümayiş etdirən yüksək –  $K$  materialların hazırlanması vacibdir. Müasir elektron cihazların yüksək- $K$  polimer kompozitlərlə istehsalı, onların kütləsini və həcmələrini əhəmiyyətli dərəcədə azalda bilər [32, s. 684; s. 686; s. 714; s. 715].

Polimer əsaslı nanokompozitlərin hazırlanmasında nano ölçülü dolduruculara daha çox diqqət yetirilməlidir. Nano ölçülü doldurucular mikro ölçülü analoqları ilə müqayisədə daha böyük həcmə malik polimer–doldurucu fazalararası oblastı

formalaşdırıla bilər və nəticədə ilə daha yüksək polyarizasiya yaradırlar. Nano doldurucuların polimer matrisada dispersiyasına nəzarət çox çətin bir məsələ olaraq hələ də qalmaqdadır. Mükəmməl xüsusiyyətlərə malik yüksək dielektrik nüfuzluqlu polimer kompozitlərinə nail olmaq üçün müxtəlif növ doldurucular arasındakı sinergetikliyi və nüvə – təbəqə (core-shell) strukturlu doldurucuların potensialını araşdırmaq olduqca aktual və vacibdir. Bu nöqteyi nəzərdən nanodoldurucuların səth morfologiyası və modifikasiyası olduqca vacib məsələdir. Bu sübut onların bir çox texnoloji innovasiyalarda və elmi tədqiqatlarda təşviqatçı rolunu nümayiş etdirir. Bununla belə, nanokompozitlərin bir çox aspektləri hələ yaxşı izah edilməmişdir və nanoölçülü miqyasda struktur və xassələr arasındakı mürəkkəb əlaqəni daha yaxşı başa düşmək üçün çoxlu sayda əlavə tədqiqatlar aparılmalıdır.

## II FƏSİL. POLIETİLEN/METAL OKSID KOMPOZİTLƏRİNİN ALINMA METODİKASI VƏ TƏDQIQAT ÜSULLARI

### 2.1. Polimer nanokompozitlərin alınma metodikası.

Kompozit materiallar təsnifatına görə əsasən iki növə ayrılır. Polimer əsaslı və qeyri-polimer əsaslı nanokompozitlər. Qeyri-polimer əsaslı nanokompozitlərin adından da göründüyü kimi bu tip kompozitlərdə əsas matrisanı polimer təşkil etmir. Qeyri-polimer əsaslı nanokompozitlər aşağıdakı təsnifatlara ayrılır:

- Metal-metal əsaslı
- Metal-keramik əsaslı
- Keramik-keramik əsaslı

Polimer əsaslı nanokompozitlərdə öz növbəsində aşağıdakı qruplara bölünür:

- Polimer – keramik qarışıqlı kompozitlər
- Polimer və qeyri-üzvi qarışıqlı kompozitlər
- Polimer – silikat dolduruculu laylı kompozitlər
- Polimer – polimer qarışıqlı kompozitlər və biokompozitlər

Bizim hazırladığımız nanokompozitlər polimer qeyri-üzvi dolduruculu materialdır və təqdim olunan dissertasiya işi bu kompozitlərin alınmasına, onların struktur və dielektrik relaksasiya xassələrinə ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın təsirinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

*Nanokompozit təbəqələrin hazırlanmasında komponent kimi istifadə olunan maddələr:*

- Yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) – molekulyar kütləsi  $95 \cdot 10^3$  q·mol<sup>-1</sup>, kristallıq dərəcəsi 60%, ərimə temperaturu 130 °C, sıxlığı 958 kq·m<sup>-3</sup>; Struktur quruluşu: (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> şəklindədir.
- 20~30 nm ölçülü zirkonium dioksid (ZrO<sub>2</sub>) tozu – qeyri-sferik formalı, xüsusi səth sahəsi (specific surface area)  $S=35$  m<sup>2</sup>·q<sup>-1</sup>, sıxlığı 5.68 q·sm<sup>-3</sup>;
- 20~30 nm ölçülü silisium dioksid (SiO<sub>2</sub>) tozu – sferik formalı, xüsusi səth sahəsi

(specific surface area)  $S=160 \text{ m}^2 \cdot \text{q}^{-1}$ , sıxlığı  $2.65 \text{ q} \cdot \text{cm}^{-3}$ , (hər iki nanohissəcik *Sky Spring Nanomaterials, Inc. Houston, USA* şirkətinin istehsalıdır) [121];

### Cədvəl 2.1.1

#### Kompozitlərin hazırlanmasında istifadə olunan nano ölçülü doldurucuların əsas xarakteristikaları.

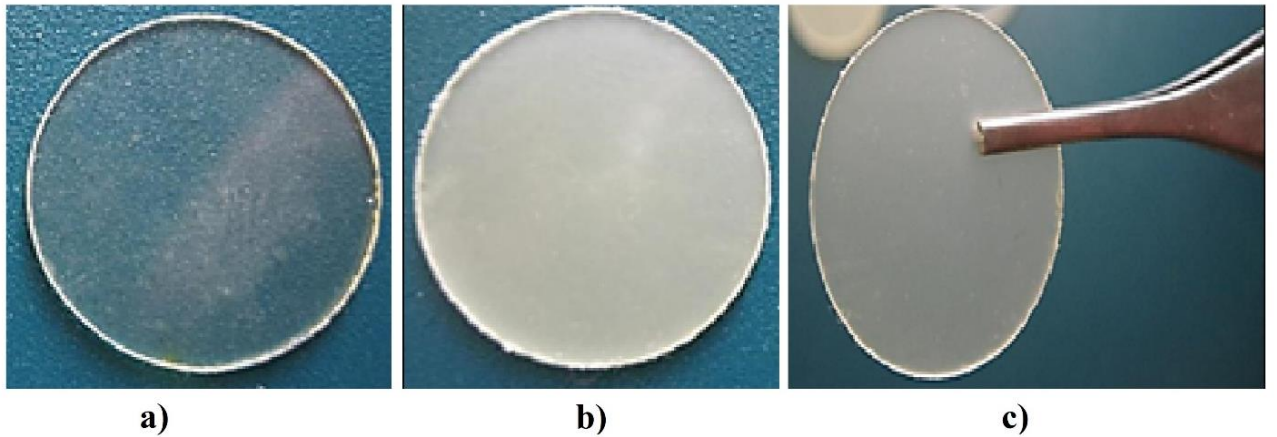
| Doldurucu materialın adı | Orta ölçü, nm | Zərrəciyin morfolojiyası | Xüsusi səth sahəsi, $\text{m}^2/\text{g}$ | Kristallik struktur | Təmizlik dərəcəsi, % | Moos şkalasında möhkəmlik həddi |
|--------------------------|---------------|--------------------------|---|---------------------|----------------------|---------------------------------|
| ZrO <sub>2</sub>         | 20-30         | sferik                   | 35  | monoklinik          | 99.9                 | 5.5 – 7                         |
| SiO <sub>2</sub>         | 20-30         | sferik                   | 160                                       | Amorf               | 99.5                 | 6                               |

Polimer kompozit materialların alınması üçün hal-hazırda müxtəlif metodlardan istifadə edilir. Bu metodlardan kimyəvi həlledicidə komponentlərin həll edilməsi üsulu, kreyzing, elektrospinning və.s kimi metodlar daha geniş istifadə edilir. Məsələn elektrospinning metodu ilə fiber tipli kompozitlərin alınmasında daha çox istifadə edilir. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə yalnız həlledicidə həll olma qabiliyyətinə malik maddələr istifadə edilməklə kompozit sistem əldə edilir. Kreyzing üsulu ilə polimeri deformasiya etməklə yaranan məsamələrə aktiv maye mühitində nanozərrəciklərin adsorbsiya etməklə kompozit almaq mümkündür. Təbii ki, bu metodların hər birinin özünəməxsus üstünlükləri və çatışmazlıqları vardır. Məsələn homogen sistemin alınması baxımından kimyəvi çökdürmə və elektrospinning üsulu daha etibarlıdır. Ancaq yaxşı həlledici seçilməsi, həllətmə prosesinin böyük zaman tələb etməsi və.s kimi çatışmayan məqamlar da vardır. Bizim istifadə etdiyimiz üsul texnoloji baxımından olduqca sadə və optimaldır. Bu metod termik presləmə (hot pressing) metodu adlanır.

Nanokompozit təbəqələr AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutunun “Polimer və elektroaktiv materialların radiasiya fizikası” laboratoriyasında termik presləmə metodu ilə alınmışdır. Nanokompozit materiallar aşağıdakı texnoloji qaydalara riayət edilməklə hazırlanmışdır:

- Polimer matrisa kimi istifadə edilən yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) 300 mkm ölçülü xüsusi ələkdən keçirilir;
- Doldurucuların polimer matrisada faizlə həcmi miqdarı 1-3-5-10-20% müəyyənləşdirilmişdir;
- Yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) nano doldurucu ilə birlikdə xüsusi farfor qabda bircins qarışıq əldə olunana qədər mexaniki üsulla qarışdırılır;
- Daha sonra alınan homogen qarışıq xüsusi metal halqa və 7 mkm ölçülü alüminium folqa daxilində hidravlik presə daxil edilməklə 15 MPa təzyiq və 150 – 165 °C (423 – 438 K) temperatur rejimində 5-10 dəq müddətində preslənir;
- Sonda preslənmiş qarışıq su-buz sistemində ani soyudulmaqla nazik təbəqə halında kompozit əldə edilir;

Əldə edilən polimer əsaslı nanokompozitlər şəkil 2.1.1-də göstərilmişdir.



**Şəkil 2.1.1. Tədqiqat üçün alınmış polimer nanokompozit təbəqələrin ümumi görünüşü: a) təmiz yüksək-sıxlıqlı polietilen (YSPE), b) YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqə, c) YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqə**

Alınmış nümunələr qalınlığı 80 – 100  $\mu\text{m}$  və 50 mm diametr həndəsi ölçülərə malik olmuşdur. Kompozit nümunələrin komponentlərinin bəzi fiziki, mexaniki və dielektrik parametrlərinin qiymətləri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

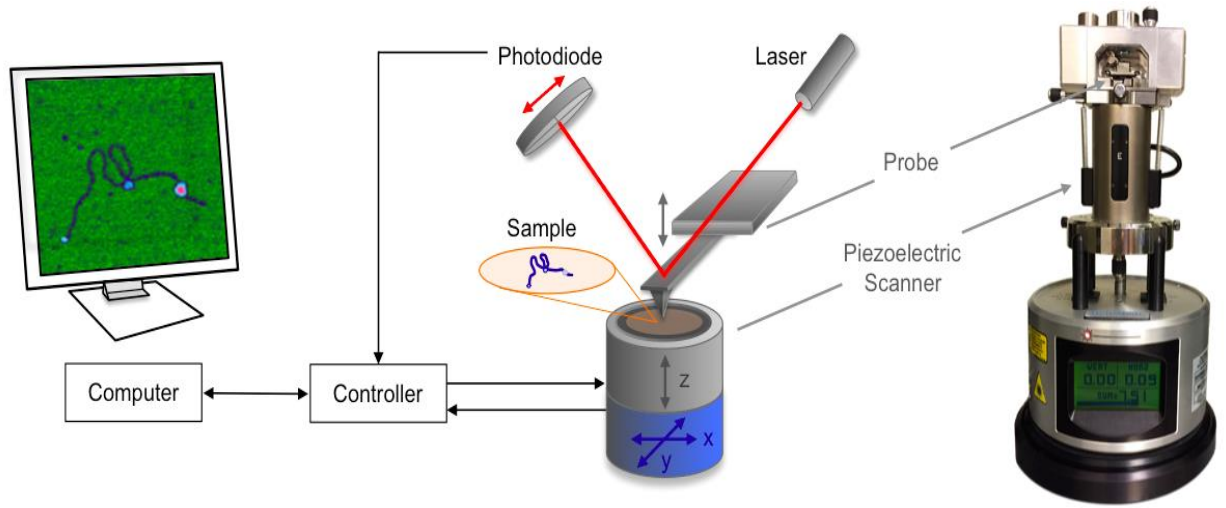
## Cədvəl 2.1.2

**Kompozit təbəqələrin komponentlərinin bəzi fiziki, mexaniki və elektrofiziki parametrləri. Burada  $\rho$  – maddənin sıxlığı,  $\rho_v$  – həcmi müqavimət,  $\varepsilon$  – 1 kHz tezlikdəki dielektrik nüfuzluğu,  $tg\delta$  – 1 kHz tezlikdəki dielektrik itki bucağının tangensi,  $C_p$  – xüsusi istilik tutumu,  $\chi$  – istilik keçiriciliyi,  $E_g$  – qadağan olunmuş zonanın enerjisidir.**

| Komponentlər     | $\rho, \frac{g}{sm^3}$ | Dielektrik xarakteristikaları |                              |                           | Termiki xarakteristikaları |                     | $E_g, eV$ |
|------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------|-----------|
|                  |                        | $\rho_v, Om \cdot sm$         | $\varepsilon, 1 \text{ kHz}$ | $tg\delta, 1 \text{ kHz}$ | $C_p, J/kg \cdot K$        | $\chi, W/m \cdot K$ |           |
| YSPE             | 0.95                   | $10^{15} \div 10^{18}$        | 2.1-2.3                      | 0.0007                    | 1900                       | 0.45                | 8.8       |
| ZrO <sub>2</sub> | 5.68                   | $>10^{13}$                    | 25                           | 0.0001                    | 420                        | 2-5                 | 5.8       |
| SiO <sub>2</sub> | 2.65                   | $10^{14} \div 10^{16}$        | 3.9-4.5                      | 0.0007                    | 680                        | 1.4-2               | 8.6       |

## 2.2. Polimer nanokompozitlərin atom-qüvvət mikroskopu (AGM) və skanedici elektron mikroskopu (SEM) ilə tədqiqi metodikası

**Atom qüvvət mikroskopu (AGM)** – nano strukturlu materialların səth topologiyasının birbaşa vizual görüntüsünü verən ən dəqiq mikroskopik metodlardan biridir. Bu metod materialın strukturunun 1 nm miqyasda yüksək ayırdetmə (high resolution) ilə görüntüləmə, ölçmə və manipulyasiya etmə qabiliyyətinə malikdir. Mikroskopda nümunənin səthini skan etmək üçün kəskin iti uca malik cantilever mövcuddur. AGM – in iş prinsipi silisium (Si) və ya silisium nitrat (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) keramik borudan ibarət kəskin iti uclu iynənin pyezoelektrik skaner vasitəsilə tədqiq olunan nümunənin səthinin üç ölçülü (x, y, z) skan edilməsinə əsaslanır. Ölçmə zamanı nümunənin səthinə yaxınlaşdırılan iynənin ucunun səthi skan etməsi üçün  $10^{-9}$  N qüvvə tətbiq edilir. Sistemdə mövcud olan skanedici tərəfindən nümunə ilə iynənin ucu arasındakı məsafə təyin edilərək iynənin yaratdığı cızıqlar lazer tərəfindən qeyd edilərək böyüdülmür.



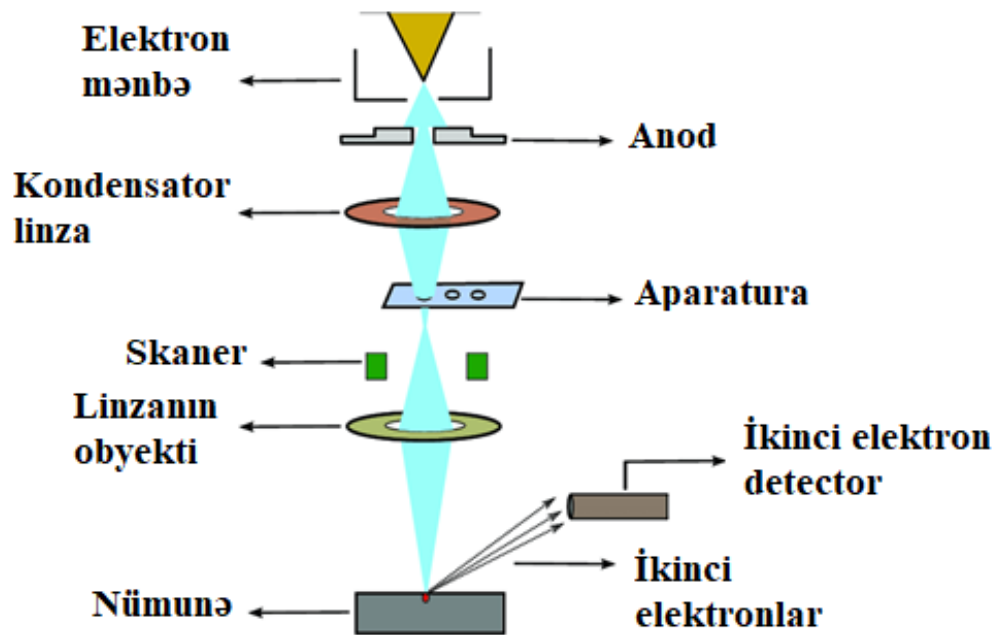
**Şəkil 2.2.1. Atom güc mikroskopunun (AGM) iş prinsipinin sxematik təsviri**

Belə ki, iynənin ucu ilə nümunənin səthi arasındakı qüvvələr cantileverə təpki göstərir və bu zaman iynənin ucunun rast gəldiyi kələ-kötürlüklərdən lazer şüalarının səpilərək həssas detektor tərəfindən qeydə alması ilə nümunənin skan edilən səthinin iki ölçülü 2D və üç ölçülü 3D görüntüsü vizualizə edilərək kompüterin ekranına göndərilir. Aldığımız  $Z=f(X, Y)$  görüntüsü məhz nümunədə strukturun səth xarakteristikalarını müəyyən etməyə imkan verir.

YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrin səth topologiyası və polimer matrisa daxilində nanohissəciklərin struktur morfologiyası Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunun Frank adına Neytron Fizikası Laboratoriyasının nəzdində olan NTEGRA NT-MDT markalı atom güc mikroskopu ilə tədqiq edilmişdir. Nümunələr otaq temperaturunda, yarım təmas (semi contact) modda və 10 µm x 10 µm topologiya ölçüsündə çəkilmişdir. Ölçmə zamanı NGS01Au Cantilever istifadə edilmişdir.

**Skanedici Elektron Mikroskopu (SEM)** – fokuslanmış elektron seli ilə nümunənin səthini və en kəsiyini skan edərək morfoloji görüntülərini əldə etməyə imkan verən elektron mikroskop növüdür. SEM skan edilmiş nöqtəni 10 - 500.000 dəfəyə qədər böyütmə imkanına malikdir ki, bu da ən yaxşı işıq mikroskopundan 250

dəfə yüksək böyütmə deməkdir. Skanedici Elektron Mikroskopun (SEM) iş prinsipi yüksək gərginliklə sürətləndirilmiş elektronların nümunənin səthi ilə fiziki qarşılıqlı təsirinə (elastiki və ya qeyri-elastiki) əsaslanır. Bu mikroskopun ənənəvi optik mikroskoplardan üstünlükləri çoxdur. Məsələn nümunənin səthinin hər hansı nöqtəsini 1000x dəfə böyüdən zaman optik mikroskopun nüfuzetmə dərinliyi yalnız 0.1  $\mu\text{m}$  olduğu halda skanedici elektron mikroskopunun dərinə nüfuzetmə məsafəsi 30  $\mu\text{m}$  bərabər olur. Bundan başqa skanedici elektron mikroskopu 0.05 nm-ə qədər ayırdetmə qabiliyyətinə malikdir. Hal-hazırda müasir elektron mikroskopları 1000x dəfə böyütmədə 100 nm ayırdetmə qabiliyyətlərinə malikdirlər. Optik mikroskoplarda işığın dalğa uzunluğu atomun ölçüsündən böyük olduğu üçün atomları görmək mümkün deyil. Lakin elektron mikroskopla atomları ayırd edə bilirik.



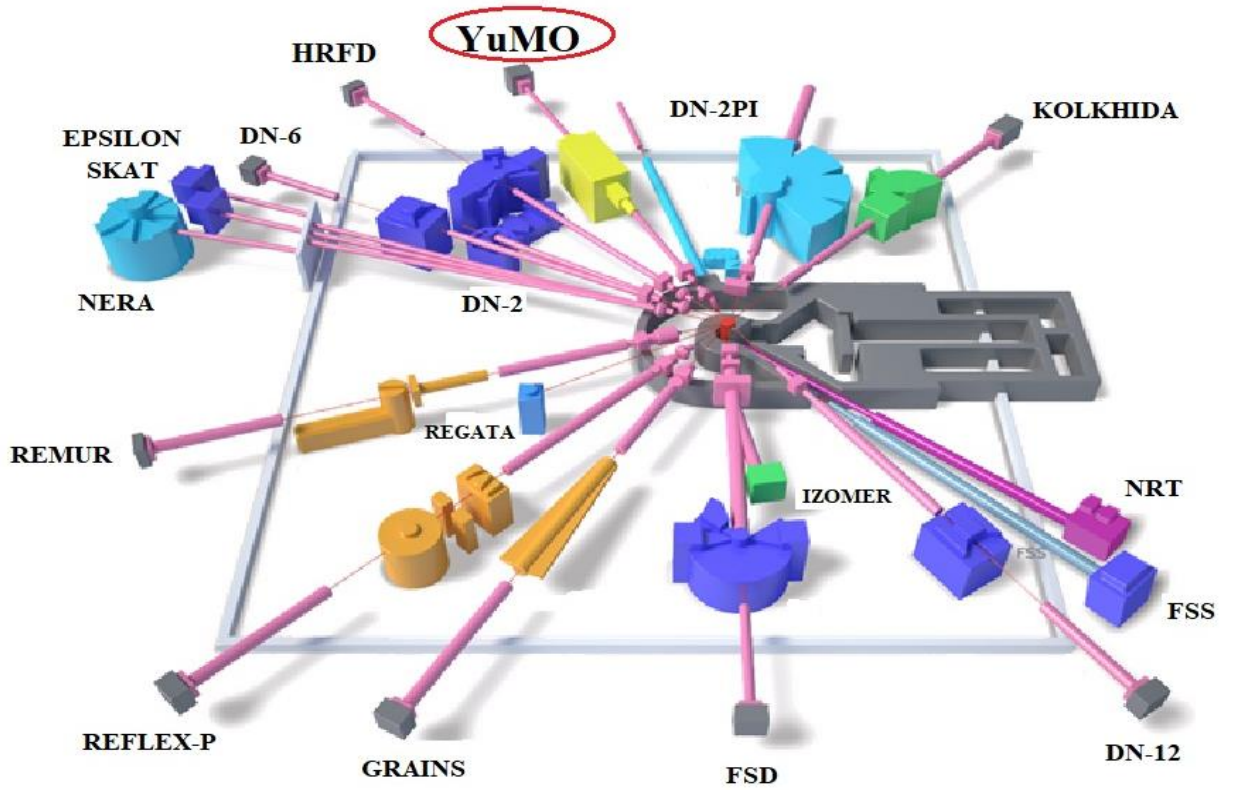
**Şəkil 2.2.3. Skanedici elektron mikroskopunun (SEM) iş prinsipinin sxemi**

Nümunə üzərinə düşən elektron dəstəsi nümunənin atomları ilə elastiki toqquşurlar. Bu zaman elektronlar nümunə atomlarının nüvəsinin cazibə qüvvələrinin təsiri ilə nümunənin səthindən əksinə səpilirlər. Səpilən elektronlar silisium Si detektorları vasitəsilə toplanaraq vizual görüntü halına gətirilir.

Polimer matrisada nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> nanozərrəciklərinin paylanması, onların struktur morfolojiyası, eyni zamanda  $\gamma$  – radiasiyanın kompozit təbəqələrin həcmi strukturunda yaratdığı morfoloji dəyişiklikləri tədqiq etmək üçün JEOL JSM-6490LV markalı skanedici elektron mikroskopundan (SEM) istifadə edilmişdir. Qeyd edək ki, polimer əsaslı YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələr əvvəlcə kriogen mühitdə (maye azotda) sındırılır. Sonra həm sınımış hissənin effektiv səthi, həm də nümunənin en kəskin hissəsinin daxili morfoloji quruluşu müxtəlif ölçülərdə və müxtəlif böyütmələrdə (500x – 20000x) skan edilməklə görüntülənmişdir. Ölçmə zamanı elektronların sürətləndirmə gərginliyi 10-20 kV arasında dəyişmişdir.

### **2.3. Modernizə olunmuş İBR–2M impuls nüvə reaktoru. Kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS). YuMO spektrometri.**

Modernizə olunmuş İBR – 2M reaktoru Rusiya Federasiyasının Dubna şəhərində yerləşən *Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunun (JINR) Frank adına Neytron Fizikası Laboratoriyasının (FLNP)* nəzdində fəaliyyət göstərir. İBR–2M reaktoru impuls rejimində çalışır. Belə ki, sabit güc rejimində işləyən stasionar reaktorlardan fərqli olaraq impuls reaktoru qısamüddətli impulslar hesabına yüksək intensivlikli neytron seli formalaşdırır. İmpulsların periodu bir-neçə millisaniyədən bir neçə saniyəyə qədər ola bilər. **İBR-2M** reaktorunda nüvə yanacağı kimi *PuO<sub>2</sub>* tabletkaları istifadə edilir. **İBR-2M** reaktoru 1850 MVt maksimal rejimdə çalışdıqda təqribən  $\sim 10^{16} \frac{n}{sm^2 \cdot san}$  intensivlikli neytron seli formalaşır. Reaktorda neytron difraksiyası, reflektometriya, elastiki səpilmə, qeyri-elastiki səpilmə, neytron-tomoqrafiya, neytron-radioqrafiya, neytron şüalanması və.s kimi tədqiqat metodları mövcuddur. Bu metodlar fizika, kimya, materialşünaslıq və biologiyanın ayrı-ayrı sahələrində geniş tətbiq olunur. Hal-hazırda reaktorda 15-dən çox fərqli tədqiqat spektrometrləri fəaliyyət göstərir (Şəkil 2.3.1).

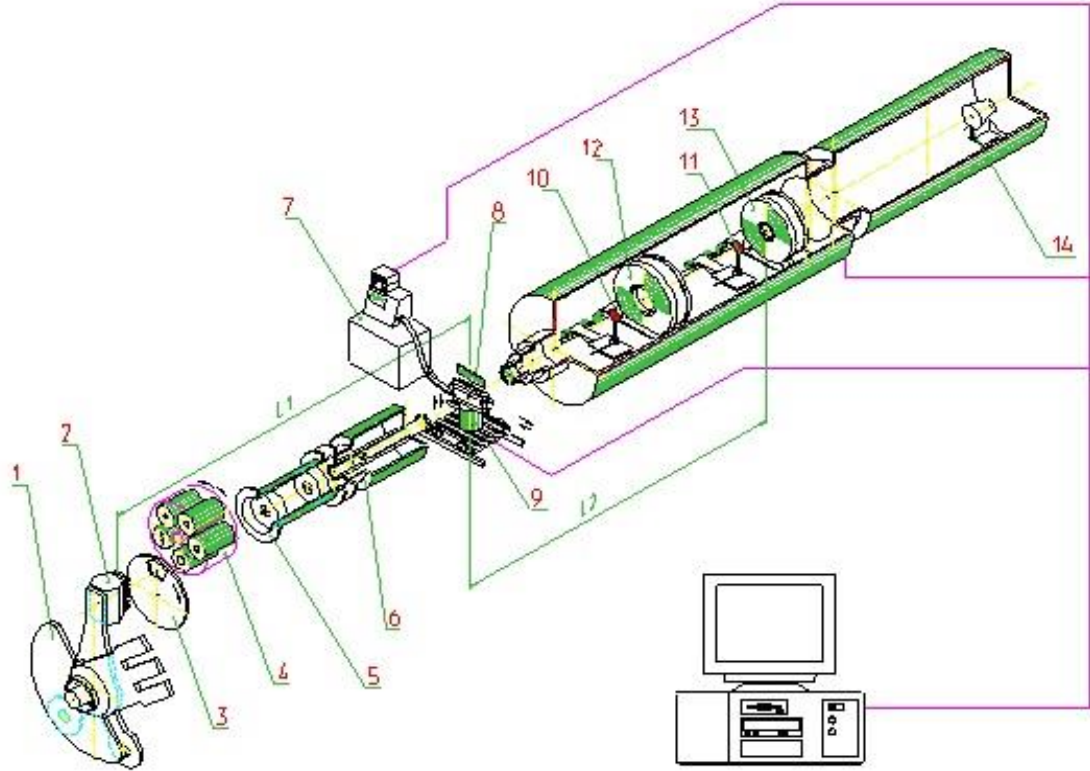


**Şəkil 2.3.1. İBR–2M reaktorunun neytron kanalları və əsas tədqiqat spektrometrləri**

Reaktorda nüvə reaksiyasına start vermək üçün spontan parçalanma xüsusiyyətinə malik  $^{252}\text{Cf}$  izotopu istifadə edilir. Neytronlar parçalanma reaksiyaları zamanı alınır və hər parçalanma zaman 4 neytron əldə edilir. Təqribən 1gram  $^{252}\text{Cf}$  izotopunun parçalanması zamanı  $2.3 \times 10^{12} \frac{n}{\text{sm}^2 \cdot \text{san}}$  neytron seli formalaşır. Bu zaman neytronların enerjisi təxminən 1-3 MeV arasında dəyişir. Neytronlar enerjilərinə görə aşağıdakı kimi təsnifatlaşdırılır:

- Soyuq neytronlar  $E < 0.003 \text{ eV}$
- Termal neytronlar  $E \approx 0.003 - 0.4 \text{ eV}$
- Yavaş (epitermal) neytronlar  $E \approx 0.4 - 100 \text{ eV}$
- Orta neytronlar  $E \approx 100 \text{ eV} - 200 \text{ keV}$
- Sürətli neytronlar  $E \approx 200 \text{ keV} - 10 \text{ MeV}$
- Yüksək enerjili (relyativistik) neytronlar  $E > 10 \text{ MeV}$

Bu reaktor digər tədqiqat reaktorlarından fərqli olaraq daha az yanacaq tələb edir. Reaktorun təxminən 15-20 il ərzində işləməsi üçün 20 l – ə qədər radiaktiv yanacaq tamamilə kifayət edir.



**Şəkil 2.3.2. YuMO spektrometrinin əsas texniki hissələrinin sxematik təsviri:**

**1 – reflektor; 2 – reaktorun su ilə yavaşıcısı zonası; 3 – bölücü (chopper); 4 – birinci kollimator (istişamətləndirici); 5 – vakuüm trubası; 6 – ikinci kollimator; 7 – termostat; 8 – 25 yeri olan kadmium (Cd) materialdan hazırlanmış xüsusi nümunə saxlayıcısı; 9 – nümunə stolu termoboks ilə; 10 – 11 Vn standart; 12,13 – dairəvi  $^3\text{He}$  detektorları; 14 – birbaşa düşən neytronları qeydə alan  $^6\text{Li}$  detektoru (direct beam detector).**

Kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi koherent, elastiki səpilmədir və 1 – 100 nm miqyasda materialın strukturu, hissəciyin, aqreqatın həndəsi parametrlərini, eləcə də aqreqasiya dərəcəsini, aqreqatlar (klasterlər) arasındakı məsafəni, polidisperslik dərəcəsini müəyyən etməyə imkan verən eksperimental nüvə-fiziki metoddur. Kiçik-bucaqlı

neytron səpilməsi uçuş müddəti (time-of-flight (TOF)) prinsipinə əsasən həyata keçirilmişdir [122, s. 91-103.].

Dissertasiya işində təqdim olunan YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> polimer kompozitlərin nano-struktur analizi və dispers nanohissəciklərin polimer matrisada paylanması kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS) metodu ilə reaktorunun 4 – cü kanalında yerləşən **YuMO** spektrometrinin [81, s. 16] köməyi ilə tədqiq edilmişdir (Şəkil 2.3.2). Spektrometrin əsas texniki parametrlərinin qiymətləri aşağıdakı cədvəldə təqdim edilmişdir (Cədvəl 2.3.1).

**Cədvəl 2.3.1.**

**Kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (YuMO) spektrometrinin əsas texniki xarakteristikaları**

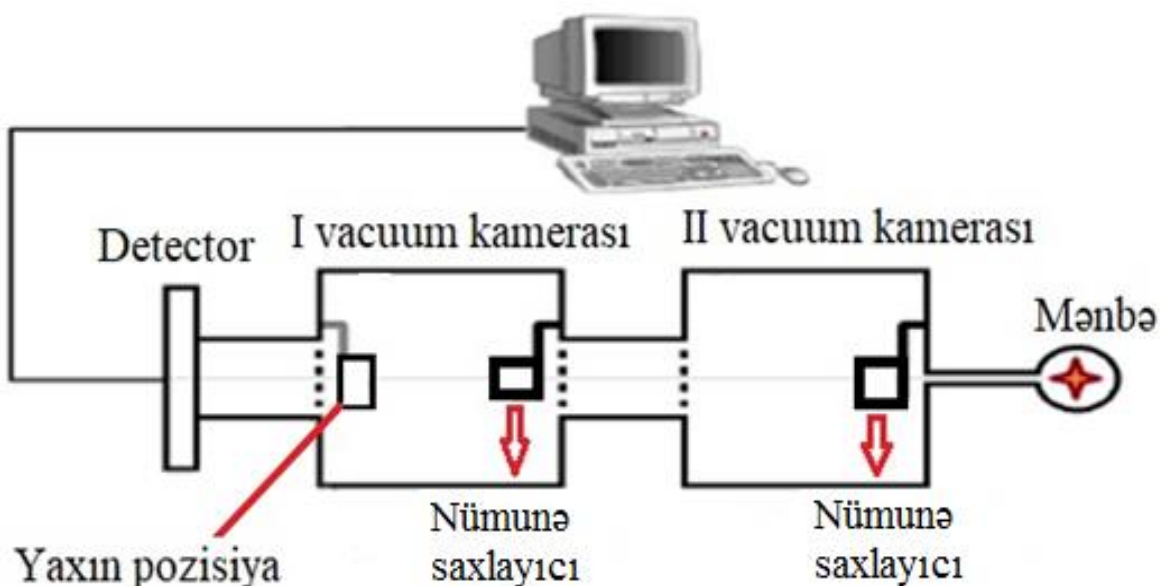
| Əsas Parametrlər   | Qiymətləri  |
|--|---|
| Ölçmə zamanı istifadə olunan neytron seli ( <i>Termal neytronlar</i> ) | $10^7 \div 4 \times 10^7 \frac{n}{\text{san} \times \text{sm}^2}$ |
| İstifadə olunan dalğa uzunluğu   | $0.7 \div 7 \text{ \AA}$  |
| Q – diapazonu ( <i>İkili detektor</i> )                                | $6 \cdot 10^{-3} \div 0.5 \text{ \AA}^{-1}$                       |
| Tədqiq olunan ölçü diapazonu   | $10 \div 1000 \text{ \AA}$  |
| Neytron selinin nümunə üzərinə düşmə sahəsi                            | $8 \div 22 \text{ mm}^2$  |
| Detektorlar: <i>New (II) və Old (I)</i>                                | <i>He<sup>3</sup></i> , 8 bir-birindən asılı olmayan halqalar     |
| Kalibrləmə standartı   | Vanadium – <i>Vn</i>  |
| Detektor (Birbaşa düşən neytronlar üçün)                               | <i>Li<sup>6</sup></i> - konvertor                                 |
| Q – ayırdetmə  | $5 \div 20\%$   |
| Temperatur aralığı (Lauda üçün)  | $- 50 \div +200 \text{ }^\circ\text{C}$                           |
| Nümunəsaxlayıcıda yerlərinin maksimal sayı                             | 25  |
| Fon səviyyəsi  | $0.005 \text{ cm}^{-1}$   |
| Tezliyi  | 5 Hz  |

Eksperiment zamanı səpilmə bucağı  $Q = 0.006 \div 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  diapazonunda olmuşdur. Ölçmə zamanı nümunədən birinci detektora ( $He^3$ ) qədər olan məsafə 4.5 m və ikinci detektora ( $He^3$ ) qədər olan məsafə isə 12.97 m olmuşdur. Nümunədən transmissiya olunan neytron selinin radiusu 14 mm – dir. Neytron səpilmə intensivliyinin vahidi  $cm^{-1}$  qəbul edilmişdir. Təcrübələr zamanı neytron səpilməsi həm otaq temperaturunda, həm də fərqli (80 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) temperaturlarda hər nümunə üçün 30 dəq müddətində həyata keçirilmişdir. Temperatur **Lauda RK 8 CP control** qurğusunun köməyi ilə tənzimlənmişdir [80, s. 3-5], [150, s. 4-6], [151, s. 2].

Eksperiment zamanı alınan data məlumatların ilkin emalı **SAS** (*Small-angle scattering*) proqramının köməyi ilə həyata keçirilir. Kiçik-bucaqlı neytron səpilmə spektrləri **Fitter**, **ATSAS** (*Gnom, Dammif, Massha, Primus*) və **SAS View** proqramlarının köməyi ilə analiz edilmişdir [41, s. 9-12], [77, s. 529-530].

#### **2.4. Rentgen şüalarının kiçik-bucaqlı səpilməsi (SAXS). RİGAKU spektrometri**

İlkin və ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış yüksək sıxlıqlı polietilen əsaslı  $YSPE/\%ZrO_2$  və  $YSPE/\%SiO_2$  polimer nanokompozit təbəqələrin nano-strukturu eyni zamanda Rentgen şüalarının kiçik-bucaqlı səpilməsi metodu (SAXS) ilə də öyrənilmişdir. Qeyd edək ki, təcrübələr Moskva Fiziki-Texniki İnstitutunda (MFTİ, Dolqoprudni) və Çexiya Respublikasının Makromolekullar Kimyası İnstitutunda (İMC) fərqli iki spektrometrdə aparılmışdır. Rentgen şüaları mənbəyi kimi mis (Cu) anod istifadə edilmişdir. Onun dalğa uzunluğu  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ -dir. Mənbədən gələn şüalar kolimatordan keçməklə vakuum kamerasında yerləşən nümunənin üzərinə düşür. Nümunədən səpilən fotonlar vakuum kamerasında yerləşdirilən həssas detektorlar (position-sensitive) tərəfindən qeydə alınır. Qeyd edək ki, ölçmə kamerasında iki dedektor yerləşir. Birinci detektor (yəni nümunəyə daha yaxın olan) böyük bucaqlı səpilməni qeydə alır (WAXS), ikinci detektor isə kiçik bucaqlı səpilməni (SAXS) qeydə alır (şəkil 2.4.1).

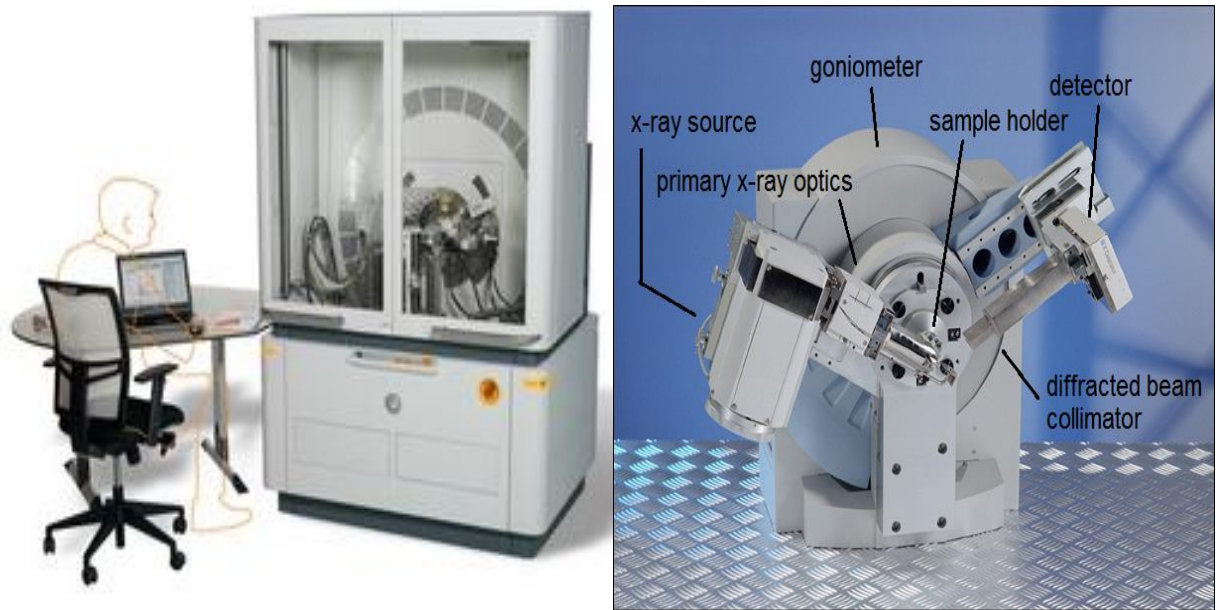


**Şəkil 2.4.1. SAXS spektrometrinin iş prinsipinin sxematik təsviri**

Səpilmə vektorununa görə kalibrəmə gümüş bixonat ( $AgC_{22}H_{43}O_2$ ) istifadə edilməklə aparılır. Əvvəlcə nümunələr xüsusi standart küvetlərə (sample holder) yerləşdirilərək ikinci kameraya yerləşdirilir və kiçik bucaqlardan səpilmə dedektorla qeydə alınır. Sonra analogi proses birinci kamerada təkrarlanmaqla böyük-bucaqlardan səpilmə qeydə alınır. Aldığımız data informasiyalar **Saxsgui v2.15** (A Graphical User Interface for Visualizing, Transforming and Reducing SAXS) xüsusi paket proqramının köməyi ilə emal edilmişdir. Sonra birinci kamerada və ikinci kamerada alınan data məlumatlar birləşdirilərək səpilmə intensivliyinin loqarifmik qiymətinin səpilmə bucaqlarının loqarifmik qiymətindən asılılığı kimi SAXS qrafiklərini qurulmuşdur. Mikrofokuslanmış Rentgen şüaları mənbəyi kimi Osmic MicroMax 002 generatoru istifadə edilmişdir. Generator 45 kV gərginlik və 0.66 mA cərəyan şiddəti (30W) rejimində işçi vəziyyətində olmuşdur. Ölçmələr əsasən  $0.006 < Q < 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  intervalında aparılmışdır. və  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$  bərabərliyinə əsasən təyin edilmişdir. Burada rentgen şüalarının  $\lambda$  – dalğa uzunluğu,  $\theta$  – səpilmə bucağıdır [58, s. 9-11], [34, s. 4], [148, s. 221; s. 224].

## 2.5. Polimer nanokompozitlərin Rentgen difraksiya (RDA) analizi

Yüksək sıxlıqlı polietilen əsaslı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin kristal struktur quruluşunun öyrənilməsi Rentgen difraksiyası metodu ilə də araşdırılmışdır. Ölçmələr Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunun Frank adına Neytron Fizikası Laboratoriyasının nəzdində olan PANalytical EMPYREAN X-ray difraktometrinin vasitəsilə həyata keçirilmişdir (şəkil 2.5.1.).



**Şəkil 2.5.1. PANalytical EMPYREAN markalı Rentgen difraktometri**

Qeyd edək ki, difraktometrə Rentgen şüaları mənbəyi kimi  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$  dalğa uzunluğuna malik Co-  $K\alpha$  anod borudan istifadə edilmişdir. Şüalar Ni filtirdən ötürülməklə detektorda qeydə alınmışdır. Ölçmələr otaq temperaturunda (25 °C) həyata keçirilmişdir. Eksperiment zamanı cihazın 40 kV gərginlik və 30 mA cərəyan şiddəti olan iş rejimi seçilmişdir. Ölçmə zamanı spektr [ $2\theta$ ] 0.013° dərəcə addım ölçüsü ilə 5° [ $2\theta$ ] ilə 95° [ $2\theta$ ] aralığında çəkilmişdir.

## 2.6. Raman və Furiye İnfraqırmızı Spektroskopiyası (FT-İR)

Dissertasiya işində tədqiq olunan YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrin strukturuna ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın təsiri Raman və Furiye İnfraqırmızı spektroskopiyası (FT-İR) köməyi ilə tədqiq olunmuşdur. Nanokompozit təbəqələrin Raman spektrləri **LabRAM HR Evolution HORİBA** markalı spektrometrin köməyi ilə otaq temperaturunda çəkilməmişdir. Raman spektrləri tədqiq olunan nümunənin güclü monoxromatik lazerlə şüalandırılması ilə əldə edilir. Hal – hazırda güclü monoxromatik işıq mənbələri kimi yüksək intensivlikli qaz və ya bərk lazer mənbələri istifadə edilir. Işıqlandırma müddətində səpilən işığın spektri spektrofotometrle adətən 90° bucaq altında səpilmə ilə ölçülür. YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin Raman spektrləri otaq temperaturunda, 3500 – 50 cm<sup>-1</sup> aralığında çəkilməmişdir. Ölçmə zamanı  $\lambda=632.8$  nm dalğa uzunluqlu *He* – *Ne* ion tipli qırmızı lazer istifadə edilmişdir. Raman spektrləri **Lab Spec6** – proqramının köməyi ilə analiz edilmişdir.



**Şəkil 2.6.1. LabRAM HR Evolution HORİBA markalı Raman spektrometrinin vizual görünüşü (Dubna, BNTİ, Frank adına Neytron Fizikası Laboratoriyası)**

Cədvəl 2.6.1 – də Raman spektroskopiyasında istifadə olunan lazerlərin növləri və onların dalğa uzunluqları verilmişdir.

**Cədvəl 2.6.1.**

**Raman spektroskopiyasında istifadə olunan lazerlərin növləri və onların dalğa uzunluqları**

| Lazerlərin növləri                 | Dalğa uzunluğu $\lambda$ , <i>nm</i> |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| Arqon ion tipli, Ar <sup>+</sup>   | 488 və ya 514.5                      |
| Kripton ion tipli, Kr <sup>+</sup> | 530.9 və ya 647.1                    |
| <b>Helium – Neon tipli</b>         | <b>632.8</b>                         |
| Diod tipli lazerlər                | 782 və ya 830                        |
| Neodium Nd – YAG tipli             | 1064                                 |

**Furye İnfraqırmızı spektroskopiyası (FT-İR)** – Polimer nanokompozit təbəqələrin molekulyar struktruna ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın təsirinin tədqiqi infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə də aparılmışdır. Kompozit təbəqələrin FTİR spektrləri həm şüalanmış həm də, ilkin (şüalanmamış) halda çəkilmişdir. Spektrlər **Nicolet 6700 (Thermo Scientific) FTIR** spectrophotometri vasitəsi ilə əldə edilmişdir. Nümunələrin spektrləri otaq temperaturunda, 4000 – 200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çəkilmişdir. Ölçmə rejimi olaraq ATR modu istifadə edilmişdir. Alınan spektrlər **OMNIC 9.2 software** proqramının köməyi ilə analiz edilmişdir.

**2.7. Diferensial skanedici kalorimetriya (DSC)**

İlkin və ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış yüksək sıxlıqlı polietilen əsaslı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrin istilik xassələri, diferensial skanedici kalorimetriya metodu ilə tədqiq edilmişdir. Eksperimental ölçmələr Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunun Frank adına Neytron Fizikası Laboratoriyasında NETZSCH firmasına məxsus DSC 204 F1 kalorimetri vasitəsilə həyata keçirilmişdir.



|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Temperatur intervalı           | -180 °C ÷ 700 °C   |
| Qızma sürəti intervalı         | 0.001 ÷ 200 K/dəq  |
| Soyuma müddəti                 | 12 dəq (1100 °C – dən 100 °C - ə)  |
| Maksimum kütlə                 | 2000 mg  |
| Ayırdetmə (Resolution digital) | 0.01 μW (μ - sensor)   |
| Nümunə üçün tavanın həcmi      | 6 mm; 25/40 μl   |
| Həssaslıq (Sensitivity)        | τ – sensor 3.2 μV/mW   |
| Entalpiya dəqiqliyi            | <1%  |
| Soyutma üsulları               | Kompres edilmiş hava: RT - 700 °C<br>Soyuq hava generatoru: 0°C - 700 °C<br>Daxili soyuducu: -85°C - 600 °C<br>Maye və qaz azot: -180°C – 700 °C |
| Qaz mühiti                     | İnert, oksigen, statik, dinamik  |
| Qaz                            | Azot (N <sub>2</sub> ), arqon (Ar), helium (He) və.s   |

**Şəkil 2.7.1. DSC 204 F1 (NETZSCH GmbH, Germany) kalorimetri və onun əsas texniki parametrləri**

Qeyd edək ki, DSC 204 F1 kalorimetrinin ölçmə diapazonu -180 °C ÷ 700 °C temperatur aralığındadır. Cihazın qızma və soyuma sürəti geniş 0.001 K/dəq ÷ 200 K/dəq intervalında olduğu üçün, bizə müxtəlif sürətlərdə ölçmə imkanı verir.

Kalorimetr xüsusi standart nümunələrlə (*Hg, In, Sn, Bi, Al, Zn, Au*) temperatura və həssaslığa görə kalibrlənmişdir. Sonra nümunələr aluminium (*Al 6 mm*) materialdan ibarət tavaya yerləşdirilir. Daha sonra analitik elektron tərəzi vasitəsilə təmiz nümunənin kütləsi müəyyən edilir. Xüsusi tavalarda yerləşdirilmiş nümunələr soyuq germetik presləmə aləti ilə preslənir. İçinə nümunə yerləşdirilmiş tigel cihazın ölçmə kamerasına yerləşdirilir. Daha sonra ölçmə rejimi seçilməklə eksperimentə start verilir. Qızdırılma seqmenti əsasən  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \div 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatur intervalında, soyudulma seqmenti isə  $160\text{ }^{\circ}\text{C} \div 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında aparılmışdır. Qızdırılma və soyudulma termoqramları iki dəfə təkrar aparılmışdır. Ölçmə zamanı qızdırılma və soyudulma sürəti  $10\text{ K/dəq}$  seçilmişdir. Soyudulma seqmentini ölçərkən maye azot ( $N_2$ ) avtomatik rejim seçilməklə istifadə edilmişdir. Eksperiment zamanı cihazın işçi kamerasında inert qaz kimi arqon (*Ar*) istifadə edilmişdir. Ölçmə prosesində inert qazın sürəti  $40 - 70\text{ ml/dəq}$  götürülmüşdür.

## 2.8. Termoqravimetrik analiz (TGA)

İlkin və ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış yüksək sıxlıqlı polietilen əsaslı  $YSPE/\%ZrO_2$  və  $YSPE/\%SiO_2$  polimer nanokompozit təbəqələrin termoqravimetrik analizləri NETZSCH firmasının TGA 209 F1 Libra termoqravimetrinin köməyi ilə aparılmışdır (şəkil 2.8.1). Qeyd edək ki, TG 209 F1 Libra termoqravimetrinin ölçmə diapazonu kifayət qədər geniş  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \div 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatur aralığındadır. Gravimetrin ölçmə prosesində qızma sürəti kifayət qədər geniş  $0.001\text{ K/dəq} \div 200\text{ K/dəq}$  intervalındadır. Ölçmə prosesində dinamik rejimdə nümunə yerləşən kameraya adətən inert qaz kimi arqon (*Ar*) və ya azot ( $N_2$ ) verilir. Arqon (*Ar*) yüksək temperaturlarda ölçmələr üçün məsləhət olunur. İnert qazın ölçmə zamanı sürəti  $10 - 20\text{ ml/dəq}$  götürülmüşdür. Termoqravimetr kalsium oksalt monohidrat ( $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ) standartı ilə kütləyə görə kalibrlənmişdir.



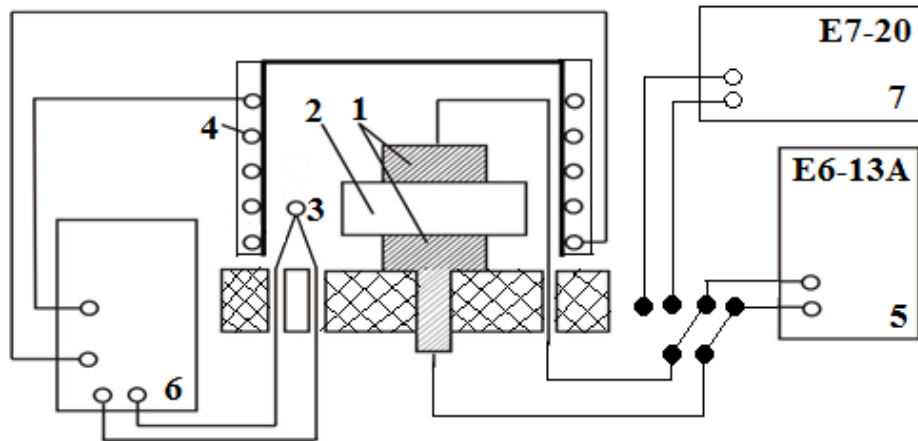
|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Temperatur intervalı        | 30 ÷ 1000 °C   |
| Qızdırılma sürəti intervalı | 0.001 ÷ 200 K/dəq                                    |
| Soyudulma müddəti           | 12 dəq (1100 °C – dən 100 °C - ə)                    |
| Maksimum kütlə              | 2000 mg  |
| Ayırdetmə (Resolution)      | 0.1 µg   |
| Nümunə üçün tavanın həcmi   | 350 µl - ə qədər                                     |
| Atmosfer mühit              | İnert, oksigen, statik, dinamik                      |
| Vakuum                      | 10 <sup>-2</sup> mbar (1 Pa)                         |
| Qaz                         | Azot (N <sub>2</sub> ), arqon (Ar), helium (He) və.s |

**Şəkil 2.8.1. TG 209 F1 Libra (NETZSCH GmbH, Germany) termoqravimetri və onun əsas texniki parametrləri**

Nümunələr 6.8 mm diametrlı və 85 µl həcmə malik aluminium oksid (99.7 maksimum. 1700 °C) tavalara (crucibles) yerləşdirilmişdir. Əvvəlcə boş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materialdan hazırlanmış tava cihazın ölçmə kamerasına yerləşdirilir və avtomatik rejimdə kütlə sıfırlanır. Sonra nümunə tavaya yerləşdirilərək birlikdə cihazın ölçmə kamerasına daxil edilir, bu zaman avtomatik olaraq nümunənin təmiz kütləsi rəqəmsal ekranda görünür və yaddaşa verilir. Ölçmələr 30 °C ÷ 1000 °C aralığında aparılmışdır. Ölçmə zamanı qızdırılma sürəti 10 K/dəq götürülmüşdür. İnert qaz kimi argon (Ar) istifadə edilmişdir və qazın axma sürəti 30 ml/dəq olmuşdur.

## 2.9. Dielektrik spektroskopiya (DS) metodu

Dielektrik spektroskopiya materialın yük keçirmə mexanizmi, relaksasiya prosesləri və dielektrik xassələri haqqında ətraflı məlumat əldə etmək üçün istifadə olunan metodlardan biridir. Dielektrik spektroskopiya (impedans spektroskopiya) materialların dielektrik xarakteristikalarının tezlikdən, temperaturdan və zamandan asılı olan funksiyası kimi təyin etməyə imkan verən experimental metoddur. Bu metod materialların dielektrik parametrləri  $10^{-6} \div 10^{12} \text{ Hz}$  geniş tezlik intervalında tədqiq etməyə imkan yaradır. Eyni zamanda materialların elektrik dipol momentlərinin elektrik sahəsi ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan keçiricilik ( $\sigma$ ), elektrik tutumu ( $C$ ), dielektrik itki bucağının tangensi ( $tg\delta$ ), induktivlik ( $L$ ), materialın keyfiyyət əmsalı ( $Q$ ) və.s kimi xarakteristik parametrlərini ölçməklə dielektrik materiallardakı polyarizasiya, elektrik keçiriciliyi, dielektrik relaksasiya prosesləri və faza keçidləri haqqında məlumatların əldə edilməsinə nail olunur. Aşağıdakı sxemdə tədqiq olunacaq nümunə (2), alüminium (Al) materialdan hazırlanmış elektrodların (1) arasına yerləşdirilir və ölçmə yuvasının ekranlayıcı qapağına yığılmış qızdırıcısının (4) köməyi ilə qızdırılır.



**Şəkil 2.9.1. Elektrofiziki parametrlərin ölçülməsi üçün istifadə olunan qurğunun blok sxemi: 1– elektrodlar, 2 – nümunə, 3 – termocüt, 4 – qızdırıcı, 5 – E6 –13A teraohmmetri, 6 – cərəyan mənbəyi və temperatur göstəricisi, 7 – E7-20 immitans ölçən.**

Nümunələrin temperaturuna nəzarət xromel-kopel əsasında hazırlanmış termocüt (3) vasitəsi ilə aparılmışdır. Qızma rejiminə nəzarət cərəyan mənbəyi və temperatur qeydedicisinin (göstəricisinin) (6) köməyi ilə həyata keçirilir.

Dəyişən elektrik sahəsində elektrofiziki parametrlərin ( $\varepsilon$ ,  $tg\delta$ ) ölçülməsi tezliyin  $25 - 10^6 \text{ Hz}$  diapazonunda işləyə bilən **E7-20** markalı cihaz ilə aparılmışdır (şəkil 2.9.2). Bu cihaz elektrik tutumu ( $C$ ), dielektrik itki bucağının tangensi ( $tg\delta$ ), kompleks müqavimət ( $Z$ ) və aktiv müqavimət ( $R$ ) kimi dielektrik parametrlərinin eyni zamanda ölçülməsinə imkan verir.



**Şəkil 2.9.2. Dielektrik parametrlərinin tədqiqi üçün istidadə olunan E7 – 20 markalı immittans ölçən**

Eksperiment zamanı ölçmə nəticələrinin xətası  $\sim 5\%$  həddini aşmamışdır. Ölçmələr “sandvic ” tipli nümunələr əsasında aparılmışdır. Kompozit təbəqələrin dielektrik nüfuzluğu ( $\varepsilon$ ) müstəvi kondensatorun elektrik tutumu düsturundan müəyyən edilərək hesablanmışdır:

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (2.9.1)$$

Burada  $\varepsilon_0$  – dielektrik sabiti,  $d$  – nümunənin qalınlığı,  $S$  – isə elektrodların sahəsidir.

Sabit elektrik sahəsində nümunələrin həcmi ( $R_v$ ) və səthi müqaviməti ( $R_s$ ) E6-13A markalı teraometrin köməyi ilə ölçülmüşdür. Nümunələrin həndəsi ölçülərini nəzərə almaqla xüsusi həcmi ( $\rho_v$ ) və səthi ( $\rho_s$ ) müqavimətin qiyməti

$$\rho = \frac{R \cdot S}{h} \quad (2.9.2)$$

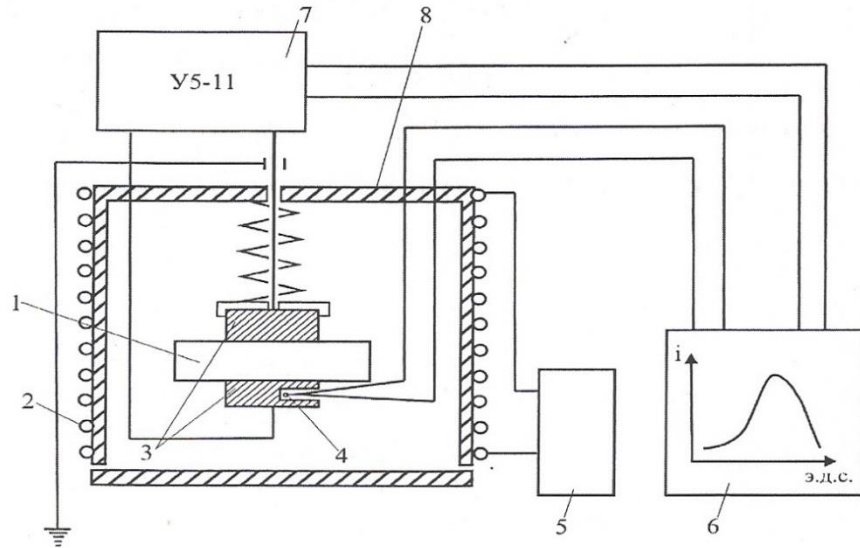
ifadəsi ilə hesablanmışdır. Burada  $R$ , ( $Om$ ) – nümunənin müqaviməti,  $h$  ( $\mu m$ ) – nümunənin qalınlığı,  $S$  ( $mm^2$ ) – potensial altında olan elektrodun sahəsidir. Nanokompozit təbəqələrin dielektrik xarakteristikalarının temperatur asılılıqları  $\varepsilon(T)$ ,  $tg\delta(T)$ ,  $\rho(T)$ , 298 – 473K temperatur intervalında, temperaturun  $\beta = 2.5$  °C sürəti ilə xətti artma rejimində ölçülmüşdür.

## 2.10. Termostimulə edilmiş depolyarizasiya cərəyanları (TSDC) metodu

Termoaktivləşmə spektroskopiyası metodları dielektriklərin yük halının tədqiqində geniş istifadə edilir. Bu metodların əsasında temperaturun dəyişməsi ilə dielektrikin yük halının qeyri-taraz haldan yeni termodinamik taraz hala keçməsi durur. Bu metodun mahiyyətini tədqiq olunan obyektin əvvəlcə elektrik sahəsində başqa təsirlərlə (qızma, işıqlanma, görünən və ya ultrabənövşəyi şüalar, ionlaşdırıcı şüalanma və s.) birgə polyarizasiya prosesi təşkil edir. Polyarlaşmadan sonra tədqiqat obyektini elektrik sahəsi təsiri altında otaq temperaturuna qədər soyudulur və bu zaman yükdaşıyıcıların müəyyən səviyyələrdə lokallaşması baş verir. Bu şəkildə polyarizasiya olunmuş dielektrik elektrometrik voltmetrin iştirakı ilə qısa qapanmış rejimdə, müəyyən xətti qanunla dəyişən sürətlə yenidən qızdırılır. Temperaturun artması ilə termoaktivləşmə cərəyanının spektrində yükdaşıyıcıların lokallaşdığı mərkəzlərin aktivləşmə enerjisindən və istiqamətlənmiş dipolların depolyarizasiyasından asılı olaraq müvafiq temperaturlarda maksimumlar müşahidə olunur.

Şəkil 2.10.1-də dielektriklərdə TSD cərəyanları spektrini tədqiq etmək üçün qurğunun sxemi göstərilmişdir. Nümunə (1) iki elektrod (3) arasında yerləşdirilir, aşağı elektroda temperatura nəzarət etmək üçün termocüt (4) quraşdırılıb. Bütün bu sistem

xarici səthinə qızdırıcı sarğı (2) yığılmış ekran rolunu oynayan metal qapağın (8) altında yerləşdirilir. Qızdırılma gərginlik mənbəi (5) vasitəsi ilə aparılır. Termodepolyarizasiya cərəyanı üst elektroddan (4) ikiqat ekranlaşdırılmış kəbellə elektrometrik U5-11 markalı gücləndiricinin (7) girişinə daxil olur və güclənmiş siqnal ikikoordinatlı potensiometrin (6) “Y” girişinə verilir. Digər, “X” girişinə termocüt vasitəsi ilə temperaturun dəyişməsi verilir. Bütün eksperimental əyridən tam istifadə edilən üsullar daha böyük əmək tutumlu olmasına baxmayaraq daha dəqiq nəticə əldə etməyə imkan verir. TSD spektrlərinə görə yuxarıda göstərilən parametrləri təyin etmək üçün əsasən “Buççi”və “başlanğıc meyl” üsullarından istifadə olunur.



**Şəkil 2.10.1. Nanokompozit təbəqələrin TSD cərəyanları spektrini tədqiq etmək üçün qurğunun blok-sxemi: 1-nümunə, 2-qızdırıcı, 3-elektrodlar, 4-termocüt, 5-gərginlik mənbəi, 6- ikikoordinatlı potensiometr, 7- elektrometrik gücləndirici, 8-sobanın ekranlaşdırıcı qapağı**

**Buççi metodu** Bu metod  $\ln \tau \sim 1/kT$  koordinatlarında relaksasiya müddətinin temperatur asılılığının xətti qanunauyğunluqla dəyişməsinə əsaslanıb və onun meyl bucağına görə aktivləşmə enerjisini, ordinat oxu ilə kəsişməsi isə relaksasiya zamanının ifadəsində eksponentin əmsalını yəni tezlik faktorunu təyin etmək imkanı

verir (şək. 2.10.2). Bilirik ki, dipol polyarizasiyası halında cərəyan aşağıdakı kimi müəyyən olunur:

$$j = \frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(t)} \quad (2.10.1)$$

İfadənin qarşısında mənfi işarəsi polyarizasiya cərəyanı ilə depolyarizasiya cərəyanlarının istiqamətə görə əks tərəflərə yönəldiyindən xəbər verir. TSD cərəyanı spektri ilə relaksasiya müddətinin temperatur asılılığı arasında aşağıdakı münasibət mövcuddur.

$$\tau(T) = \frac{1}{j(T)} \int_T^\infty \frac{j(T')}{\beta} dT' \quad (2.10.2)$$

Beləliklə  $\tau(T) = \frac{1}{\omega} \exp \frac{W}{kT}$ , olduğunu nəzərə alsaq aşağıdakı ifadəni alırıq:

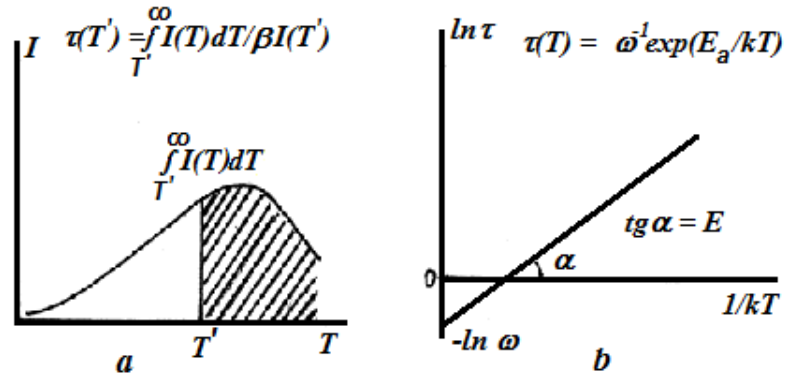
$$\ln \tau(T) = \ln \left[ \frac{1}{j(T)} \int_T^\infty \frac{j(T')}{\beta} dT' \right] = \frac{E}{kT} - \ln \omega \quad (2.10.3)$$

Buççi metodu həcmi yüklərin polyarizasiyası nəticəsində yaranan TSD spektrlərinə şamil olunur [131].

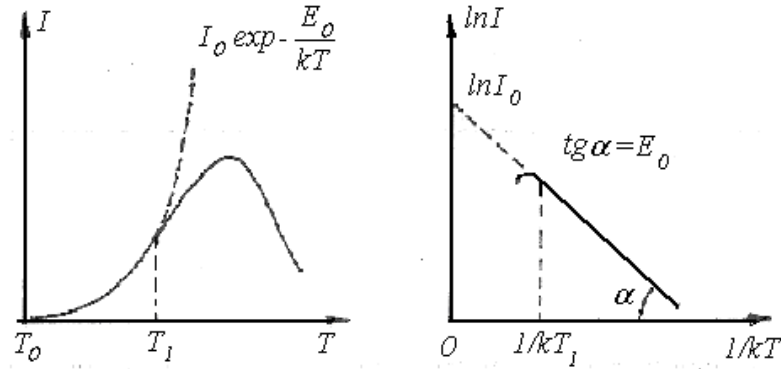
**”Başlanğıc meyl” üsulu** Kifayət qədər aşağı temperaturalarda ( $T \ll T_{\max}$ ), yəni spektrin başlanğıcında, TSD cərəyanları spektri relaksasiya prosesinin kinetikasının xarakterindən asılı olmayaraq aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$j(T) = j_0 e^{-E/kT} \quad (2.10.4)$$

Bu isə o deməkdir ki, TSD əyrisinin başlanğıc hissəsi  $\ln j \sim 1/kT$  Arrenius koordinatlarında düz xətt verir. Bu düz xəttin mailliyi aktivləşmə enerjisini hesablamağa imkan verir, onun ordinat oxu ilə kəsişməsi isə elektroaktiv yüklərin effektiv tezlik faktorunu təyin etməyə imkan verir (şək. 2.10.3). Adətən aktivləşmə enerjisini Qarlik-Qibson metodu ilə hesablayırlar, buna “başlanğıc meyl” metodu da deyilir. Nümunənin başlanğıc qızdırılma sahəsində, yəni  $T$  və  $T_0$  temperaturları bir birindən az fərqlənirlər.  $\ln |I(T)| = \ln(P_0 \omega_0 S) - \frac{E_\alpha}{kT}$  ifadəsi ilə xarakterizə olunan  $\ln I(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  xətti asılılığı qurulur. Düz xəttin meyl bucağının tangensinə  $tga = \frac{E_\alpha}{k}$  əsasən aktivləşmə enerjisi hesablanır.



**Şəkil 2.10.2. “Bucci” metodu ilə (relaksasiya müddətinin temperatur asılılığı) aktiv tələlərin parametrlərinin təyin olunması: a -  $\tau(T)$  tapılması; b -  $\ln \tau \sim f(1/\kappa T)$  asılılığından  $E_a$  və  $\omega$  parametrlərinin təyini**



**Şəkil 2.10.3. Elektroaktiv tələlərin parametrlərini təyin etmək üçün “başlanğıc meyl” metodu ( $T_0 \div T_1$  temperaturun başlanğıc meyl oblastıdır)**

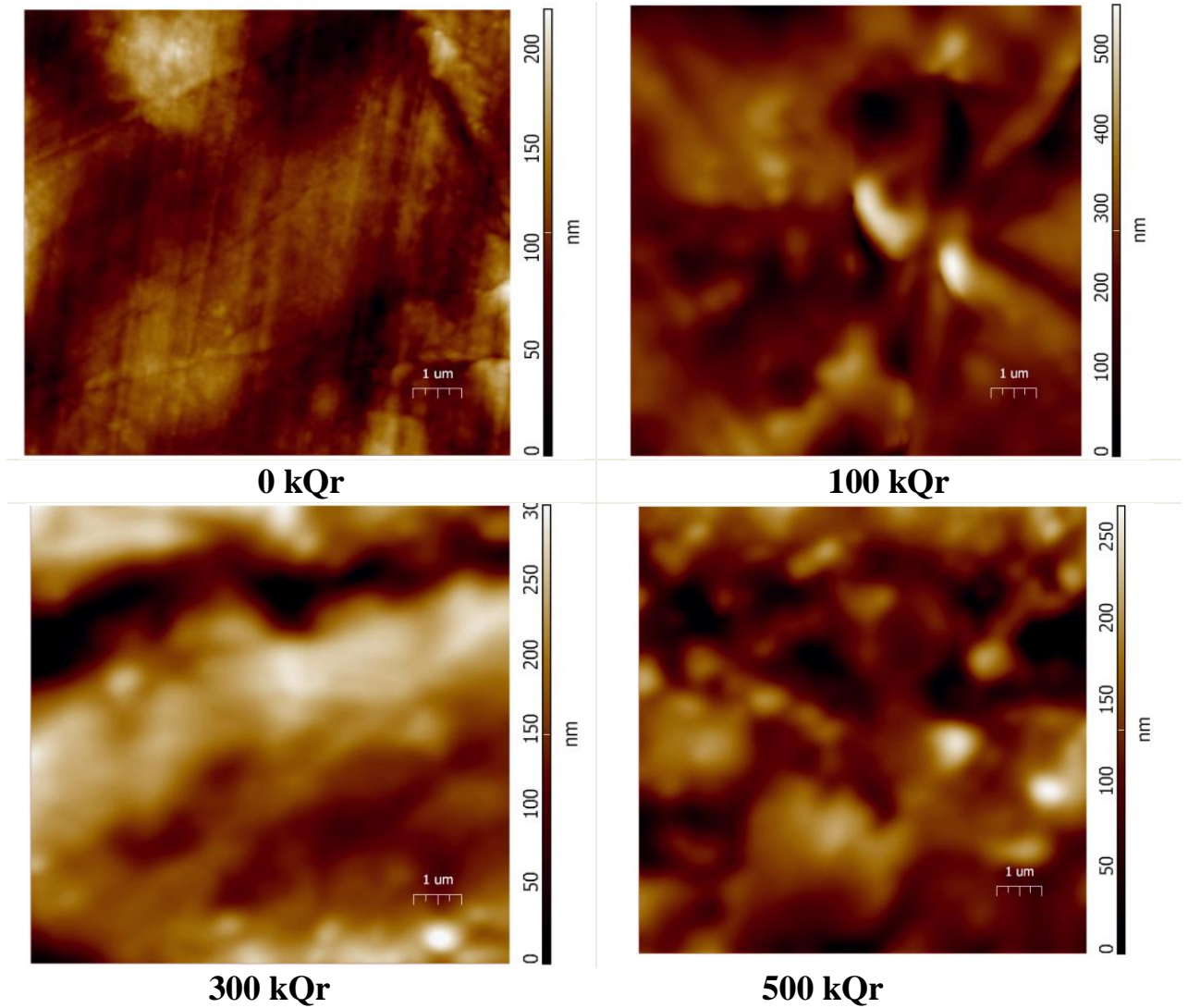
Termoaktivləşmə cərəyanı spektrlərinə görə, dipolların, elektron və ya ion tipli yükdaşıyıcıları tutma mərkəzlərinin energetik və konsentrasiya parametrlərini (aktivləşmə enerjisi  $E_a$ , tezlik faktoru  $\omega$  və yükdaşıyıcıların konsentrasiyası  $n$ ), təyin etmək olar. TSD cərəyanlarının analizi bu parametrlərin təyininin ən sadə yoludur. Belə ki bu parametrləri TSD cərəyanı maksimumuna uyğun temperatura görə, TSD spektrinin başlanğıc meylinə görə qızma sürətinin variyasiyası nəticəsində alınan TSD spektrlərinə görə, TSD cərəyanları spektrinin xarakterik nöqtələrinə görə və s. təyin etmək olar. Lakin, parametrlərin hesablanma üsullarının hamısında təcrübi əyrilərin ancaq ayrı-ayrı nöqtələrindən istifadə olunur.

### III FƏSİL. $\gamma$ – RADİASİYANIN POLİMER/METAL OKSİD NANOKOMPOZİTLƏRİNİN STRUKTUR MORFOLOGİYASINA VƏ TERMOFİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

#### 3.1. YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin səth strukturu və morfologiyasına $\gamma$ – radiasiyanın təsirinin atom qüvvət mikroskopu (AGM) ilə tədqiqi

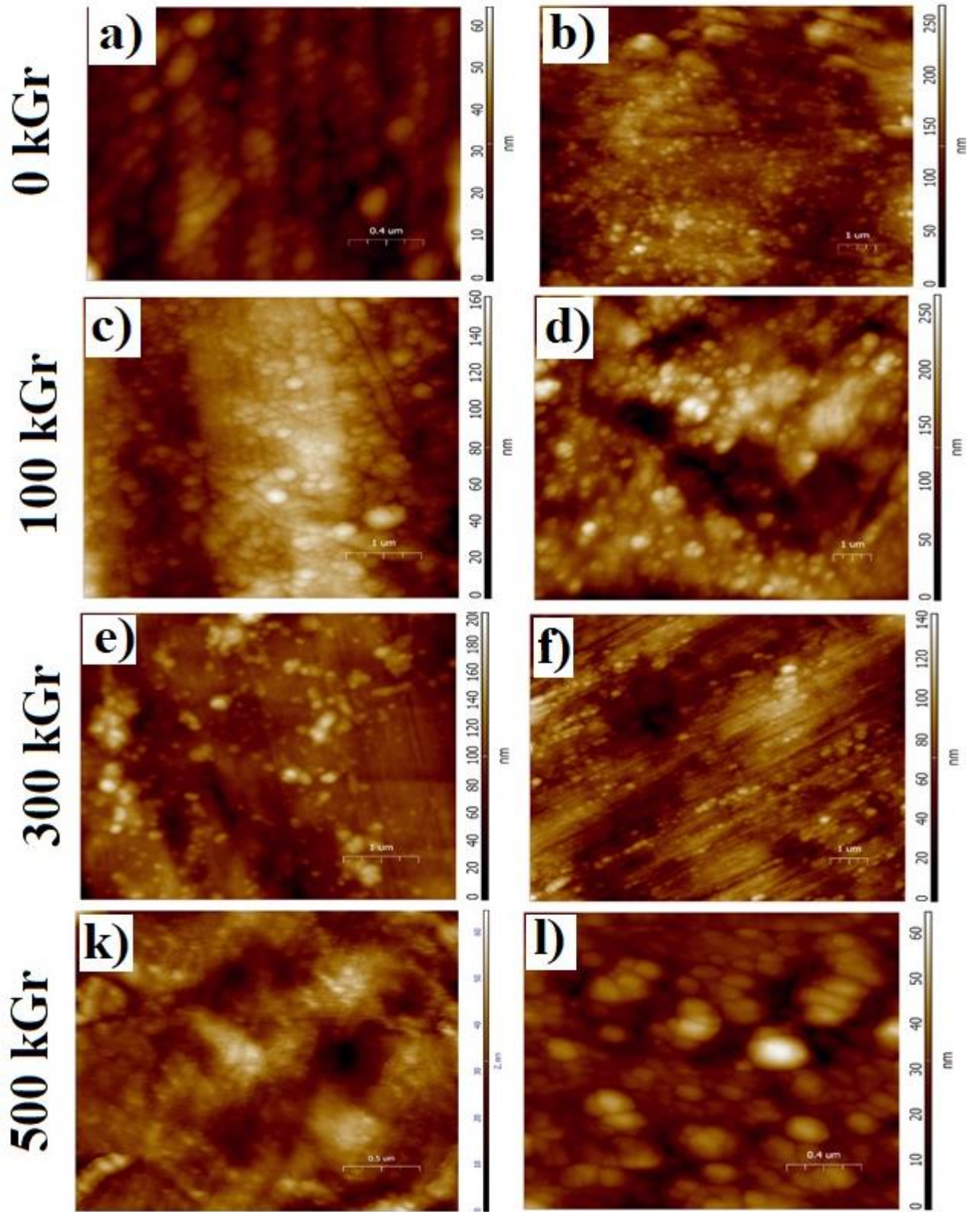
Təmiz polietilen və onun əsasında müxtəlif həcmi nisbətdə alınmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin səth morfologiyasına ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın təsiri və polimer matrisanın səthi boyunca nanozərrəciklərin paylanma qanunauyğunluqları atom güc mikroskopunun (AGM) köməyi ilə tədqiq olunmuşdur. Şəkil 3.1.1 – də müxtəlif dozalarda şüalandırılmış təmiz yüksək-sıxlıqlı polietilenin səth morfologiyasının AGM mikroskopu ilə çəkilmiş 2D görüntüləri təqdim edilmişdir. Göründüyü kimi ilkin polimerin səthində ~200 nm həddində nahamarlıq müşahidə olunur. Şüalanma dozasının artması ilə polimerin struktur morfologiyasında dəyişikliklər təsbit edilmişdir. 100 kQr dozada şüalanmış polietilenin səth morfologiyası radiasiyanın təsiri nəticəsində kəskin dəyişikliyə uğrayır. Bu dəyişikliklər polimer matrisada şüalanma zamanı radio-oksidləşmə və radio-destruksiya proseslərinin nəticəsidir. Hesab edirik ki, bu dəyişikliklərə digər səbəb polimer matrisada 100 kQr dozada şüalanmanın təsirindən yaranan destruksiya prosesinin tikilməni üstələməsidir. Nəticə olaraq polimerin səthində defektlərin artdığını, nahamarlığın ~500 nm-ə qədər dəyişdiyinin şahidi oluruq. 300 kQr dozaya qədər şüalanmış təmiz polietilen üçün səth morfologiyasında nahamarlığın ~250-300 nm-ə kimi azaldığını görürük ki, bunun da səbəbinin bu dozada optimal tikilmənin əldə olunmasıdır. Daha yüksək şüalanma dozasında (500 kQr) destruksiya prosesinin tikilməni yenidən üstələməsi, nahamarlığın 250 nm həddində qalmasına baxmayaraq, onun tezliyinin (konsentrasiyasının) artmasına, nümunələrin yüksək elastiklik qabiliyyətini dəfələrlə itirərək olduqca kövrək hala keçməsinə səbəb olur [99, s. 4].

Ümumilikdə *Image Analysis* proqramının köməyi ilə analiz edilmiş AGM görüntülərində bütün həcmi miqdarlı YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərində nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin polimer matrisanın həcmi boyunca yüksək bircins paylanma nümayiş etdirdiyini müşahidə edirik.



**Şəkil 3.1.1. Müxtəlif dozalarda  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış yüksək-sıxlıqlı polietilenin (YSPE) səth topologiyasının 2D AGM görüntüləri**

İlkin və şüalandırılmış nümunələrin səth morfologiyasının müqayisəli analizini YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin AGM görüntüləri əsasında aparmışıq (Şəkil 3.1.2).



Şəkil 3.1.2. İlkin (a,b) və ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə 100 kQr (c,d), 300 kQr (e,f), 500 kQr (k,l) dozada şüalandırılmış YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> (a,c,e,k) və YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> (b,d,f,l) kompozitlərinin AGM görüntüləri

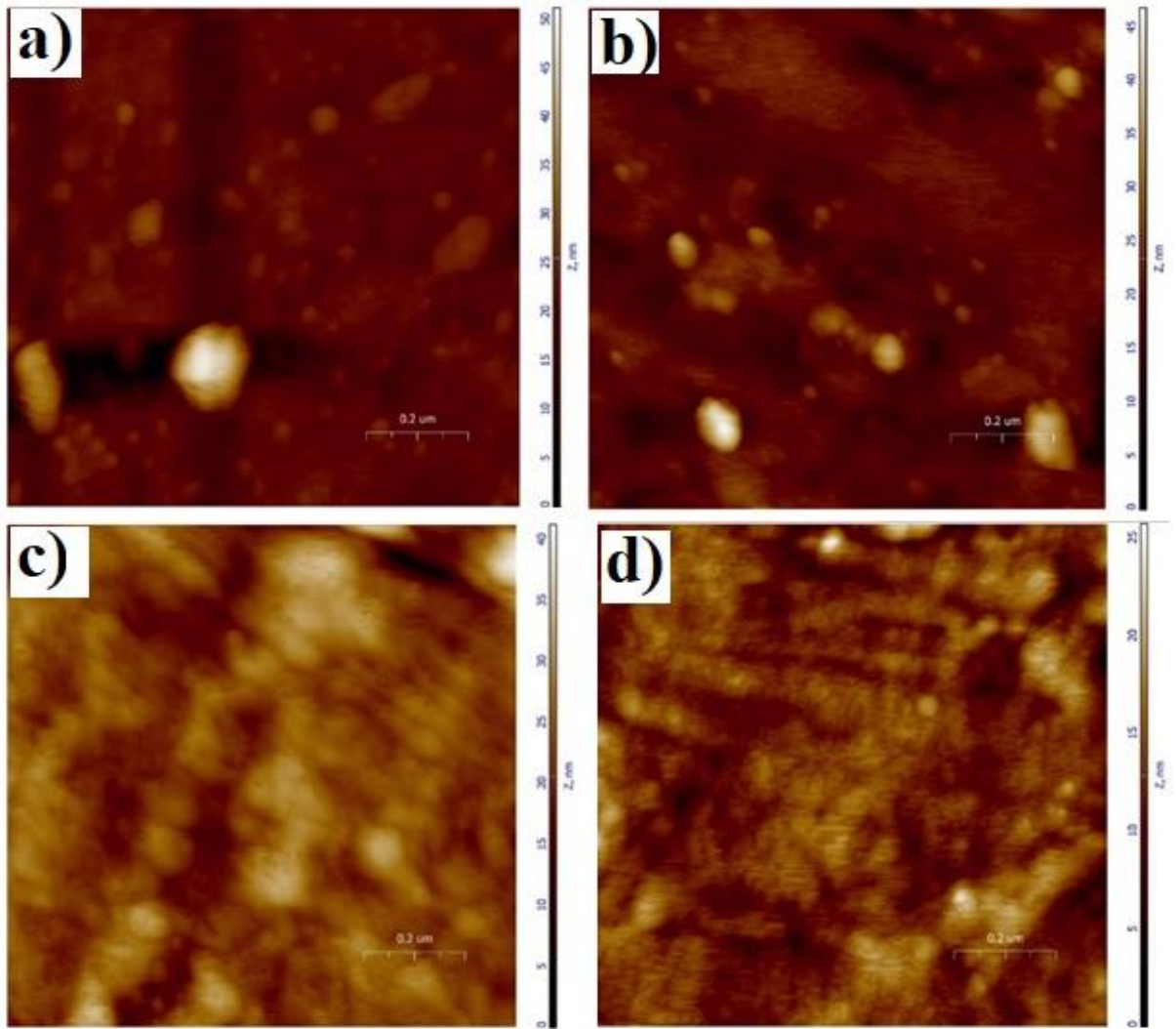
Kompozitlərin AGM görüntülərində əsasən kompozitlərin strukturunun səth morfolojiyası təsvir olunduğundan qamma radiasiyanın bu sistemlərə təsiri səth morfolojiyasında baş verən dəyişmələrə görə araşdırmağa çalışacağıq. Şəkil 3.1.2, a,b-dən görüldüyü kimi, YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> kompoziti üçün səthi nahamarlıq ~60 nm həddində olduğu halda, YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> kompoziti üçün bu ölçü ~150 nm-ə kimi artır. YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> kompoziti üçün nahamarlığın artma səbəbi nanohissəciklərin konsentrasiyasının artması ilə onların formalaşdırdıqları aqrekat və aqlomeratların, ölçü və səth morfolojiyasını dəyişməsi ilə izah edilir. 100 kQr dozada şüalandırılmış YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin AGM görüntülərindən görüldüyü kimi (Şəkil 3.1.2. c,d), şüalanmadan sonra həm YSPE/5%ZrO<sub>2</sub>, həm də YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərin həcmi boyunca aqrekatların morfolojiyası praktiki olaraq dəyişmir ki, bu da gözləniləndir. Nümunələrin səth nahamarlığını müqayisə etsək, YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> üçün nahamarlığın ~150 nm olduğu halda, YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> üçün ~250 nm olduğunu görürük. Güman edirik ki, bunun səbəbi YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> kompozitləri səthində aqlomeratların və uyğun olaraq defektlərin konsentrasiyasının yüksək olması, radiasiya nəticəsində destruksiyanın da bu defektlərdən başlanmasıdır. Görüldüyü kimi, dozanın 300 kQr-ə qədər artması ilə (Şəkil 3.1.2. e,f) səthi tikilmənin artması, hər iki kompozitdə səthi nahamarlığın həm intensivliyinin, həm də tezliyinin nisbətən azalmasına səbəb olur. Radiasiya dozasının sonrakı artması (500 kQr) (Şəkil 3.1.2. k,l) tikilmənin davam etməsi səbəbindən nahamarlığın hər iki kompozit üçün azalmasına səbəb olur. Hesab edirik ki, bu azalmanın digər bir səbəbi şüalanma dozasının nano-ZrO<sub>2</sub> doldurucusu tərəfindən yüksək dərəcədə udularaq, polimer matrisanın xassələrini müəyyən yüksək dozalara qədər qoruyub saxlamağa şərait yaratmasıdır.

100 kQr dozada şüalandırılmış YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/20%ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin AGM görüntülərindən görüldüyü kimi, doldurucunun yüksək dispersiya qabiliyyəti və sferik formalı aqrekatların strukturunda yüksək bircinslik müşahidə edilir. Aqrekatlar bir-birinə olduqca sıx birləşmişlər. Aqrekatlar özləri polimer matrisada əsasən fraktallar şəklində paylanır. Burada aqrekatların orta ölçüləri təxminən 173-320 nm arasında dəyişmişdir.

Ümumiyyətlə nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin radiasiyaya təsirlərinə qarşı dayanıqlı olması yüksək şüalanma şəraitində belə polimer matrisanın xassələrini müəyyən yüksək dozalara qədər qoruyub saxlamağa imkan yaradır. 300 kQr dozada şüalandırılmış kompozit təbəqələrdə də aqreqlərin struktur morfolojiyasında hər hansı dəyişikliklər təsbit olunmadı. Bu kompozitlərdə aqreqlərin orta ölçüsü təxminən 180-230 nm tərtibində olmuşdur.

500 kQr dozada  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələr üçün də aqreqlərin struktur morfolojiyası demək olar ki, dəyişmişdir. Aqreqlər əsasən fraktal sistemlər şəklində paylanırlar. Fraktal strukturu 10 və 20%ZrO<sub>2</sub> dolduruculu kompozit təbəqələrdə daha aydın görmək olur. Yəni, aqreqlər polimer matrisanın həcmi boyunca periodik olaraq təkrarlanırlar. Aqreqlərin orta ölçüsü 175 -330 nm aralığında dəyişmişdir. Qeyd edək ki, 500 kQr dozada aqreqlərin maksimal ölçüsü 650 nm-ə qədər artmışdır [99, s. 5]. Müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrinin AGM mikroskopu ilə çəkilmiş səth topologiyalarının müqayisəli analizinin nəticələri göstərdi ki, nano ölçülü zərrəciklər polimer matrisada ierarxik modelə uyğun iki səviyyədə paylanır. Yəni nanohissəcik özünün ilkin ölçü səviyyəsindən bir neçə mikrona qədər böyümüş fərqli strukturlar formalaşdırır. Müasir tədqiqatlarda artıq sübut olunmuşdur ki, bütün dispers sistemlərdə ierarxik struktura formalaşır. AGM görüntülərinə görə deyə bilərik ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəcikləri həcmi miqdardan asılı olaraq polimer matrisada müxtəlif ölçülü aqreqlər formasında bircins paylanır. Doldurucunun aşağı konsentrasiyalarında nanozərrəciklər  $40 \leq D \leq 100 \text{ nm}$  aralığında aqreqlər formalaşdırır, yüksək konsentrasiyalarda isə aqreqlər özləri  $100 \text{ nm} < D < 350 \text{ nm}$  intervalında aqglomeratlar formalaşdırır.

İndi isə müxtəlif həcmi nisbətdə alınmış YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin struktur və quruluş morfolojiyasına doldurucunun təsirini atom qüvvət mikroskopunun (AGM) köməyi ilə alınmış görüntülərin əsasında araşdıraraq (şəkil 3.1.3.). Kompozitlərin səth topologiyasının 2D görüntülərində polimer matrisada nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin əmələ gətirdiyi aqreqlərin səthi-fraktal strukturlar formasında paylanmasını müşahidə etmək olur.



**Şəkil 3.1.3. Müxtəlif həcmi tərkibdə alınmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin səthinin AGM görüntüləri: a -1%SiO<sub>2</sub>; b -5%SiO<sub>2</sub>; c -10%SiO<sub>2</sub>; d -20%SiO<sub>2</sub>;**

Kompozitlərin səth topologiyasını görüntüləri analiz edilərək aqreqların xarakteristik parametrlərinin qiymətləri müəyyənləşdirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisada həcmi miqdardan asılı olaraq 63.8 nm – 98.4 nm ölçülərində aqreqlar formasında paylanır. Bu ölçüləri nanohissəciyin diametri ilə (~20-30 nm) müqayisə etsək yaranan aqreqlarların 2-3 zərrəcikdən təşkil olunduğunu söyləyə bilərik [104, s. 43]. Müxtəlif həcmi nisbətdə alınmış YSPE+%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin AGM mikroskopu ilə çəkilmiş səth topologiyalarının müqayisəli analizləri zamanı alınan nəticələr cədvəl 3.1.1 – də öz əksini tapmışdır.

### Cədvəl 3.1.1.

**Müxtəlif həcmi (və ya kütlə) miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrin AGM mikroskopu ilə çəkilmiş səth topologiyalarının müqayisəli analizinin nəticələri. Burada  $\omega$  – doldurucunun həcmi (kütlə) miqdarı,  $S$  – aqreqatların xüsusi səth sahəsi,  $V_{agg}$  – aqreqatların həcmi,  $D$  – isə aqreqatın diametridir.**

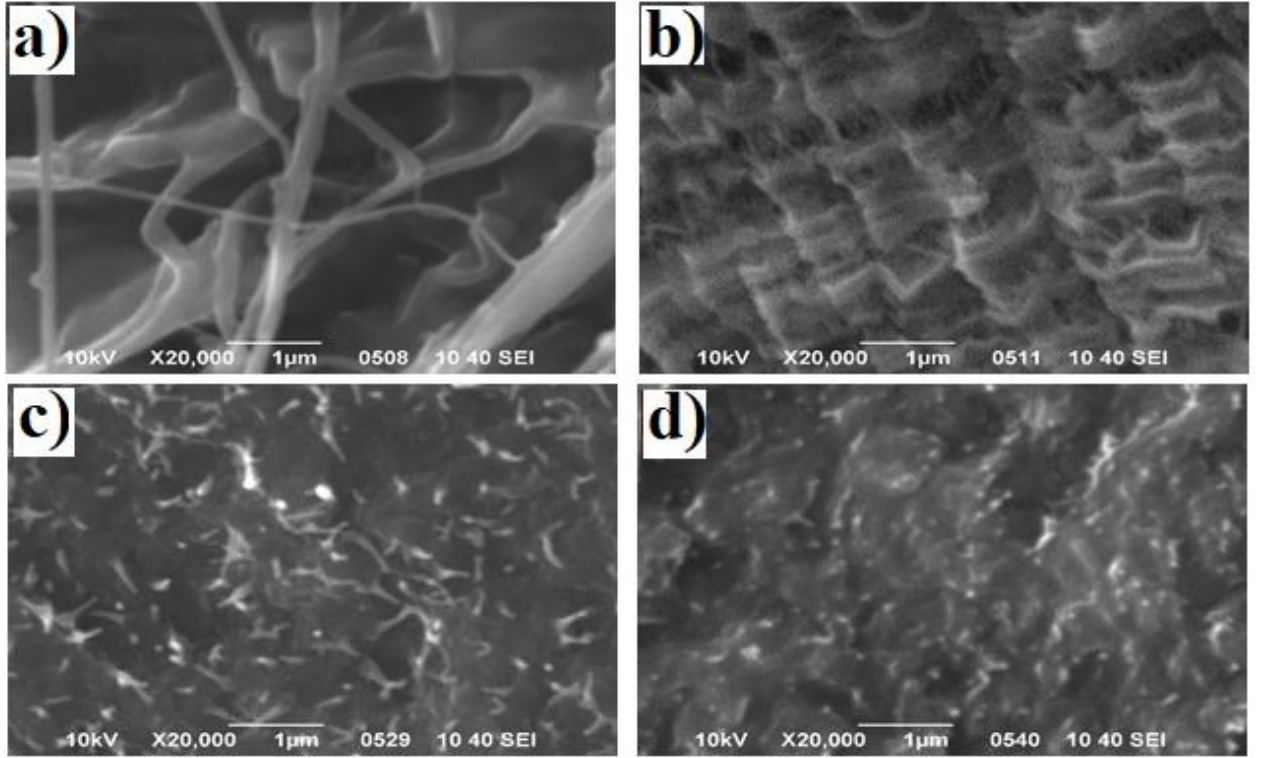
| $\omega, \%$ | $S, nm^2$ | $V_{agg}, nm^3$ | $D, nm$ |
|--------------|-----------|-----------------|---------|
| 1            | 3620      | 19700           | 63.8    |
| 3            | 9080      | 81500           | 70      |
| 5            | 12090     | 9810            | 77.4    |
| 10           | 15880     | 37600           | 81.3    |
| 20           | 21400     | 953000          | 98.4    |

Ümumiyyətlə aparılan eksperimental araşdırmalardan da məlum olduğu kimi, nano SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri kifayət qədər yüksək aktiv effektiv səthə (160 m<sup>2</sup>/g) malikdir. Bundan başqa zərrəciklər arasında güclü Van der Waals qüvvələrinin mövcudluğu aqreqasiya prosesinin əsas səbəbkarlarından biri olur. Lakin aqreqasiya prosesinə baxmayaraq bütün həcmi miqdarlı kompozitlərdə zərrəciklər polimer matrisanın həcmi boyunca olduqca yüksək bircins paylanma nümayiş etdirir. Aqreqatlar əsasən səthi-fraktallar şəklində polimer matrisada paylanırlar. İonlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiya fraktal-aqreqat strukturaya praktiki olaraq təsir etmir. Radiasiyanın təsir effekti yalnız polimer matrisanın struktur morfologiyasında müşahidə edilir.

Beləliklə müxtəlif həcmi nisbətdə alınmış YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozit nümunələrinin AGM mikroskopu ilə çəkilmiş səth topologiyalarının müqayisəli analizinin nəticələri göstərir ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisada əsasən  $40 \leq D \leq 100 nm$  ölçülü aqreqatlar formasında bircins paylanır [104, s. 42], [114, s. 274]. Bu qiymətlər kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi metodu ilə müəyyənləşdirilmiş aqreqatların ölçüləri ilə də olduqca uyğunluq təşkil edir.

### **3.2 YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin strukturu və morfologiyasına $\gamma$ – radiasiyanın təsirinin skanedici elektron mikroskopu (SEM) ilə tədqiqi**

Dissertasiya işinin bu paragrafı ilkin və  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin şüalanmadan sonra strukturunda baş verən morfoloji dəyişikliklər və polimer matrisanın həcmi boyunca nanozərrəciklərin paylanma dispersiyası skanedici elektron mikroskopunun (SEM) köməyi ilə tədqiq edilmişdir. Eyni zamanda nano-ZrO<sub>2</sub> və nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin şüalanmadan öncə polimer matrisanın struktur morfologiyasına və makromolekul zəncirlərinin dinamikasına təsir mexanizmlərinə baxılmışdır. Qeyd edək ki, nazik kompozit təbəqələr öncə maye azotda dondurularaq sındırılmış, sonra qırıq hissələrin en kəsiyinin morfologiyası və daxili quruluşu müxtəlif böyütmələrdə ( $\times 2500$ ,  $\times 5000$ ,  $\times 10000$ ,  $\times 20000$ ) skanedici elektron mikroskopunun (SEM) köməyi ilə görüntülənmişdir. Şəkil 3.2.1-də ilkin və müxtəlif dozalarda qamma şüalanmaya məruz qalmış yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) təbəqələrinin struktur morfologiyasının  $\times 20000$  dəfə böyüdülmüş SEM görüntüləri təqdim edilmişdir. İlkin YSPE nümunələrindən əldə edilmiş mikrogörüntülərdə (Şəkil 3.2.1,a) polietilenin strukturunda çoxlu saçaqlanmış tekstur quruluş müşahidə edilir. Müşahidə olunan mövcud görüntüdə saçaqlanmış tekstura fibril stuktura adlanır və polietilen üçün xarakterik quruluşdur. Müəlliflər [84, s. 27280] lifli (fibril) strukturanın polietilenin istilik keçiriciliyində xüsusi rolu olduğunu qeyd etmişlər. Müəlliflər izah etmişlər ki, polietilenin istilik keçiriciliyi bir çox faktorlardan asılıdır. Bu faktorlara temperatur, PE fibrillərinin kristallığı, kristallitlərin orientasiyası (istiqlaməti) və makromolekul zəncirlərin uzunluğu və.s daxildir. Ümumiyyətlə nisbətən aşağı temperaturlarda polietilen fibrillərinin istilik keçiriciliyinin qiyməti temperaturun artması ilə yüksəlir. Temperatur nisbətən yüksək olduqda isə istilik keçiriciliyi zəif sürətlə artır. Bəzi tədqiqatlarda isə qeyd edilir ki, istilik keçiriciliyi müəyyən maksimal qiymətə qədər yüksəlir və sonra azalır.



**Şəkil 3.2.1. İlkin və müxtəlif dozalarda qamma şüalanmaya məruz qalmış yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) təbəqəsinin struktur morfolojiyasının SEM görüntüləri: a -ilkin; b -100 kQr; c -300 kQr; d -500 kQr;**

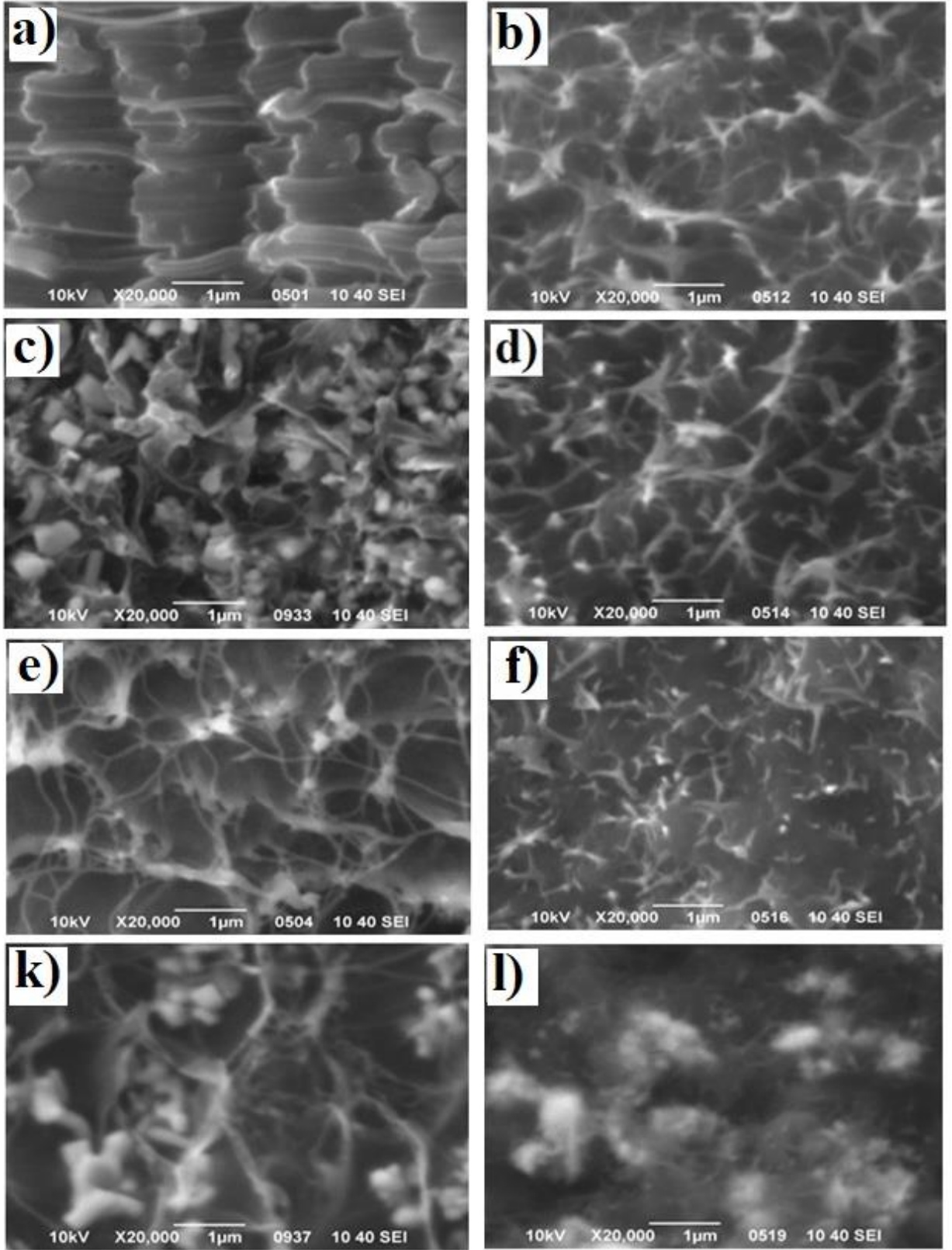
Əgər polietilenin strukturunda kristal faza yüksək olarsa, yəni defektlərin sıxlığı azdırsa bu da istilik keçiriciliyini yüksəldir. Bundan başqa sübuta yetirilmişdir ki, polietilenin amorf fazasında fibrillərin uzunluğunun artması ilə istilik keçiriciliyi 0.1 W/m·K –dən 1 W/m·K-ə qədər artır. Eyni zamanda müəyyən edilmişdir ki, bu fibrillərin elastiki gərilməsi nəticəsində istilik keçiriciliyi 0.55 W/m·K –dən 14 W/m·K-ə qədər artır. Qeyd edək ki, bu lifli saçaqlar yüksək elastikliyə malikdirlər və mexaniki cəhətdən olduqca möhkəmdirlər. Belə ki, nazik təbəqənin sındırılmış hissəsinin (fracture morphology) ən kəsik görüntülərindən aydın görünür ki, polimer hətta maye azotda dondurulduqdan sonra belə öz yüksək elastikliyini qoruyub saxlaya bilir. Bu işə, polimer matrisanın həcmi boyunca saçaqlanmış çoxlu sayda yüksək aktiv elastiki fibrillərin olması ilə əlaqədardır. Bu fibrillər olduqca bir-birinə möhkəm bağlanaraq kompakt yerləşmişlər və yüksək elastikliyi təmin edirlər. Aparılan

araşdırmalar da göstərir ki, polimerin strukturunda baş verən morfoloji dəyişikliklər onun xassələrinə kəskin təsir edir.

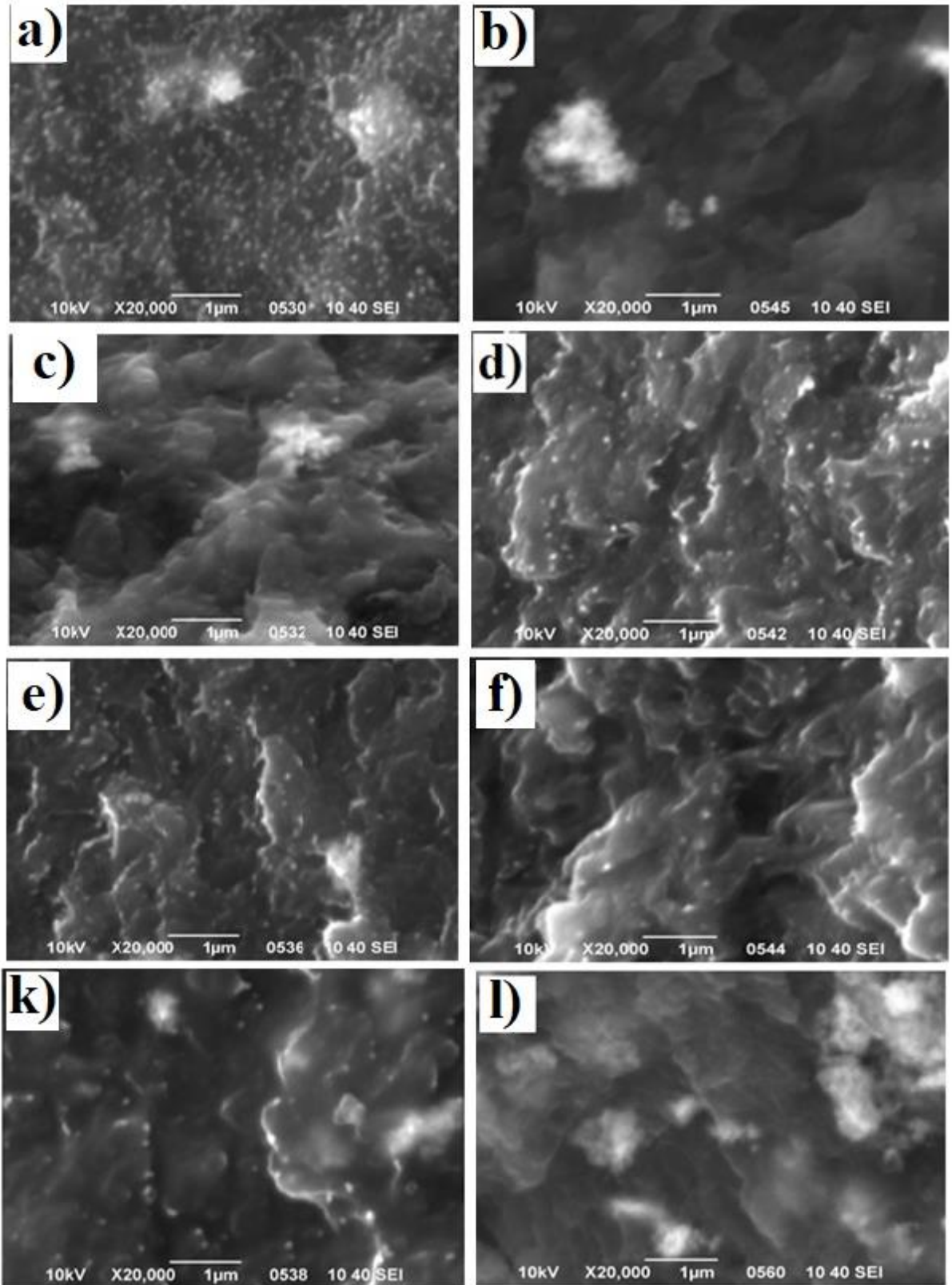
100 kQr dozada şüalanmadan sonra təmiz polietilenin struktur morfolojiyasının mikrogörüntüləri şəkil 3.2.1,b -də təqdim edilmişdir. Şüalanmadan sonra təmiz polietilenin morfolojiyasında kəskin struktur dəyişikliklərin baş verdiyi təsbit olundu. Belə ki, 100 kQr dozada şüalanmadan sonra polimer təkcə struktur dəyişikliyinə deyil, eyni zamanda morfoloji dəyişikliyə də uğradığı görünür. Müşahidə olunan yüksək elastiki fibrillər arasında radiasiyanın təsiri ilə eninə tikilmələr baş verir ki, bu da kompakt nizamlı quruluşun yaranması ilə nəticələnir və polietilenin struktur teksturası kəskin dəyişir. Bu səbəbdən də 100 kQr dozada şüalanmadan sonra fibrillərin elastikliyi niyyətən azalır. Destruksiya nəticəsində uzun makromolekul zəncirləri qırılmalara məruz qalır. Şəkil 3.2.1,c –də müşahidə edilən kiçik məsafələrdə istiqamətlənmiş tekstura məhz qırılmış qısa makromolekul zəncirlərinin tikilməsi nəticəsində formalaşır [99, s. 7]. Polimerin amorf fazasında tikilmə prosesi sürətləndikcə qısa makromolekul zəncirlərinin formalaşdırdığı lamellərin və formalaşan kristallitlərin sayı kəskin artır. Bu da materialın kristallıq dərəcəsi artması ilə nəticələnir. Struktur dəyişiklikləri arasında elastikliyin azalması ilə polimer matrisanın əsasən amorf fazasında baş verən morfoloji dəyişikliklər kristallıq dərəcəsinə kəskin təsir edir. DSC ölçmələri zamanı aldığımız nəticələr də göstərdi ki, şüalanmadan sonra polietilenin kristallıq dərəcəsi təxminən ~10% - ə qədər artmışdır [99, s. 8]. Bu artım məhz polimerin amorf fazasında tikilmə və destruksiyaya məruz qalmış zəncirlərin kristallaşması hesabına baş verir. Radiasiya dozasının sonrakı artımı təmiz polimer matrisanın amorf fazasında saçaqların tikilməsi hesabına müəyyən nizamlı quruluş yaradır və bu nizamlılığın nəticəsində çoxlu sayda kristallaşmış strukturlar meydana gəlir. Bunu 300 kQr dozada şüalandırılmış yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) şüalanmadan sonra struktur morfolojiyasındakı dəyişikliklər də əyani təsdiq edir (şəkil 3.2.1,c). Bundan əlavə matrisada 20 - 70 nm ölçülü kristallitlərin yaranması baş verir. Polimerin əsasən amorf fazasında yaranan kristallitlərin miqdarı 300 kQr dozada maksimum olur.

Radiasiya dozasının daha sonra 500 kQr-ə qədər artımı zamanı (şəkil. 3.2.1,d), kristallitlərin miqdarında nisbətən azalma, müşahidə olunur və nümunələr mexaniki cəhətdən daha kövrəkləşir. Bu isə kristallitlərin özlərinin artıq destruksiyanın təsirinə məruz qaldığını göstərir.

İndi isə fərqli dozalarda şüalandırılmış kompozitlərin struktur və morfologiyasına  $\gamma$  – radiasiyanın təsir effektlərini aydınlaşdırmaq. Aşağı dolduruculu, yəni 1-5% - həcmi miqdara malik olan kompozitlər 100 kQr radiasiya dozasında şüalanma zamanı öz elastiki xassələrini qoruyub saxlayırlar. Polimer matrisaya 5%-ə qədər nanozərrəciklərin əlavə edilməsi 100 kQr radiasiya dozasında şüalanmadan sonra kompozitin morfologiyasını da dəyişdirir. Aqreqlər kompozitin həcmi boyunca bircins morfologiya nümayiş etdirirlər. 20%ZrO<sub>2</sub> dolduruculu kompozit təbəqənin həcmində kristallitlərin miqdarı digər həcmi miqdarlı kompozitlərlə müqayisədə dəfələrlə azalır. Bu da təbii ki, kompozitin tərkibində polimerin miqdarının azalması ilə bağlıdır. Aqreqlərin struktur morfologiyasına radiasiyanın təsiri müşahidə edilməmişdir (şəkil 3.2.2. b,d,f,l). Polimer matrisada nanohissəciklərin həcmi paylanması və ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın kompozitlərin struktur morfologiyasına təsiri, ilkin və şüalandırılmış 1%, 5%, 10% və 20%ZrO<sub>2</sub> konsentrasiyalı YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin en kəsiyinin SEM mikrogörüntülərinin müqayisəli analizi əsasında aparılmışdır (Şəkil 3.2.2 və Şəkil 3.2.3). Göründüyü kimi, YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitində doldurucunun miqdarının həcmcə 20%-ə qədər artması ilə strukturda kifayət qədər güclü morfoloji dəyişikliklər baş verir. SEM görüntülərində ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin formalaşdırdıqları aqreqlərin polimer matrisada xüsusi bir oyuqların (cavities) içərisində, yerləşdiyi təəssüratı yaranır. YSPE/1%ZrO<sub>2</sub> kompozitində çox da ciddi dəyişiklik olmasa da, doldurucu miqdarının artması ilə artan sayda aqreqlərin yaranmasını və polimer zəncirlərinin morfoloji strukturunda kəskin dəyişikliklər müşahidə edirik (şəkil 3.2.2.a,c,e,k). Doldurucunun polimerə əlavə edilməsi makromolekul zəncirlərinin dinamikasına ciddi təsir edir və fibrillər morfoloji dəyişikliyə uğrayır. Beləliklə müəyyən etdik ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisada sferik formalı aqreqlər formasında matrisanın həcmi boyunca homogen paylanır. Bu aqreqlər əsasən həcmi-fraktal xarakterlidir.



**Şəkil 3.2.2.** Tərkibində həcmcə 1% (a,b), 5% (c,d), 10% (e,f) və 20%ZrO<sub>2</sub> (k,l) olan YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin struktur morfologiyasının 100 kQr şüalanmadan öncə (a,c,e,k) və sonra (b,d,f,l) çəkilmiş SEM görüntüləri.



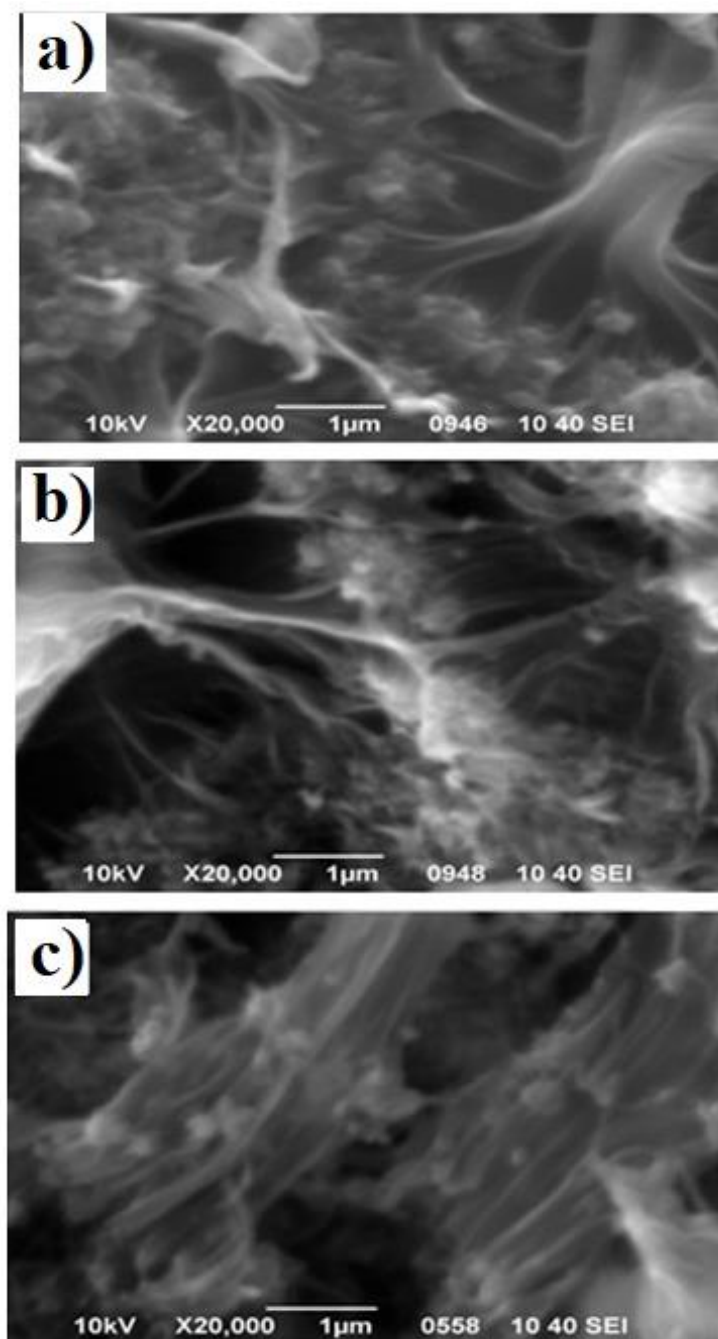
**Şəkil 3.2.3.** Tərkibində həcmcə 1% (a,b), 5% (c,d), 10%(e,f) və 20%ZrO<sub>2</sub> (k,l) olan YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin struktur morfologiyasının 300 kQr (a,c,e,k) və 500 kQr (b,d,f,l) dozada şüalanmadan sonra çəkilmiş SEM görüntüləri.

300 kQr dozada şüalandırılmış kompozitlərin matrisasında tikilmələrin güclənməsi səbəbindən nanoölçülü kristallik strukturların miqdarı daha da artır. Qeyd edək ki, kristallik strukturların miqdarı təmiz polietilenlə müqayisədə olduqca çox olur və ölçülərin dəyişməsi müşahidə edilmir. Burada xüsusi ilə qeyd etmək lazımdır ki, 300 kQr radiasiya dozasında şüalanma zamanı polimer matrisada qısa makromolekul zəncirlərinin dinamikası daha yüksək olur. Kristallitlərin miqdarının burada yüksək olmasına səbəb həm qısa fraqmentli zəncirlərin daha tez kristallaşmaya meyli olması, həm də zəncirlərin tikilmə dərəcəsinin yüksək olması ilə bağlıdır. Belə ki, şüalanmanın açıq atmosferdə aparılması, şüalanma zamanı polimer matrisada destruksiya prosesi ilə yanaşı eyni zamanda oksidləşmə prosesinə də yol açır. Oksidləşmə zamanı polimer makromolekul zəncirlərində polyar hidroksil [OH], karbonil [C=O], keton [CO] və karboksil [COOH] qrupları formalaşır [99, s. 7]. Bu proses öz növbəsində polimer matrisanın dielektrik xarakteristikalarına da kəskin təsir edir. İonlaşdırıcı radiasiyanın təsiri nəticəsində formalaşan məhsulları növbəti bölmələrdə infraqırmızı dalğa spektroskopiyasının köməyi ilə müxtəlif dozalarda şüalanmış nanokompozit nümunələrin spektrlərindən alınan nəticələrlə də təsdiqlənir.

Aparılan araşdırmalar göstərmişdir ki, radiasiya dozasının (500 kQr) və radikal yaranmanın proporsional artması ilə destruksiyanın güclənməsi polimer matrisada strukturun dağılması ilə nəticələnir. Beləliklə skanedic elektron mikroskopunun köməyi ilə nanokompozitlərin və təmiz yüksək sıxlıqlı polietilenin maye azotda sındırılmış hissələrinin en kəsiyinin müxtəlif böyütmələrdə çəkilmiş görüntülərinin analizlərinin nəticələri göstərdi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəcikləri polietilen matrisada sferik aqreqatlar formasında əsasən bircins paylanır. Aqreqatların struktur morfolojiyasında  $\gamma$  – radiasiyanın təsiri aşkarlanmadı. Radiasiya yalnız polimer matrisanın özünü struktur və morfoloji dəyişikliklərə uğradır. Belə ki, tikilmə müxtəlif ölçülü lamellərin formalaşmasına və çoxlu sayda kristallitlərin yaranmasına səbəb olduğu halda, destruksiya uzun makromolekul zəncirlərinin fərqli qısa zəncirlərə parçalanmasına səbəb olur. Şüalanma dozasının artması ilə polimer matrisada nanoölçülü kristallitlərin miqdarı artmış, polimer zəncirlərin elastikliyi azalmış və kompozitlər 500 kQr dozada olduqca kövrək hala keçmişdir.

Oxşar araşdırmalar müxtəlif həcm miqdarlı YSPE+%SiO<sub>2</sub> kompozitlər üçün də skanedic elektron mikroskopunun (SEM) köməyi ilə aparılmışdır. Ölçmələr zamanı əsas məqsəd nano – SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin YSPE/SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərin struktur və morfologiyasına təsirini araşdırmaq, kompozitlərin elektrofiziki və rəlaksasiya proseslərində struktur dəyişikliklərinin rolunu aydınlaşdırmaq, eləcə də nanoölçülü zərrəciklərin polimer matrisada dispersiyasını tədqiq etmək olmuşdur. Şəkil 3.2.4-də 5%, 10%, və 20% nano-SiO<sub>2</sub> dolduruculu YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin en kəsiyinin struktur morfologiyasının mikrogörüntüləri təqdim edilmişdir. Hər üç kompozitin əldə edilən mikrogörüntülərindən məlum olur ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisada aqreqatlar formasında paylanır. Aqreqatlar polimer matrisanın bütün həcmi boyunca kifayət qədər yaxşı dispers paylanma nümayiş etdirirlər. Eyni zamanda polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində hiss olunacaq qədər güclü adgeziya müşahidə edilir. YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin bu görüntülərini YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin görüntüləri ilə müqayisə etsək maraqlı faktlarla rastlaşırıq. Belə ki, mikrogörüntülərdə nano-SiO<sub>2</sub> hissəcikləri ilə polimer matrisanın makromolekul zəncirlərindən təşkil olunmuş fibril saçlaqlarla nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərindən fərqli olaraq olduqca güclü qarşılıqlı əlaqənin olduğunu müşahidə edirik. YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin mikrogörüntülərində də nano-SiO<sub>2</sub> aqreqatlarının sanki polimer sərhəddə əhatələnmiş ayrı-ayrı boşluqlar (cavities) içərisində yerləşdiyi təsbit edilmiş olsada bu boşluqlarda polimer zəncirləri ilə doldurucunun səthi arasında kifayət qədər güclü qarşılıqlı əlaqə olduğu nəzərə çarpır. [104, s. 44-45]. Həm 10%, həm də 20% SiO<sub>2</sub> dolduruculu YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit nümunələri üçün də SEM görüntülərində aparılan müqayisə dediklərimizin doğru olduğu əks etdirir. Görünür ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisanın bütün həcmi boyunca makromolekul zəncirləri ilə (fibrillərlə) güclü qarşılıqlı təmasdadırlar (şəkil 3.2.4 a,b,c).

Bunu nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin olduqca aktiv və yüksək effektiv səth sahəsinə (160 m<sup>2</sup>/g) malik olması ilə əlaqələndirə bilərik. Göründüyü kimi nano zərrəciklər makromolekul zəncirlərinin morfologiyasını kəskin dəyişir.



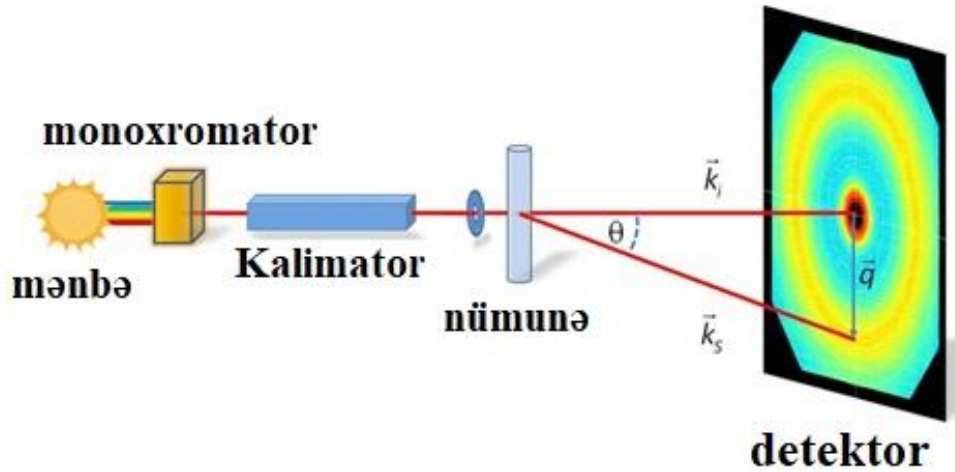
**Şəkil 3.2.4. Tərkibində həcmcə 5% (a), 10% (b) və 20% nano-SiO<sub>2</sub> (c) olan YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin struktur morfolojiyasının ×20000 dəfə böyüdülmüş SEM görüntüləri.**

Analizlərin nəticələri göstərdi ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri polietilen matrisada səthi-fraktal aqreqatlar formasında əsasən bircins paylanır. Nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri ZrO<sub>2</sub> ilə müqayisədə polimerin makromolekul zəncirlərinin lokal və seqmental

kinetikasına daha kəskin təsir edir və onları struktur və morfoloji dəyişikliyə məruz qoyur [101, s.57]. [114, s.274]. Doldurucunun həcmi miqdarının polimer matrisada artması ilə aqreqlərin ölçülərinin artaraq aqlomeratlar əmələ gətirdiyi də təsbit edildi. Bundan əlavə müəyyən edildi ki, polimerin daxilində eyni ölçülü SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri ZrO<sub>2</sub> zərrəcikləri ilə müqayisədə polietilen matrisada daha yüksək disperslik dərəcəsi (daha yaxşı paylanma) nümayiş etdirir.

### 3.3. İlk və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin strukturunun kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS) metodu ilə tədqiqi

Əvvəllər apardığımız tədqiqatların nəticələrinin doğruluğunu yəqin etmək üçün ilkin və fərqli dozalarda (100, 300, 500 kQr) şüalandırılmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərin nanostrukturuna ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın təsir effektləri kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS) metodu ilə də tədqiq edilmişdir. Aşağıdakı şəkildə kiçik-bucaqlı neytron səpilməsinin sxematik təsviri təqdim edilmişdir (Şəkil 3.3.1.).



Şəkil 3.3.1. Kiçik-bucaqlı neytron səpilməsinin ümumi sxematik təsviri

Fərz edək ki, dalğa vektoru  $\vec{k}_i$  olan monoxromatik foton seli (və ya neytron seli) nümunənin üzərindən transmissiya olunaraq  $2\theta$  bucağı altında səpilir. Bu səpilmə

koherent elastiki xarakterlidir. Koherent-elastik səpilmə zamanı neytron hər hansı atomun nüvəsi ilə toqquşaraq kinetik enerjisinin bir hissəsini nüvəyə verdikdən sonra istiqamətini dəyişir və nüvədən səpilir. Bu zaman həm enerjinin həm də, impulsun saxlanma qanunları ödənilir. Elastik səpilmə zamanı enerjinin saxlanma qanunu ödənildiyindən səpilən fotonların (neytronların) dalğa vektoru  $\vec{k}_f$  nümunənin üzərinə düşən fotonların (neytronların) dalğa vektoruna  $\vec{k}_i$  bərabər ( $\vec{k}_f = \vec{k}_i$ ) olur. Yuxarıdakı şəkilə əsasən səpilmə vektorunu həndəsi olaraq aşağıdakı kimi təsvir edə bilərik:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (3.3.1)$$

Qeyd edək ki, vektorları fərqi səpilmə dalğa vektoru adlanır. Burada

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

vektorları mütləq qiymətcə bir-birinə bərabər olduğundan səpilmə vektoru üçün aşağıdakı bərabərliyi alırıq:

$$|\vec{q}| = q = 2 \cdot |\vec{k}_f| \cdot \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad (3.3.2)$$

Neytronun (fotonun) səpilmə intensivliyi  $I(Q)$  monodispers sistemlərdə səpilmə vektorunun ( $Q$ ) funksiyası olaraq aşağıdakı kimi təyin edilir:

$$I(Q) = N_{zər} \cdot V_{zər}^2 \cdot (\rho_{zərrəcik} - \rho_{matrisa})^2 \cdot F(Q) \cdot S(Q) + B \quad (3.3.3)$$

Burada  $N_{zər}$  – zərrəciklərin sayı,  $V_{zər}$  – zərrəciyin həcmi,  $\Delta\rho = \rho_{zərrəcik} - \rho_{matrisa}$  neytronun (fotonun) zərrəcik və matrisadan səpilmə sıxlıqları fərqi və kontrast adlanır,  $F(Q)$  – form faktor,  $S(Q)$  – struktur faktoru,  $B$  – isə səpilmə fonu adlanır.

Form faktor  $F(Q)$  – eyni zərrəciyin fərqli daxili nöqtələrindən səpilmənin cəmi nəzərdə tutulur. Form faktor əsasən zərrəciyin formasından asılıdır.

Struktur faktoru  $S(Q)$  – isə ayrı-ayrı (fərqli) zərrəciklərdən səpilmənin cəmini xarakterizə edir. Struktur faktoru fərqli zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirdən asılıdır [37, 159].

Bir SANS ölçməsi zamanı alınan **kontrast**, səpilmə sıxlıqlarının kvadratları fərqinə bərabərdir. Kontrast  $\Delta\rho$  ilə işarə olunur və tədqiq etdiyimiz kompozitin komponentləri üçün aşağıdakı kimi təyin edilir:

$$\Delta\rho^2 = (\rho_{ZrO_2} - \rho_{(CH_2)_n})^2 \quad (3.3.4)$$

$$\Delta\rho^2 = (\rho_{SiO_2} - \rho_{(CH_2)_n})^2 \quad (3.3.5)$$

Ümumiyyətlə hər bir kompozit sistem üçün yüksək kontrastın olması vacib şərtidir. Kontrast neytronun kompozit sistemlərdə komponentlərin səpilmə sıxlıqları arasındakı fərqini (SLD) xarakterizə edir. YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> kimi polimer/doldurucu nanokompozit təbəqələrində kontrastı əldə etmək üçün YSPE etalon kimi istifadə edilmişdir. Yəni hər bir konsentrasiyalı kompozit təbəqənin ümumi səpilmə intensivliyindən təmiz YSPE-nin səpilmə intensivliyi çıxılır. Bu fərq bizə kontrastı verir. YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrinin hər bir komponenti üçün neytron və rentgen səpilmə sıxlığı hesablanmış və aşağıdakı cədvəl 3.3.1-də təqdim edilmişdir.

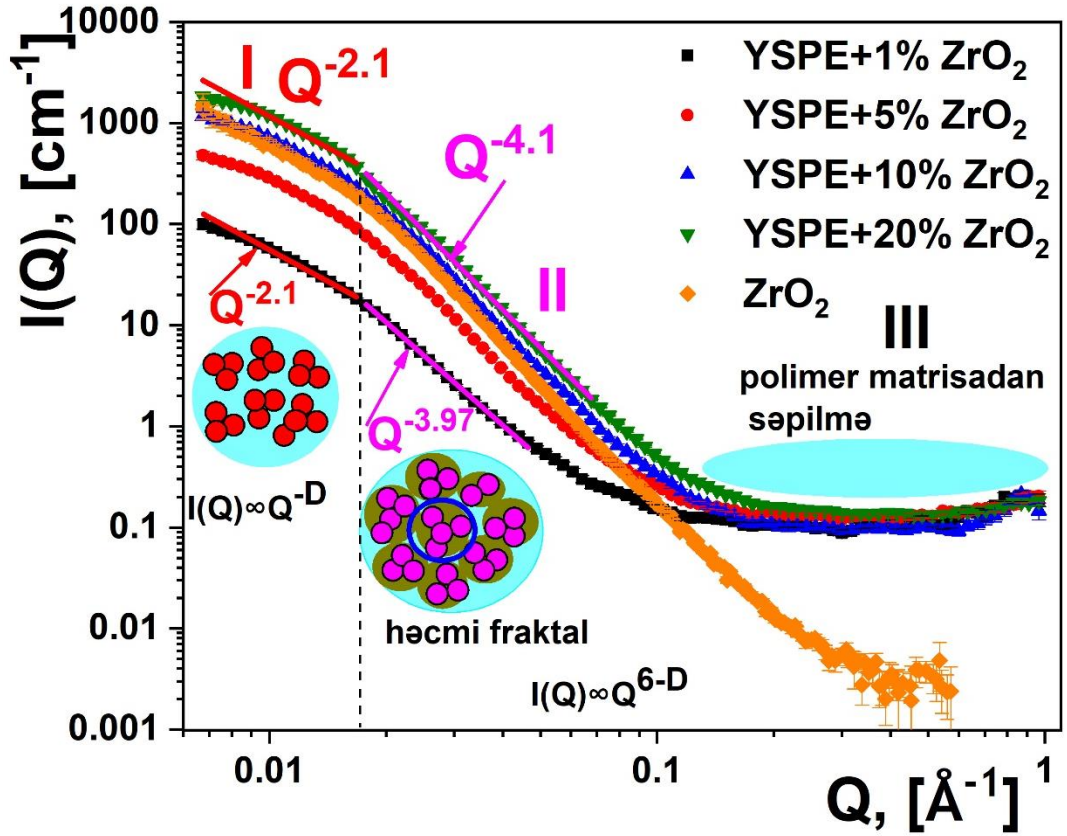
**Cədvəl 3.3.1.**

**Polimer-doldurucu nanokompozitlərinin hər bir komponenti üçün neytron və rentgen səpilmə sıxlığı (SLD).**

| Maddənin adı               | Sıxlıq, [g/cm <sup>3</sup> ] | SLD (neytron), [cm <sup>-2</sup> ] | SLD (X-ray), [cm <sup>-2</sup> ] |
|----------------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| ZrO <sub>2</sub>           | 5.68                         | 5.21·10 <sup>10</sup>              | 4.31·10 <sup>11</sup>            |
| SiO <sub>2</sub>           | 2.65                         | 4.19·10 <sup>10</sup>              | 2.26·10 <sup>11</sup>            |
| Polyethylene (amorf)       | 0.85                         | -0.304·10 <sup>10</sup>            | 8.24·10 <sup>10</sup>            |
| Polyethylene (kristal)     | 1.01                         | -0.361·10 <sup>10</sup>            | 9.79·10 <sup>10</sup>            |
| Polyethylene (polikristal) | 0.95                         | -0.340·10 <sup>10</sup>            | 9.21·10 <sup>10</sup>            |
| H <sub>2</sub> O           | 1.0                          | -5.61·10 <sup>9</sup>              | 9.44·10 <sup>10</sup>            |

Şəkil 3.3.2 – də 1÷20% həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrinin t=25 °C temperaturda kiçik-bucaqlı neytron səpilmə spektrləri təsvir edilmişdir. Spektrlər səpilmə bucaqlarına görə üç oblasta ayrılır. Birinci və ikinci oblast kompozit təbəqədə

neytronların nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərindən səpilməsini xarakterizə edir. Üçüncü oblast  $0.064 \leq Q < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  isə kompozit təbəqədə neytronun polimer matrisadan səpilməsini əks etdirir. Qrafik 3.5.1-də birinci  $0.006 \leq Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  səpilmə aralığı Guinier oblastı adlanır.



Şəkil 3.3.2. Müxtəlif tərkibli YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin və nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS) spektrləri:

I -  $0.006 \leq Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ; II -  $0.02 \leq Q < 0.064 \text{ \AA}^{-1}$ ; III -  $0.064 \leq Q < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$

SANS analizi zamanı müəyyən edildi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəcikləri  $0.006 \leq Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  səpilmə aralığında polimer matrisada aqreqatlar formalaşdırır. Bu aqreqatlar spektrin  $0.006 \leq Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  oblastında əsasən kütlə (həcmi)-fraktal,  $0.02 \leq Q < 0.064 \text{ \AA}^{-1}$  səpilmə aralığında isə qismən səthi-fraktal struktura formalaşdırır və polimer matrisanın həcmi boyunca homogen paylanır [105, s. 3]. Fraktal strukturlar müxtəlif təbiətli periodik olaraq təkrarlanan sistemlərdir. Bildiyimiz kimi  $I(Q) \sim Q^{-D}$  asılılığına görə əgər qrafikin xətti toxunarı (slope) qiyməti  $1 \leq D < 3$  aralığında

yerləşirsə, bu kütlə (və ya həcmi) fraktalı olduğunu təyin edir. Burada  $D$  məhz fraktalın tipini və ölçüsünü (dimension) müəyyən edən əmsaldır. Fraktal strukturlar və onun fiziki mahiyyəti haqqında ətraflı göstərilən ədəbiyyatlarda tanış olmaq olar [27, s. 12749], [26, s. 920]. Nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin polimer matrisada paylanma mexanizmləri və struktur parametrləri *SasView* proqramının köməyi ilə həcmi (kütlə) və səth fraktalı modelindən istifadə edilməklə analiz edilmişdir [140, s. 414-435]. Səpilmə intensivliyi  $I(q)$  modifikasiya edilmiş Ornstein-Zernicke bərabərliyinin köməyi ilə hesablanmışdır. Bərabərliyin bütün komponentləri aşağıda verilmişdir:

$$I(q) = miqyas \times P(q) + fon$$

$$P(q) = \left\{ [1 + (q^2 a)]^{D_m/2} \times [1 + (q^2 b)]^{(6-D_s-D_m)/2} \right\}^{-1} \quad (3.3.4)$$

$$a = R_g^2 / (3 D_m / 2), \quad b = r_g^2 / [-3(D_s + D_m - 6) / 2]$$

$$I(q) = əmsal \times NV^2 (\rho_{zərr.} - \rho_{polimer})^2$$

Burada  $R_g$  – aqreqatın radiusu,  $r_g$  – zərrəciyin ilkin radiusu,  $D_s$  – səth fraktalın dərəcəsi,  $D_m$  – həcmi fraktalın dərəcəsi,  $\rho_{zərr.}$  – zərrəciyin səpilmə sıxlığı və  $\rho_{polimer}$  – polimer matrisanın neytron səpilmə sıxlığı adlanır.

Göründüyü kimi, spektrin  $0.006 \leq Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  oblastında fraktalın ölçüsü  $2.1 < D < 2.3$  arasında dəyişir,  $0.02 \leq Q < 0.064 \text{ \AA}^{-1}$  səpilmə aralığında isə  $3.4 < D < 3.8$  arasında dəyişir. Nəticələr göstərdi ki, polimer matrisada formalaşan hər bir aqreqat əsasən iki-üç ZrO<sub>2</sub> – zərrəcikdən təşkil olunmuşdur. Qeyd edək ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərin aqreqasiyası yalnız kompozit təbəqələrin strukturunda müşahidə edilmir. Hər bir həcmi miqdarlı kompozit təbəqələr üçün qeyd etdiyimiz oblast *SASview* proqramının köməyi ilə formalaşan fraktal-aqreqatların ölçüləri, fraktal diapazonu və fraktal tipi müəyyənləşdirilmiş və cədvəl 3.3.2-də təqdim edilmişdir.

Cədvəl 3.3.2.

YSPE+%ZrO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrdə fraktal-aqreqat strukturu analizinin nəticələri. Burada  $D$  – qrafikin xətti toxunanı (slope),  $D_m$  – kütlə fraktalının ölçüsü,  $D_s$  – səth fraktalının ölçüsü,  $\xi$  – fraktal aralığının başlanğıc qiyməti,  $\lambda$  – isə fraktal aralığının son qiymətidir.

| Nümunələr və aqreqasiya səviyyəsi |    | Slope ( $D$ )            |  | Fraktal ölçüsü |       | Fraktal aralığı |                | Fraktal tipi |
|-----------------------------------|----|--------------------------|--|----------------|-------|-----------------|----------------|--------------|
|                                   |    | Guinier və Porod oblastı |  | $D_m$          | $D_s$ | $\xi$ , nm      | $\lambda$ , nm |              |
| YSPE/1%ZrO <sub>2</sub>           | I  | 2.1 ±0.05                |  | 2.1            | -     | 104.5           | 41.9           | Kütlə        |
|                                   | II | 3.4 ±0.02                |  | -              | 2.6   | 39.3            | 16.1           | Səth         |
| YSPE/5%ZrO <sub>2</sub>           | I  | 2.1 ±0.05                |  | 2.1            | -     | 105.6           | 39.3           | Kütlə        |
|                                   | II | 3.8 ±0.04                |  | -              | 2.2   | 34.9            | 16.1           | Səth         |
| YSPE/10%ZrO <sub>2</sub>          | I  | 2.3 ±0.04                |  | 2.3            | -     | 105.6           | 36.9           | Kütlə        |
|                                   | II | 3.7 ±0.05                |  | -              | 2.3   | 35.3            | 16.9           | Səth         |
| YSPE/20%ZrO <sub>2</sub>          | I  | 2.1 ±0.07                |  | 2.1            | -     | 105.6           | 41.9           | Kütlə        |
|                                   | II | 3.8 ±0.03                |  | -              | 2.2   | 36.9            | 9.2            | Səth         |

Təmiz nano-ZrO<sub>2</sub> -nin səpilmə spektrinə nəzər yetirsək görə bilərik ki, aqreqasiya prosesi zərrəciklərin toz halında da təsbit edilmişdir (şəkil 3.3.3 b). Bu isə o deməkdir ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərin aqreqasiyası polimer matrisa daxilində olmasından asılı olmayaraq sərbəst toz halında olduğu kimi baş verir. Polimer matrisada nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin formalaşdırdıqları aqreqatların xarakteristik parametrləri Porod tənliyindən əldə edilmişdir [106, s. 6]:

$$I(Q) = 2\pi(\rho_{nanoparticle} - \rho_{polymer}) \cdot Q^{-4} \cdot (S/V) \quad (3.3.5)$$

Burada  $\rho_{zərr.}$  və  $\rho_{polimer}$  nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin və polietilen matrisanın neytron səpilmə sıxlıqlarıdır.  $S/V$  nano-ZrO<sub>2</sub> aqreqatlarının vahid həcmdəki ümumi səth sahəsidir. Şəkil 3.3.3 b-də spektrin  $0.006 \leq Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  aralığında  $D=2.12$  nano-ZrO<sub>2</sub> aqreqatlarının formasını,  $0.02 \leq Q < 0.064 \text{ \AA}^{-1}$  aralığında  $D=4.12$  isə onun

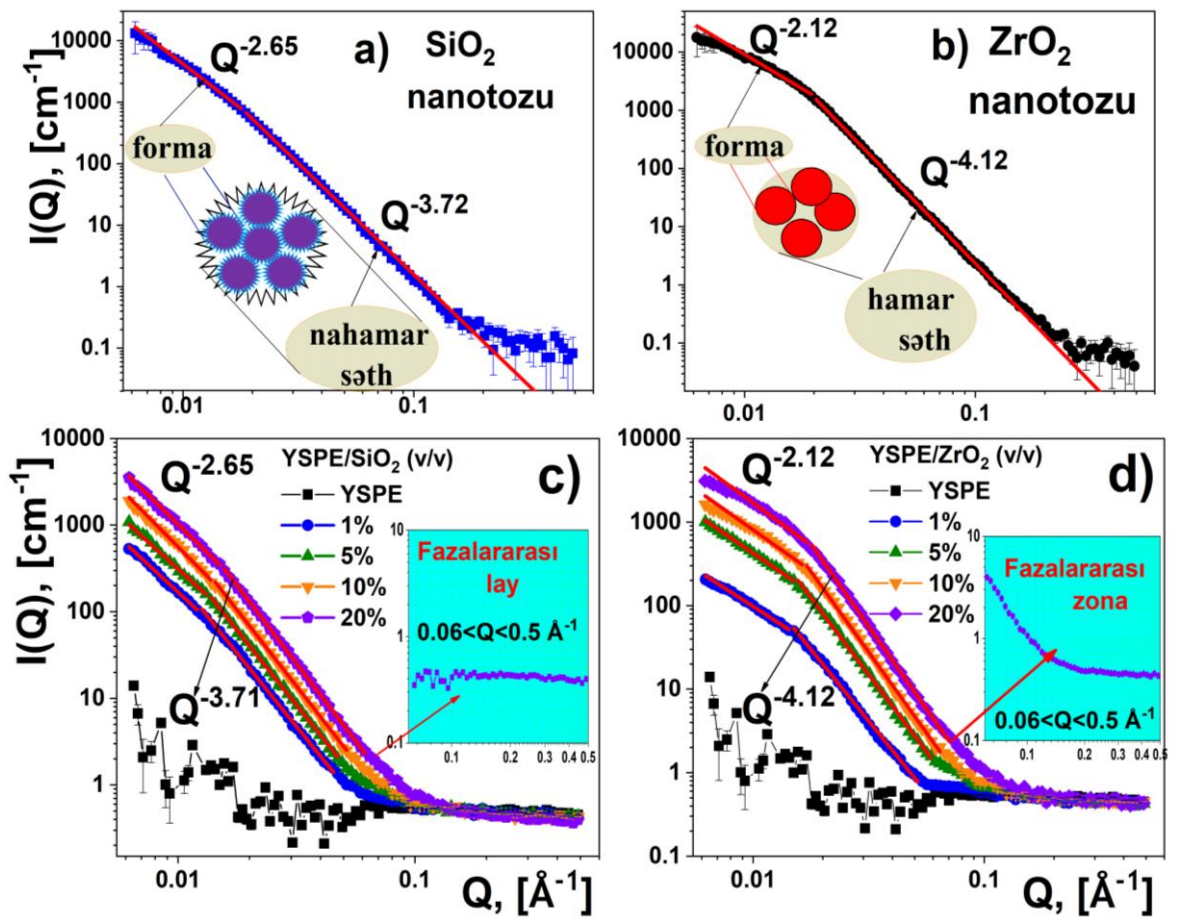
hamar səth morfologiyasına malik olmasını xarakterizə edir [161, s. 781–785], [160, 635–658].

Şəkil 3.3.3-də təmiz nano-SiO<sub>2</sub> (a) tozunun və müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> (c) kompozit təbəqələrinin SANS spektrləri təqdim edilmişdir. Müəyyən edildi ki, spektrin  $0.006 \leq Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  oblastında kütlə-fraktal,  $0.02 \leq Q < 0.064 \text{ \AA}^{-1}$  səpilmə aralığında isə olduqca kələkötür morfologiyalı səth-fraktal struktura formalaşır. Müəyyən edildi ki,  $0.06 \leq Q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  intervalında YSPE/SiO<sub>2</sub> təbəqələri üçün  $I(Q)$  asılılığı sabitdir və polimer matrisadan səpilməni əks etdirir, lakin YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitində isə bu aralıqda əlavə bir səpilmə meydana çıxır (Şəkil 3.3.3 d). Bu əlavə səpilməni, nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin yaxın ətrafında meydana çıxan aşağı-sıxlıqlı polimer zəncirləri olan boşluqlara/zonalara aid edirik [106, s. 6]. Spektrlərin analizi göstərmişdir ki, YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitində polimer matrisadan səpilməni əks etdirən  $0.06 \leq Q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  intervalında əlavə bir səpilmə müşahidə edildiyi halda (Şəkil 3.3.3,d), YSPE/SiO<sub>2</sub> nümunələri üçün  $I(Q)$  asılılığı sabit qalır, yəni heç bir səpilmə müşahidə edilmir (Şəkil 3.3.3,c). Bu əlavə səpilməni, olduqca qeyri-aktiv, hamar, aşağı effektiv səth sahəsinə və sferik morfologiyaya malik, matrisa ilə zəif qarşılıqlı təsirdə olan nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin səthi və polimer matrisa arasındakı sərhəddə formalaşan, qalınlığı təqribən  $\sim(10 \pm 1) \text{ nm}$  ətrafında olan ***aşağı sıxlıqlı fazalararası zona*** yaradır [112, s. 130; s. 131].

Nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərdən fərqli olaraq, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri məsaməli, nahamar morfologiyaya və aktiv effektiv səth sahəsinə malik olduğundan polimer matrisa ilə daha güclü qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə doldurucunun səthi ilə polimer matrisa arasında güclü adgeziv əlaqə yaranır (şəkil 2,c). Bu isə bizə YSPE/nano-SiO<sub>2</sub> kompozit sistemlərində polimer-doldurucu fazalararası zona əvəzinə hər iki fazanı birləşdirən, qalınlığı təqribən  $\sim 3 \pm 1 \text{ nm}$  ətrafında olan fazalararası ***sərhəd layının*** yarandığını söyləməyə əsas verir [112, s. 130; s. 131].

Buradan belə nəticəyə gəldi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri polimer matrisa ilə praktiki olaraq çox zəif qarşılıqlı təsirdə olur. Eyni zamanda müəyyən olundu ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərdən fərqli olaraq nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri ilə polimerin makromolekul

zəncirləri arasında fazalararası zona və ya boşluq yoxdur (şəkil 3.3.2 c). Bu səbəbdən də nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisanın bütün həcmi boyunca makromolekul zəncirləri ilə kəskin qarşılıqlı təsirdə olur. Beləliklə hər iki polimer/kompozit sistemdə 1-dən 100% -ə qədər müxtəlif φ həcmi konsentrasiyalarda neytronun səpilməsi, polimer matrisindəki kompozitin həcmi nisbəti ilə həm SiO<sub>2</sub>, həm də ZrO<sub>2</sub> üçün çox yaxşı dəqiqliklə fərqlənir. Bu səbəbdən, toz halında və polimer matrisada nanohissəcik aqreqlarının forma və ölçülərinin dəyişmədiyi üçün səpilmə toz halındakı ilkin paylanma ilə təyin olunduğu qənaətinə gələ bilərik.



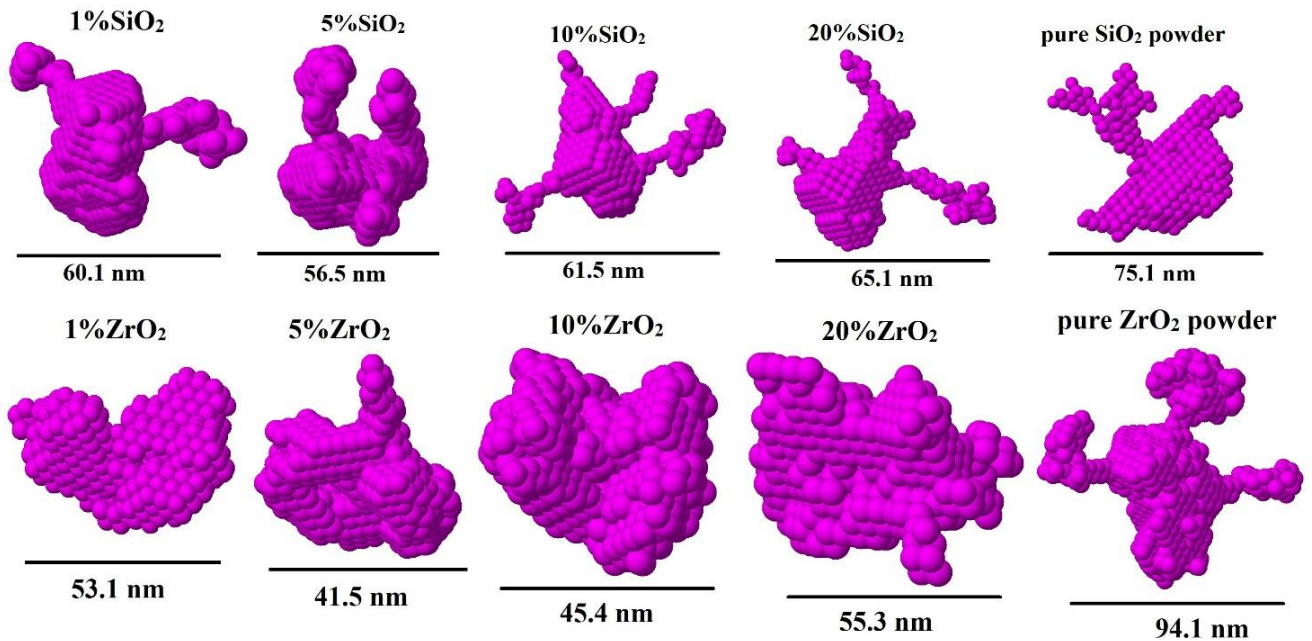
Şəkil 3.3.3. SiO<sub>2</sub> (a), ZrO<sub>2</sub> (b) nanohissəcikləri və müxtəlif tərkibli YSPE+% SiO<sub>2</sub> (c) və YSPE+% ZrO<sub>2</sub> (d) kompozit təbəqələrinin SANS spektrləri

Bundan əlavə müəyyən olundu ki, polimer matrisada konsentrasiyanın artması ilə zərrəciklərin aqreqasiya dərəcəsi 1.88-dən 2.63-ə qədər yüksəlir və aqreqlararası məsafə 159.4 nm-dən 25.9 nm-ə qədər azalır (cədvəl 3.3.3).

Cədvəl 3.3.3.

YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer kompozit təbəqələrin kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi (SANS) spektrlərindən alınan nəticələr. Burada  $\omega$  – doldurucunun faizlə həcmi miqdarı,  $R_g$  – zərrəciyin fırlanma radiusu,  $V_p$  – aqreqatın həcmi,  $L$  – aqreqatın maksimal uzunluğu,  $N_{agg}$  – aqreqasiya dərəcəsi və  $D$  – aqreqatlararası məsafədir.

| $\omega$ ,<br>vol. % | $\omega$ ,<br>mass. % | $V_p$ nm <sup>3</sup> | $R_g$ , nm | $L$ , nm | $N_{agg}$ | $D$ , nm |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|----------|-----------|----------|
| 1                    | 2.7                   | 15400                 | 15.3 ±0.9  | 60.1     | 1.88      | 159.4    |
| 3                    | 4.6                   | 16651                 | 15.6 ±1.4  | 55.8     | 2.04      | 113.8    |
| 5                    | 12.7                  | 17800                 | 15.7 ±1.2  | 61.3     | 2.18      | 97.8     |
| 10                   | 23.5                  | 19600                 | 16.9 ±1.9  | 61.5     | 2.39      | 80.2     |
| 20                   | 40.8                  | 21500                 | 17.5 ±1.8  | 65.1     | 2.63      | 65.9     |
| SiO <sub>2</sub>     | –                     | 24200                 | 18.8 ±1.3  | 75.1     | 2.96      | –        |



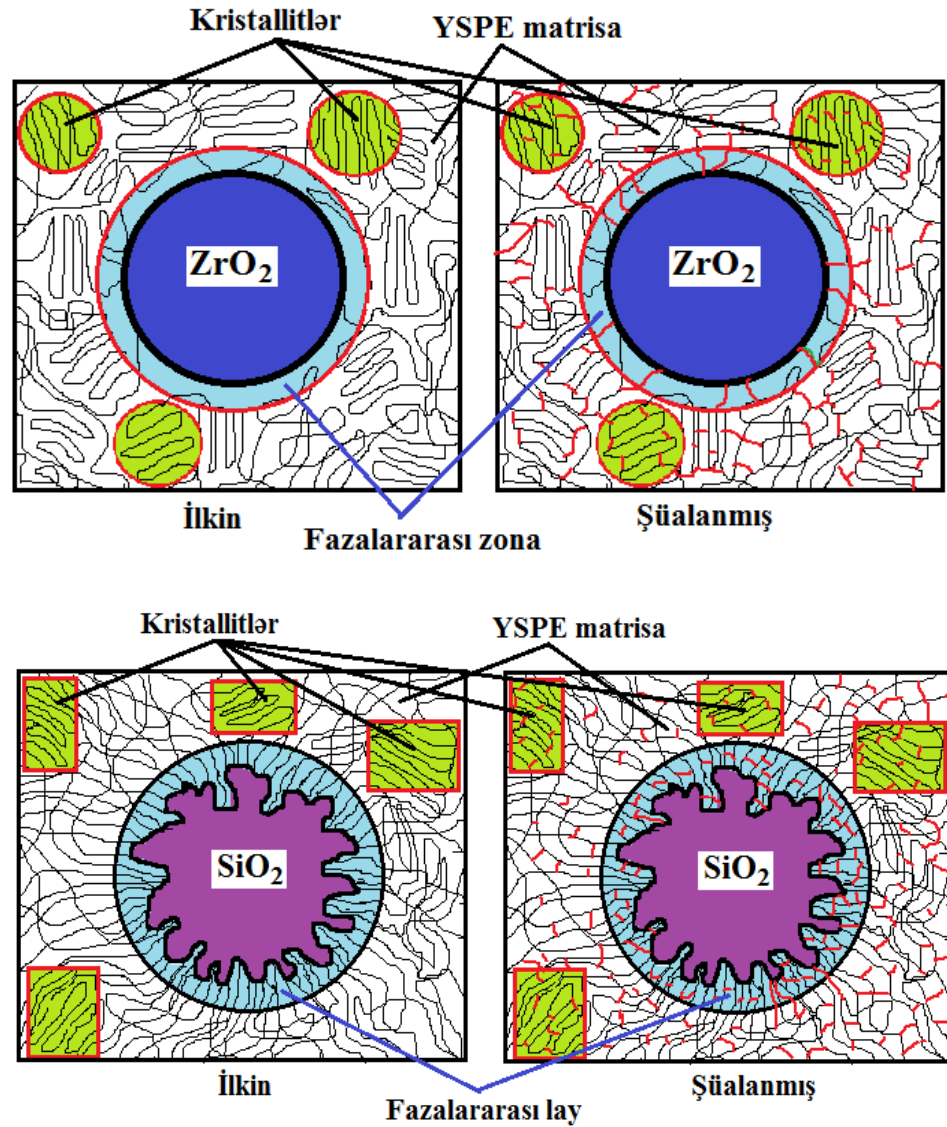
Şəkil 3.3.4. YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin strukturunda yaranan aqreqatların MASSHA programının köməyi ilə modelləşdirilmiş 3D görüntüləri.

Hər iki doldurucunun formalaşdırdığı aqreqlər polimer matrisada homogen paylanırlar. Hər iki kompozit sistem üçün aqreqlər **MASSHA** programı ilə modelləşdirilmiş və 3D görüntüləri şəkil 3.3.4.-də təsvir edilmişdir.

Umumiyyətlə elmi ədəbiyyatda polimer-doldurucu fazalararası sərhəddi və bu sərhəddə gedən proseslər haqqında geniş diskussiyalar aparılır [29, s. 6567-6568], [134, s. 2935-2936]. Yuxarıda aparılan tədqiqatların nəticələri bu polimer-doldurucu fazalararası oblastının strukturunun doldurucunun növü, forması (həndəsi quruluşu), strukturu, xassələri və səthinin energetik aktivliyindən (səthinin effektiv sahəsindən) asılı olduğunu bir daha sübut etmiş oldu. Hesab edirik ki, bu oblastlar bir halda (nano-ZrO<sub>2</sub>) polimer-doldurucu fazalararası zonası (boşluqlar) (interfacial region), digər halda isə (nano-SiO<sub>2</sub>) polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layı kimi adlandırılır. Bu zonalar kifayət qədər böyük olub bəzən doldurucu hissəciklərinin ölçüsü ilə müqayisə edilə bilən olur və təqribən (kürə modeli ilə aproksimasiya olunur)  $\sim 10\pm 1$  nm səviyyəsinə çatır. Fazalararası oblastın xarakteri kompozitlərin bir çox fiziki xassələrinin, məsələn, dielektrik relaksasiya proseslərinin formalaşmasında xüsusi rol oynayır.

Doldurucu qismində istifadə etdiyimiz metal oksidlərin fərqli effektiv səth sahəsinə malik olması öz əksini artıq onlar əsasında kompozitlərin fərqli xassələrində də tapmışdır. Bu kompozitlərin SANS spektrlərinin müqayisəli analizi (şəkil 3.3.3. c və d) doldurucuların fazalararası sərhəd oblastının fərqli struktura malik olduğundan xəbər verir. Göründüyü kimi, YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitində fazalararası oblastın xarakteri ilə YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitində fazalararası oblastın xarakteri tamamilə fərqlidir. YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitində fazalararası oblast boşluq, yəni **fazalararası aşağısıxlıqlı zona** şəklində olduğu halda, YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitində fazalararası oblastda heç bir boşluq nəzərə çarpmır və polimer matrisa SiO<sub>2</sub>-nin səthi ilə təmasda olaraq **fazalararası sərhəd layı** yaranır. Bunun belə olduğunu kompozitlərin SEM görüntüləri də sübut edir (şəkil 3.2.2, k və 3.2.4, c). Buradan belə nəticəyə gələ bilərik ki, YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitlərində polimer-doldurucu sərhəddində **fazalararası lay** formalaşır, YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərində isə polimer-doldurucu sərhəddində

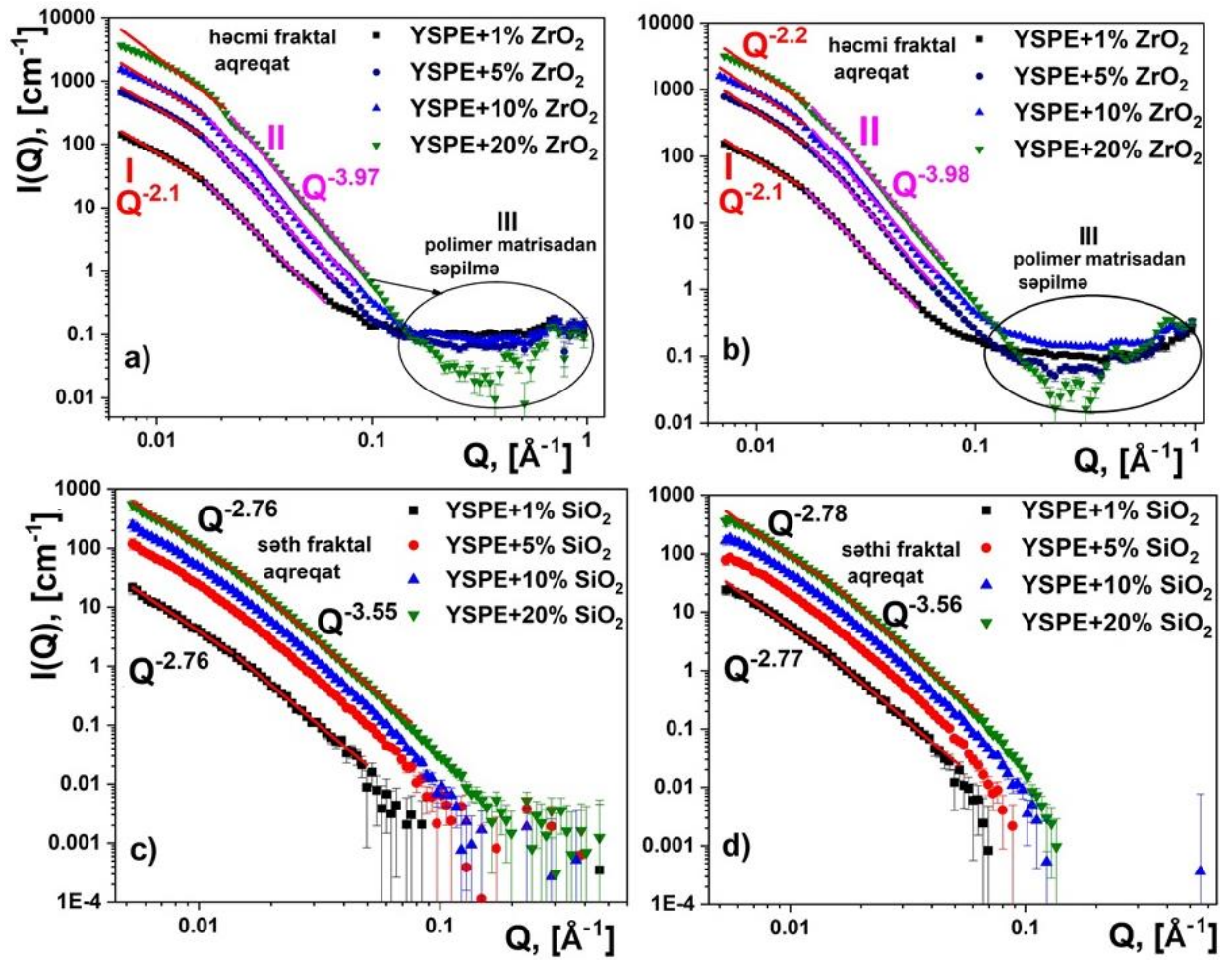
*fazalararası zona*, yəni *fazalararası aşağısıxlıqlı zona* yaranır[112, s. 130; s. 131]. Dediklərimizin sxematik təsviri aşağıdakı şəkildə verilmişdir (Şəkil 3.3.5).



**Şəkil 3.3.5.** YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitlərində polimer-doldurucu sərhəddində formalaşan fazalararası oblastların fərqli strukturunun sxematik təsviri. Şüalanmadan sonra baş verən tikilmələri sxematik olaraq qırmızı rəngdə təsvir etmişik.

Aşağıda ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə 100 və 500 kQr dozada şüalandırılmış müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin kiçik-bucaqlı neytron səpilmə (SANS) spektrləri təsvir edilmişdir (Şəkil 3.3.6).

SANS spektrlərindən müəyyən olundu ki, 100 kQr və 500 kQr dozalarda ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer kompozit təbəqələrdə hər iki doldurucunun polimer matrisada formalaşdırdığı fraktal-aqreqat struktura praktiki olaraq təsir etmir. Radiasiyanın təsiri hər iki dolduruculu kompozitdə yalnız polimer matrisanın özündə neytron səpilmə oblastında müşahidə edilmişdir [105, s. 3].



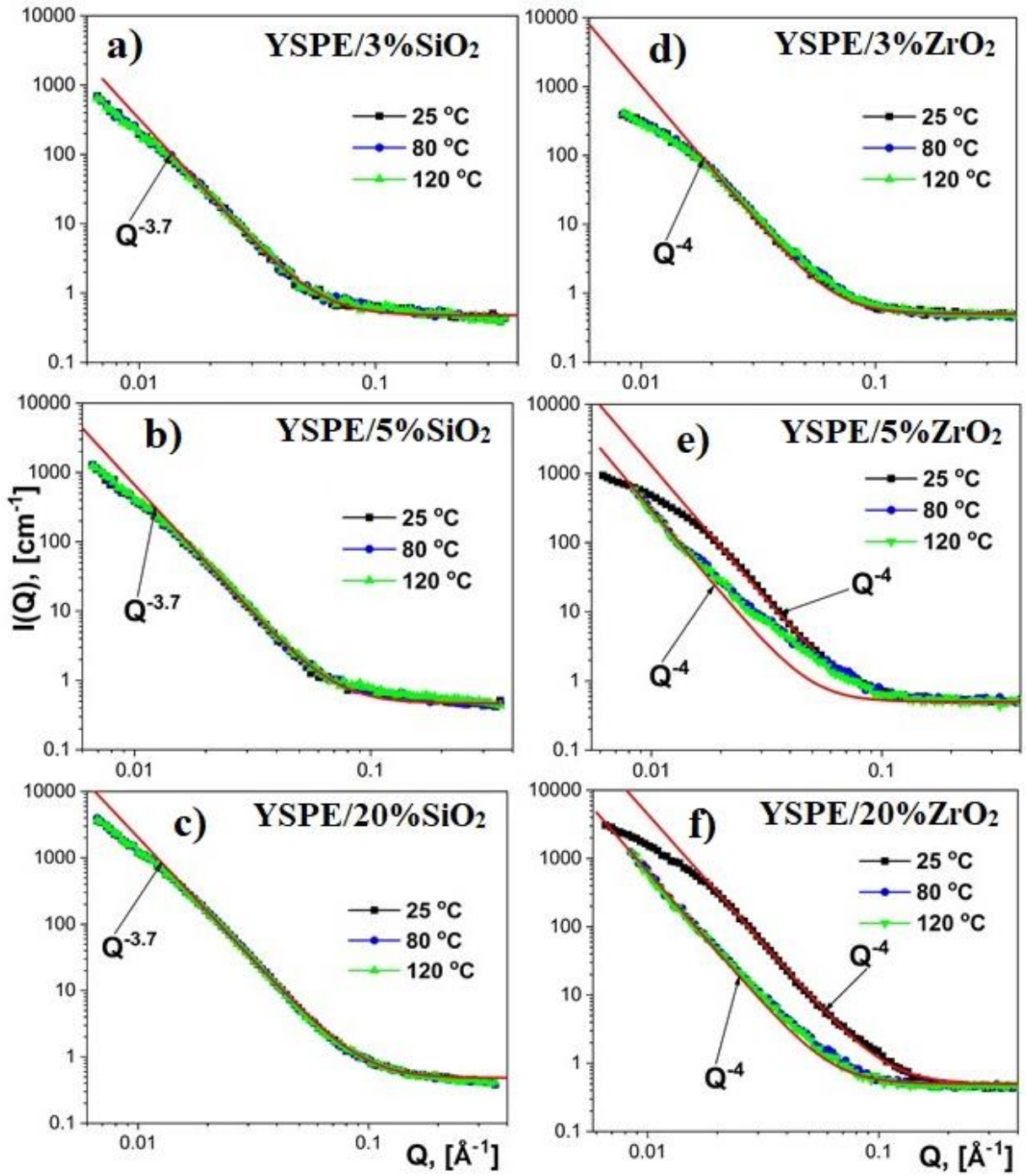
Şəkil 3.3.6. İonlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə 100 (a; c) və 500 kQr dozada (b;d) şüalandırılmış müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> (a;b) və YSPE/%SiO<sub>2</sub> (c;d) kompozitlərdən kiçik-bucaqlı neytron səpilmə (SANS) spektrləri.

Eyni zamanda müəyyən edildi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin polimer matrisada aqreqasiya dərəcəsi  $N_{agg} = 1.2 \sim 2.1$  arasında dəyişmişdir. Nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri üçün isə aqreqasiya dərəcəsi  $N_{agg} = 1.88 \sim 2.63$  dəyişdiyi təsbit edildi. Müəyyən

edilmişdir ki, şüalanmadan öncə, polimer matrisada doldurucunun miqdarı artdıqca aqreqlararası məsafə 95.7 nm – 37.7 nm aralığında dəyişir. Anoloji azalma tendensiyası şüalanmadan sonra da təkrarlanmışdır. Yəni, 100 kQr dozada şüalanmış nümunələrdə aqreqlararası məsafə 97.6 nm –39.4 nm, 300 kQr dozada 93.6 nm – 41.1 nm, nəhayət 500 kQr dozada isə 100.7 nm –42.6 nm arasında dəyişmişdir [105, s. 3]. Müəyyən olundu ki, həm nano-ZrO<sub>2</sub> həm də nano-SiO<sub>2</sub> aqreqlarının ölçüləri və aqreqlarıya dərəcəsi praktiki olaraq şüalanma dozəsindən asılı deyil. Beləliklə müəyyən olunmuşdur ki, hər bir həcmi miqdarlı kompozit təbəqələrdə fraktal-aqreqlar struktura [101, s. 57], aqreqlarıya dərəcəsi və aqreqlararası məsafə şüalanma dozəsindən praktiki olaraq asılı deyil. Radiasiyanın təsir effekti yalnız polimer matrisanın özündə təsbit edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nano doldurucunun polimer matrisaya əlavə edilməsi onun radiasiya dayanıqlığını yüksəldir. Hər iki kompozit sistem 500 kQr dozaya qədər ionlaşdırıcı radiasiya fonunda izolyasiya materialı kimi istifadə edilə bilər. Lakin YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitləri YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitləri ilə müqayisədə radiasiyaya daha dayanıqlıdır.

### **3.4. Temperaturun YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərin strukturuna təsirinin kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi üsulu ilə tədqiqi**

Doldurucunun müxtəlif həcmi miqdarında alınmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin strukturu müxtəlif temperaturlarda kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi metodu ilə öyrənilmişdir. Ölçmələr “YuMO” spektrometrinin köməyi ilə hər bir konsentrasiyalı nümunə üçün xüsusi hazırlanmış alüminium küvetlərdə 30 dəq müddətində, müxtəlif temperaturlarda (80 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C) saxlanılmaqla ölçülmüşdür. Şəkil 3.4.1-də 3 fərqli temperaturda (25, 80, 120 °C) ölçülmüş 3, 5 və 20% həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer kompozitlərindən kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi spektrləri təqdim edilmişdir.



**Şəkil 3.4.1.** Fərqli temperaturlarda polimer kompozit təbəqələrindən kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi spektrləri: (a) YSPE/3%SiO<sub>2</sub>; (b) YSPE/5%SiO<sub>2</sub>; (c) YSPE/20%SiO<sub>2</sub>; (d) YSPE/3%ZrO<sub>2</sub>; (e) YSPE/5%ZrO<sub>2</sub>; (f) YSPE/20%ZrO<sub>2</sub>

Göründüyü kimi, YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin SANS spektrlərində  $25\text{ °C} \leq T < 120\text{ °C}$  temperatur intervalında struktur dəyişikliyi müşahidə olunmur. Lakin YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitləri üçün isə doldurucunun 3% həcmi miqdarından sonra  $25\text{ °C}$

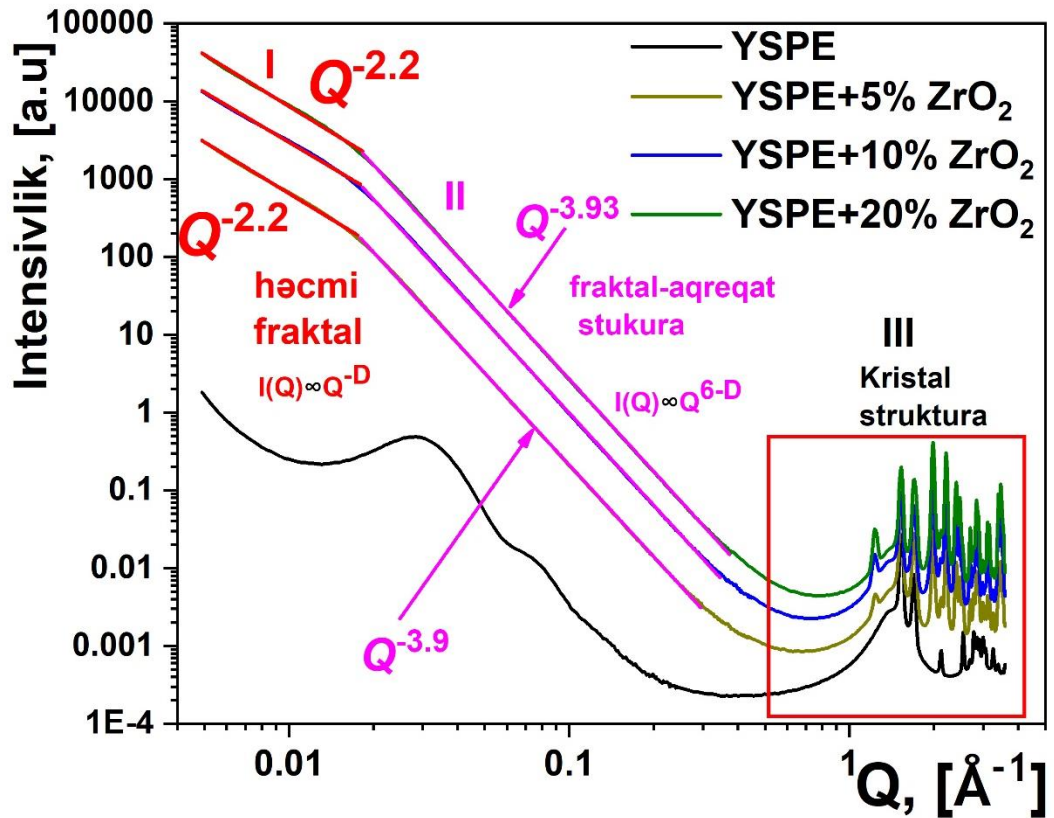
$\leq T < 120^{\circ}\text{C}$  temperatur intervalında çəkilməmiş SANS spektrlərində kəskin struktur dəyişikliyi baş verir. Bunun səbəbi çox güman ki, polimer matrisada mövcud olan qüsurların nanozərrəciklər tərəfindən zəbt olunması və polimer zəncirləri ilə  $\text{ZrO}_2$  nanohissəcikləri arasında yaranan qarşılıqlı təsirin artmasıdır [106, s. 6].

Nano- $\text{SiO}_2$  zərrəciklərinin sferik morfolojiyaya və məsaməli kələ-kötür səthə malik olması birincisi polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layının yaranmasına, ikincisi nanozərrəciyin polimer matrisa ilə olduqca güclü qarşılıqlı təmasına şərait yaradır. YSPE/ $\text{SiO}_2$  kompozitlərində daha yüksək kvazi-nizamlılıq və struktur mükəmməlliyi də kifayət qədər yüksək polimer-nanodoldurucu qarşılıqlı təsirindən xəbər verir. YSPE/ $\text{ZrO}_2$  kompozit sistemində isə əksinə, 5% həcmi miqdardan başlayaraq yüksək konsentrasiyalarda tamamilə fərqli tendensiya aşkar edildi. Belə ki, polimer matrisada nano- $\text{ZrO}_2$  doldurucunun həcmi miqdarı 5% olduqda və bu həddi keçdikdə (10 – 20%) temperaturun artması ilə  $80^{\circ}\text{C}$  – də kompozit təbəqələrdə kəskin struktur dəyişikliyi təsbit edildi.

Əvvəlki tədqiqatlarda YSPE/ $\text{ZrO}_2$  kompozitində fazalararası oblastda, nano- $\text{ZrO}_2$  zərrəciklərinin yaxın ətrafında matrisa ilə hissəcik arasında təmasın zəif olduğunu və **aşağı sıxlıqlı fazalararası zona** formalaşdığını söyləmişdik. Hesab edirik ki, nisbətən yüksək temperaturlarda ( $80\text{-}120^{\circ}\text{C}$ ) aparılan ölçmələr zamanı kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi spektrlərində baş verən dəyişikliklərin səbəbi, eksperimentlərin şərtindən də göründüyü kimi, temperaturun təsiri altında  $t = 30$  dəqiqə müddətində qalan nümunənin **aşağı sıxlıqlı fazalararası zonasının** strukturunun dəyişərək **yuxarı sıxlıqlı fazalararası zonaya** və ya **fazalararası laya** keçməsidir. Temperaturun artması ilə kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi spektrlərində keçidin kəsilməz olaraq dəyişməsi bunun belə olduğunu söyləməyə əsas verir. YSPE/ $\text{ZrO}_2$  kompozitlərindən fərqli olaraq YSPE/ $\text{SiO}_2$  kompozitlərində fazalararası oblastda **aşağı sıxlıqlı fazalararası zonanın yox fazalararası layın** formalaşması və müqayisə zamanı yüksək temperaturlarda çəkilməmiş YSPE/ $\text{ZrO}_2$  kompozitlərinin kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi spektrlərinin YSPE/ $\text{SiO}_2$  kompozitlərinin spektrlərinə tamamilə oxşarlığı deyilənlərin doğru olduğunu göstərir.

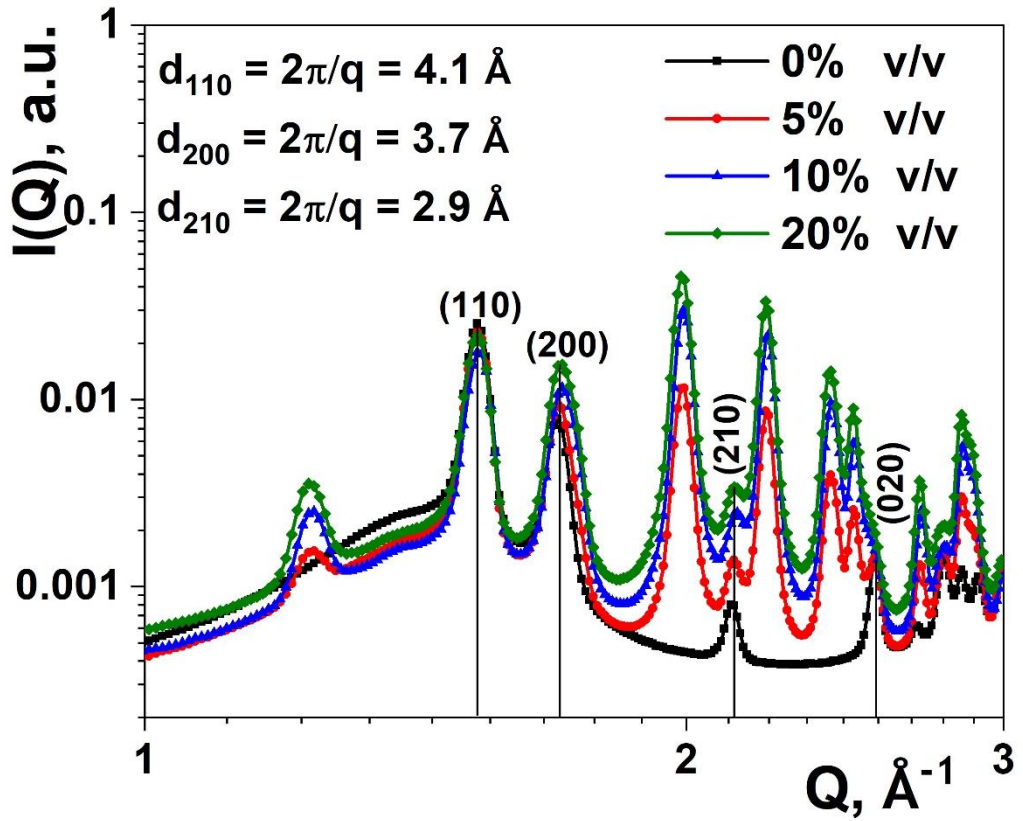
### 3.5. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin strukturunun rentgen şüalarının kiçik-bucaqlı səpilməsi (SAXS) metodu ilə tədqiqi

İlkin və müxtəlif dozalarda ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərin nanostruktur *Rentgen şüalarının kiçik-bucaqlı səpilməsi* (SAXS) metodu ilə də analiz edilmişdir. SAXS bizə materialın 1 – 100 nm intervalında strukturu haqqında informasiya verir. Şüalanmadan əvvəl təmiz polietilenin və müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrinin SAXS spektrləri təqdim edilmişdir (Şəkil 3.5.1).



Şəkil 3.5.1. Təmiz YSPE və müxtəlif həcmi miqdarda alınmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrinin SAXS spektrləri

Göründüyü kimi spektrlər əsasən üç oblasta ayrılır. Birinci  $0.006 < Q < 0.017 \text{ \AA}^{-1}$  oblastı nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərin polimer matrisada aqreqatlar formalaşdırdığını təyin edir. İkinci oblast  $0.017 < Q < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  aqreqatların fraktal struktur şəklində paylanması müəyyən edir. Nəhayət üçüncü oblast  $1 < Q < 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  həm yüksək-sıxlıqlı polietilenin, həm də nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin kristal qəfəs strukturunu (lattice structure) təyin edir. Bu spektrlər WAXS spektrləri adlanır.

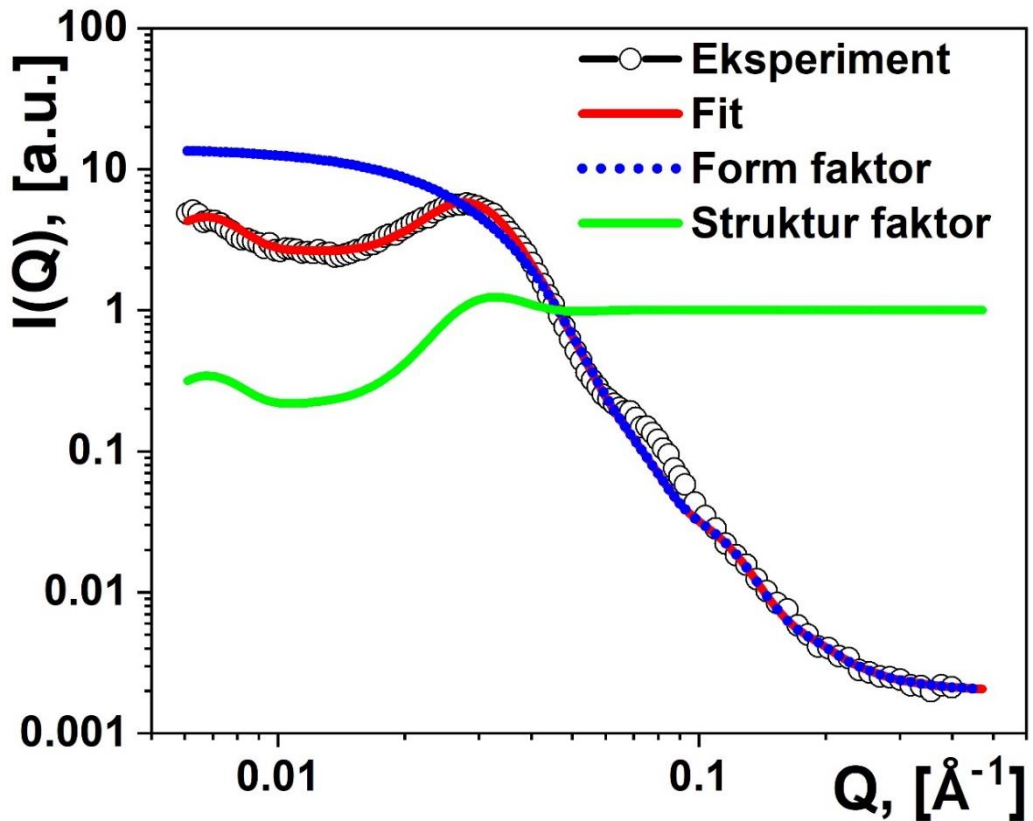


**Şəkil 3.5.2. Təmiz YSPE və müxtəlif konsentrasiyalı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin rentgen şüalarının böyük-bucaqlı səpilmə (WAXS) spektrləri**

Bu oblastda spektrlərin analizi göstərir ki, yüksək-sıxlıqlı polietilen ortorombik stukturaya, nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri isə monoklinik kristal quruluşa malikdir. Şəkil 3.5.2-dəki WAXS spektrlərində (110) və (200) reflekslərindəki piklər məhz polietilenin ortorombik singoniyaya malik olduğunu təyin edir. Bu reflekslərdə polimerin qəfəs periodu analogi olaraq  $d_{110}=4.1 \text{ \AA}$ ,  $d_{200}=3.7 \text{ \AA}$  və  $d_{210}=2.9 \text{ \AA}$  qiymətləri alır. Digər tərəfdən WAXS göstərir ki, polimer matrisada nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin

konsentrasiyası 0-dan 20%-ə qədər artması ilə polietilenin ortorombik difraksiya reflekslərinin parametrlərinə (amplitudasına, yarım-eni) təsir etmir və polimer matrisada lamellərin nizamlı quruluşunu praktiki olaraq dəyişmir.

Eyni zamanda YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin SAXS spektrlərinin ümumi analizi göstərdi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisada 2-3 zərrəciyin aqreqasiyası ilə əsasən həcmi-fraktal formalaşdırır. SAXS nəticələri bütünlüklə kiçik-bucaqlı neyton səpilməsi (SANS) ilə olduqca yaxşı uzlaşır və həmin nəticələri təsdiq edir. İndi isə təmiz polietilen (YSPE) təbəqəsinin SAXS spektrinə nəzər yetirək (şək.3.5.3.). Göründüyü kimi burada da spektr əsasən üç səpilmə oblastına malikdir. Birinci oblast  $0.006 < Q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  polietilenin fibril struktura malik olduğunu göstərir. Hansı ki, bu struktura SEM mikrogörüntülərində də öz təsdiqini tapmışdır (şəkil 3.2.1. a). İkinci oblast  $0.01 < Q < 0.09 \text{ \AA}^{-1}$  polietilenin kristal lamel struktura malik olduğunu göstərir.



Şəkil 3.5.3. Təmiz yüksək-sıxlıqlı polietilenin (YSPE) SAXS spektri

SAXS spektrlərinin analizi zamanı müəyyən olundu ki, təmiz yüksək-sıxlıqlı polietilenin kristal strukturunu formalaşdırən lamel təbəqələrin sayı  $N=7$  bərabərdir. Qeyd edək ki, təmiz polietilen üçün lamel strukturu SAXS analizi ilə para-kristal model əsasında müəyyən edilmişdir [160, s. 635–658], [175, s. 349–357].

$$I(Q) = N \cdot \Delta\rho^2 \cdot P(Q) \cdot S(Q)$$

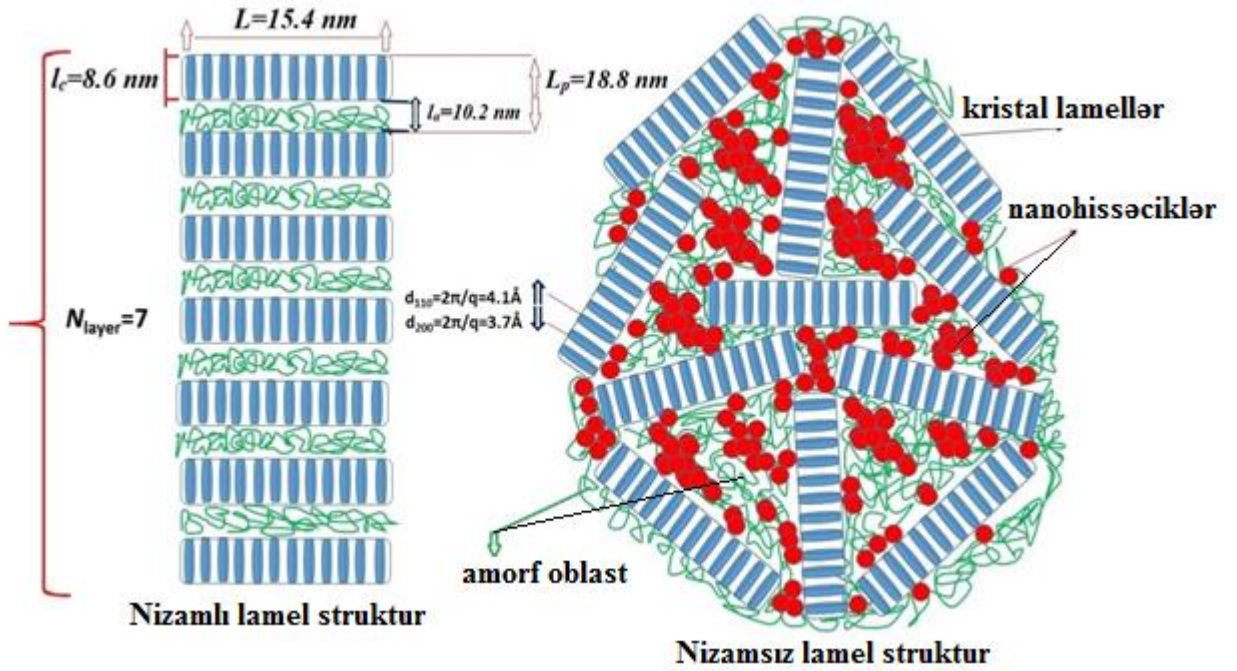
$$P(Q) = 4 \cdot \int_0^{\pi/2} \left( \frac{J_1(QR \sin(\varphi))}{QR \sin(\varphi)} \cdot \frac{\sin(QT \cos(\varphi/2))}{QT \cos(\varphi/2)} \right)^2 \sin(\varphi) d\varphi \quad (3.5.1)$$

$$S(Q) = 1 + \frac{2}{N} \cdot \sum_{k=1}^{N-1} (N-k) \cdot \cos(kQd) \cdot \exp\left(-k \frac{(Q\sigma)^2}{2}\right)$$

Burada  $N$  – lamelyar təbəqələrin sayı,  $P(Q)$  –  $T$  qalınlıqlı və  $R$  radiuslu sadə silindirik formalı bir laylı təbəqənin form faktorudur,  $S(Q)$  – struktur faktor,  $d$  – laylı təbəqələrin periodlararası məsafəsidir,  $\sigma$  – ikinci növ nizamsızlığın dərəcəsilə (degree of disorder of second kind) bağlı olan parametrdir,  $\Delta\rho$  – Rentgen səpilmə sıxlığıdır. Qeyd edək ki, form faktor və struktur faktor 3.5.1 bərabərliyindəki model istifadə edilməklə şəkil 3.5.2-də təsvir edilmişdir. Göründüyü kimi spektr əsasən üç səpilmə oblastına malikdir. Birinci oblast  $0.006 < Q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  polietilenin fibril struktura malik olduğunu göstərir. Hansı ki, bu struktura SEM mikrogörüntülərdə öz təsdiqini tapmışdır (şəkil 3.2.1 a). İkinci oblast  $0.01 < Q < 0.09 \text{ \AA}^{-1}$  polietilenin kristal lamelyar struktur quruluşu malik olduğunu göstərir. Göstərilən müəlliflər də öz işlərində sadaladığımız aralıqların polietilenin fibril, lamelyar və kristal qəfəs struktura aid olmasını sübuta yetirmişlər [157, s. 614]. Para-kristal modelə görə kristallaşan lamel təbəqənin qalınlığı  $l_c=8.6 \text{ nm}$ , xətti lamelin uzunluğu isə  $L \sim 2R=15.4 \text{ nm}$ -ə bərabərdir. Lamellərarası amorf oblastın qalınlığı isə təqribən  $l_a=10.2 \text{ nm}$  müəyyən edilmişdir.

Bundan əlavə məlum oldu ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərindən fərqli olaraq nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin polietilen matrisaya əlavə edilməsi lamellərin nizamlı quruluşunu tamamilə dağıdır (şəkil 3.5.4.). Qeyd edək ki, nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərin YSPE matrisanın

kristal-lamel quruluşunun nizamlılığına təsirinin sxematik təsviri şəkil 3.5.4.-də göstərilmişdir.

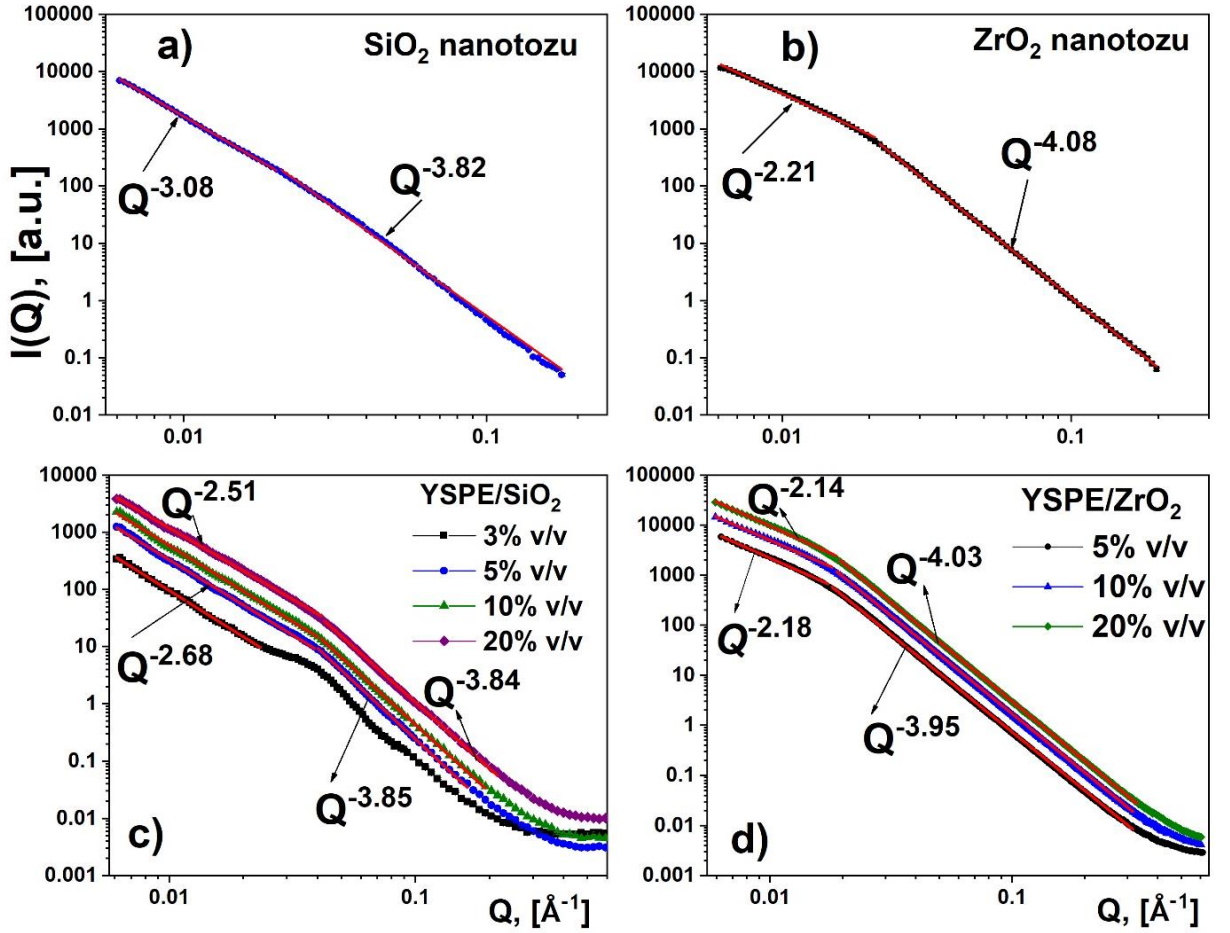


**Şəkil 3.5.4. Nanohissəciklərin YSPE matrisanın struktur quruluşuna təsirinin sxematik təsviri**

Bu effekti şəkil şək.3.5.5, c-də müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/% ZrO<sub>2</sub> və YSPE/% SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin SAXS spektrlərinin müqayisəsində də görmək olar. Polimer matrisaya nanohissəciklərin əlavə edilməsi ilə lamellər arasında nizamlılığın pozulması və lamel şəkilli kristallitlərin (şəkil 3.5.5 c.) xaoslu paylanması müşahidə olunur. 3% həcmi konsentrasiyalı YSPE/nano-SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrində zəif korrelyasiya piki müşahidə edilir, yəni, kompozitdə doldurucunun 3% miqdarına qədər polietilendə lamellərarası nizamlı əlaqə saxlanılır. Lakin kompozitdə konsentrasiyanın 5% və daha yüksək miqdarlarında lamellər arasındakı korrelyasiya piki tamamilə itir, yəni lamellərin nizamlı (quruluşu) düzülüşü pozulmuş olur.

Təmiz nano-SiO<sub>2</sub> və nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərindən səpilmə spektrlərində iki fərqli qanunauyğunluq müşahidə edilir (şək. 3.5.4 a, b). Səpilmənin  $0.006 < Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$

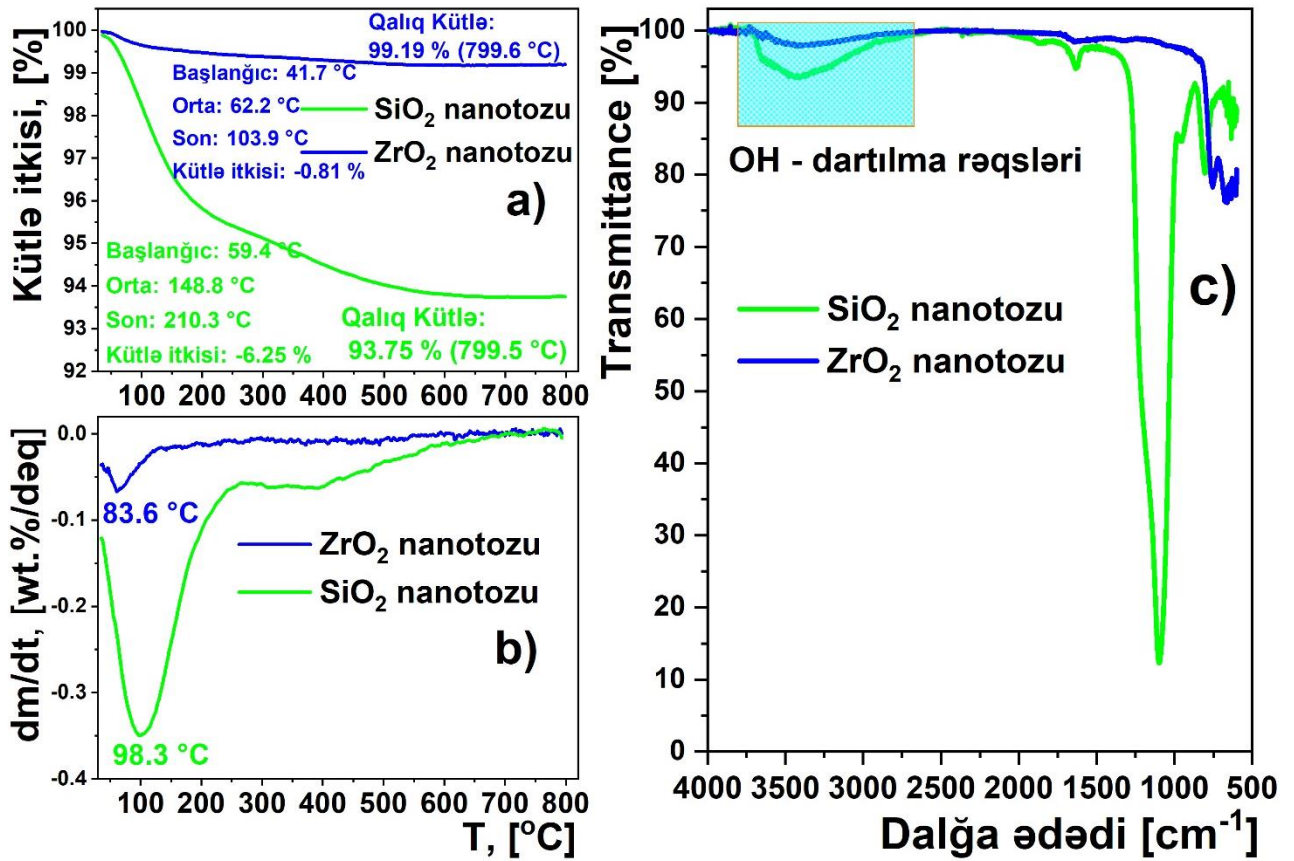
oblastında nanozərrəciklər bir-birinə bağlı polidispers aqreqlər formalaşdırır. Bunu SEM və AGM analizləri də sübut etmişdir.



Şəkil 3.5.5. SiO<sub>2</sub> (a), ZrO<sub>2</sub> (b) nanohissəcikləri və müxtəlif tərkibli YSPE+%SiO<sub>2</sub> (c) və YSPE+%ZrO<sub>2</sub> (d) kompozitlərinin SAXS spektrləri

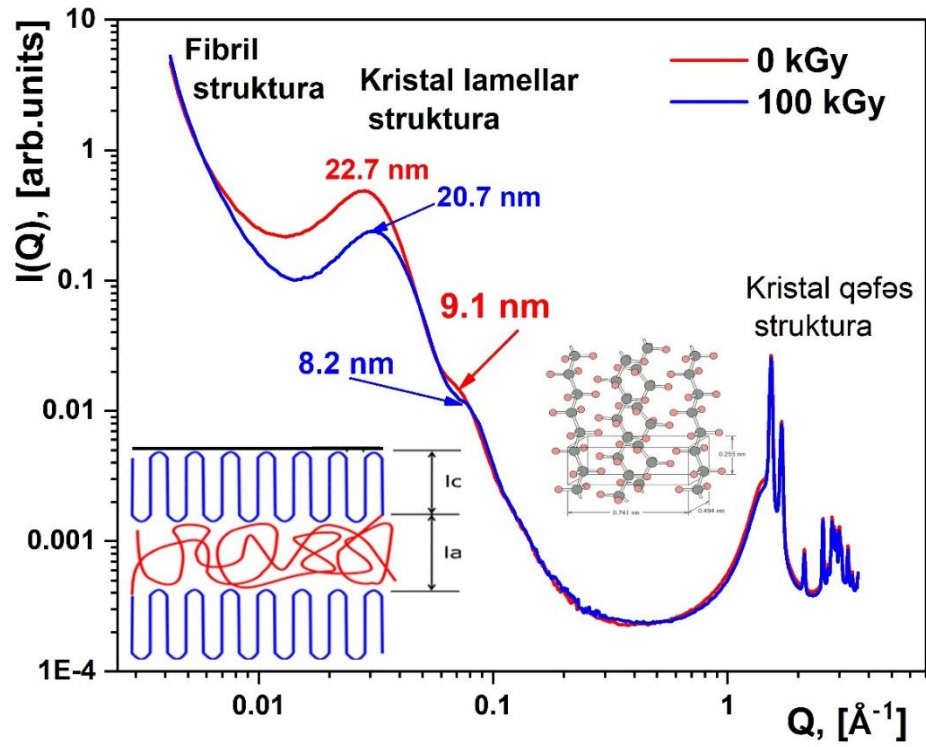
Teixeiraya [160, 161] görə spektrin  $Q > 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  oblastı aqreqlərin səthini,  $Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  oblastı isə aqreqlərin formasını təyin edir. Şəkil 3.5.5 b-dən məlum oldu ki, SiO<sub>2</sub> aqreqləri  $Q^{-3.8}$  səpilmə qanununa tabe olur, bu da aqreqlərin olduqca məsaməli kobud nahamar səth morfolojiyasına malik olduğunu təsvir edir. Lakin nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin formalaşdırdığı aqreqlərdən səpilmə isə,  $Q^{-4.08}$  qanununa tabe olur ki, bu qanunauyğunluq Porod qanununa  $Q^{-4}$ -ə daha yaxındır. Bu isə nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin formalaşdırdığı aqreqlərin olduqca hamar səth morfolojiyasına malik olduğunu təsvir edir. Əgər səpilmə dərəcəsi  $2 < D < 3$  arasında dəyişirsə səpilmə kütlə

fraktalları (mass fractal) üçün xarakterikdir,  $3 < D < 4$  aralığında dəyişirsə səthi fraktallar (surface fractal) təsvir olunur [26, s. 919-931], [27, s. 12748–12762]. Bundan əlavə SAXS göstərdi ki, təmiz nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin strukturu səthi-fraktal aqreqatlardan ibarətdir. Bu hissəciklərin ölçüləri adsorbsiya olunmuş su molekulları nəticəsində artmış və səpilmə mexanizminin  $\sim Q^{-3.08}$  səpilmə qanununa tabe olduğu göstərilmişdir. Belə ki, neytron səpilməsinə görə (SANS) nano-SiO<sub>2</sub> aqreqatlarının ölçülərinin 41 nm, rentgen səpilməsinə (SAXS) görə isə 2 dəfədən çox, yəni 83 nm olduğu müəyyən edilmişdir. Lakin nano-ZrO<sub>2</sub> üçün aqreqatların ölçüləri həm SANS, həm də SAXS üçün eyni, yəni 35 nm olduğu yəqin edilmişdir. Hesab edirik ki, SANS və SAXS ölçmələri zamanı nano-SiO<sub>2</sub> və nano-ZrO<sub>2</sub> aqreqatlarının ölçüləri arasında alınan böyük fərq məhz nano-SiO<sub>2</sub> tərəfindən adsorbsiya olunan su ilə əlaqədardır. Bu fərq praktiki olaraq hər iki üsulla aparılan ölçmə zamanı nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri üçün müşahidə olunmur. Bu, bir daha nano-SiO<sub>2</sub> səthinin nano-ZrO<sub>2</sub> səthi ilə müqayisədə daha yüksək məsaməli və aktiv struktura malik olduğunu göstərir. Bu nümunələrin TGA-DTG (şəkil 3.5.6. a; b) termoqramları və FT-İR spektrləri (şək.3.5.6. c) də deyilənlərin doğru olduğunu göstərir. Belə ki, TGA əyrilərindən nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinə məxsus kütlə itkisi və FT-İR spektrlərindən isə -OH- qruplarının miqdarına ekvivalent  $3600 \text{ sm}^{-1}$  geniş zolağının yüksək intensivliyi onların atmosferdən 6.25% su molekullarını adsorbsiya etdiyini sübut edir. Bunları şəkil 3.5.6, c-də əyani görə bilərik. İndi isə müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrin nanostrukturuna ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın təsirinin SAXS analiz nəticələrinə nəzər yetirək. Şəkil 3.5.6-da 100 kQr dozada şüalandırılmış təmiz YSPE və YSPE+%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin SAXS əyriləri təqdim edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, 100, 300 və 500 kQr dozada şüalandırılmış kompozit təbəqələrin SAXS səpilmə mexanizmləri ilə şüalanmamış kompozitlərin səpilmə qanunauyğunluqları arasında praktiki olaraq ciddi bir fərq yoxdur. Yəni, kompozit təbəqələrdə fraktal-aqrekat struktura praktiki olaraq 500 kQr-ə qədər şüalanma dozasından asılı deyil. İonlaşdırıcı qamma radiasiyanın təsir effekti aqreqatların ölçülərində müşahidə edilmir. Radiasiyanın təsir effekti yalnız təmiz polimer matrisanın strukturunda müşahidə edildi.



Şəkil 3.5.6. ZrO<sub>2</sub> və SiO<sub>2</sub> nanohisəciklərinin TGA (a), DTG (b) termoqramları və FTİR (c) spektrləri.

Təmiz YSPE təbəqəsinin SAXS spektrlərindən görünür ki, şüalanmadan sonra lamellərin uzunluğu radiasiya dozasının artması ilə kiçilir. Yəni, şüalanmadan əvvəl lamellərin uzunluğu 22.7 nm olduğu halda, 100 kQr radiasiyadan sonra 20.7 nm-ə qədər qısalmır. Şüalanmadan sonra analogi azalma tendensiyası lamellərin qalınlığında da baş vermişdir. Belə ki, şüalanmadan əvvəl lamellərin qalınlığı 9.2 nm olduğu halda, 100 kQr şüalanmadan sonra 8.2 nm, 200 kQr radiasiyadan sonra isə 7.6 nm ölçüdə qalmışdır. Şüalanma dozası artdıqca lamellərin qalınlığı da kiçilir. Bu dəyişiklik də təbii ki, bilavasitə radiasiyanın polimer matrisanın strukturunda yaratdığı tikilmə və destruksiya ilə bağlıdır.



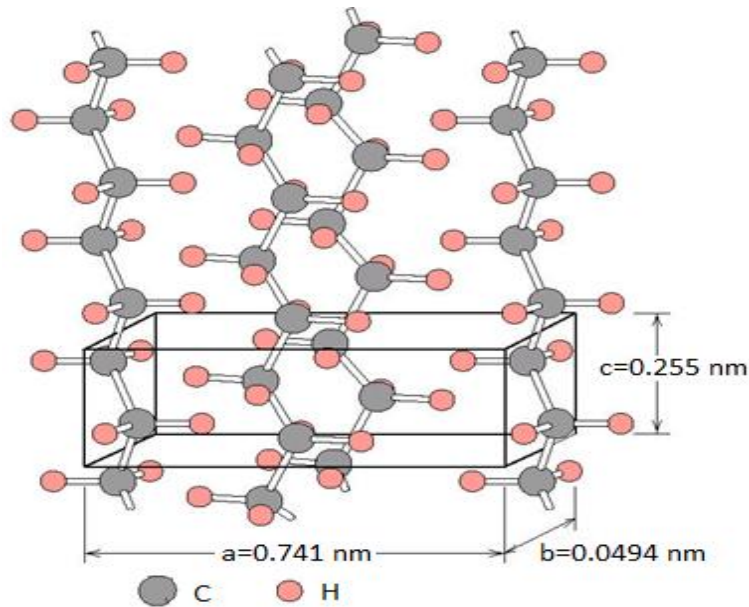
**Şəkil 3.5.7. İlk və 100 kQr dozada şüalandırılmış təmiz YSPE təbəqələrinin SAXS ayrılırları**

Əlavə olaraq qeyd edək ki, radio-destruksiya prosesi əsasən lamellərin kənarlarında baş verir. Şüalanmadan sonra aparılan SAXS nəticələrinin analizindən məlum oldu ki, radiasiyanın təsirindən fraktal strukturanın ölçülərinin və formasının dəyişməsi müşahidə edilmir. Beləliklə SAXS analizlərinin nəticələri göstərdi ki, həm nano-ZrO<sub>2</sub> həm də nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisada fraktal-aqreqat struktura formalaşdırır. Nano-SiO<sub>2</sub> aqreqatları məsaməli, kəskin qeyri-hamar, yüksək aktiv xüsusi səth sahəli morfolojiyaya malikdir və polimer matrisa ilə güclü qarşılıqlı təmasda olur. Nano-ZrO<sub>2</sub> aqreqatları isə əksinə olduqca hamar, aşağı xüsusi səth sahəli sferik morfolojiyaya malikdir və polimer matrisa ilə zəif qarşılıqlı təsirdə olur. Kompozit təbəqələrdə fraktal-aqreqat struktura şüalanma dozəsindən asılı deyil.

### 3.6. İlkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin Rentgen difraksiya analizi (RDA)

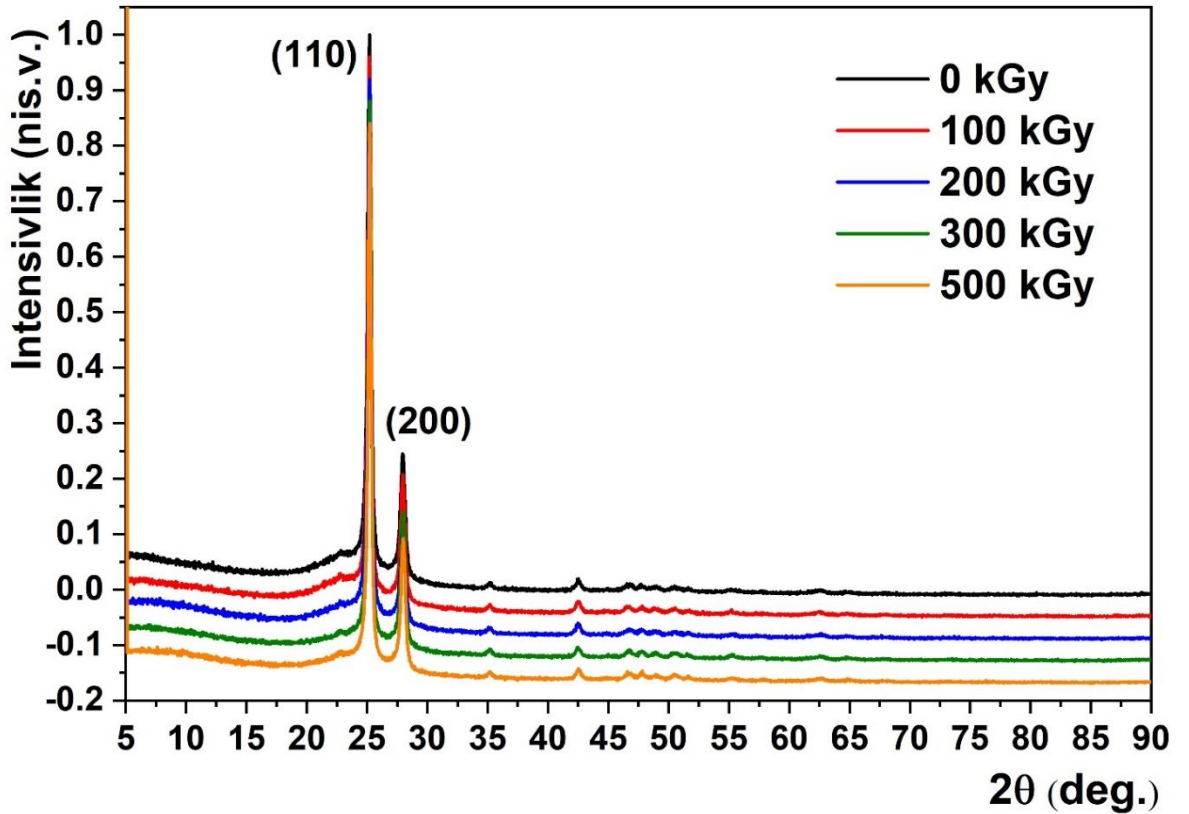
Rentgen difraksiya metodunu istifadə etməkdə əsas məqsədimiz ionlaşdırıcı radiasiyanın kompozitin kristal və amorf strukturunda yaratdığı dəyişikliklərin tədqiqi olmuşdur. Yüksək sıxlıqlı polietilenin Rentgen difraktoqramından məlum oldu ki, polietilen ortorombik kristal struktura malikdir (şəkil 3.6.1) və **Pnam62** fəza simmetriya qrupuna aiddir [64, s. 11874].

Analoji qaydada polietilenin ayrıca kristal qəfəs parametrləri həm şüalanmadan öncə həm də müxtəlif radiasiya dozalarından analiz edilmişdir. Spektrdən görüldüyü kimi polietilenin əsas Breqq difraksiya pikləri 25.312° (110) və 28.083° (200) bucaqlarda görünür. Bu piklər məhz polietilenin elementar kristal qəfəsinin ortorombik strukturaya aid olmasını təyin edir. Bundan başqa 30 - 70° dərəcə intervalında spektrdə aşağı intensivlikli müxtəlif difraksiya pikləri də müşahidə edilir. Bu piklər polimerin həcmində olan müxtəlif ölçülü kristallitlərdən Rentgen şüalarının səpilməsi hesabına meydana çıxırlar [83, s. 4907; s. 4908].



**Şəkil 3.6.1. Yüksək sıxlıqlı polietilenin elementar qəfəsinin ortorombik kristal quruluşu.**

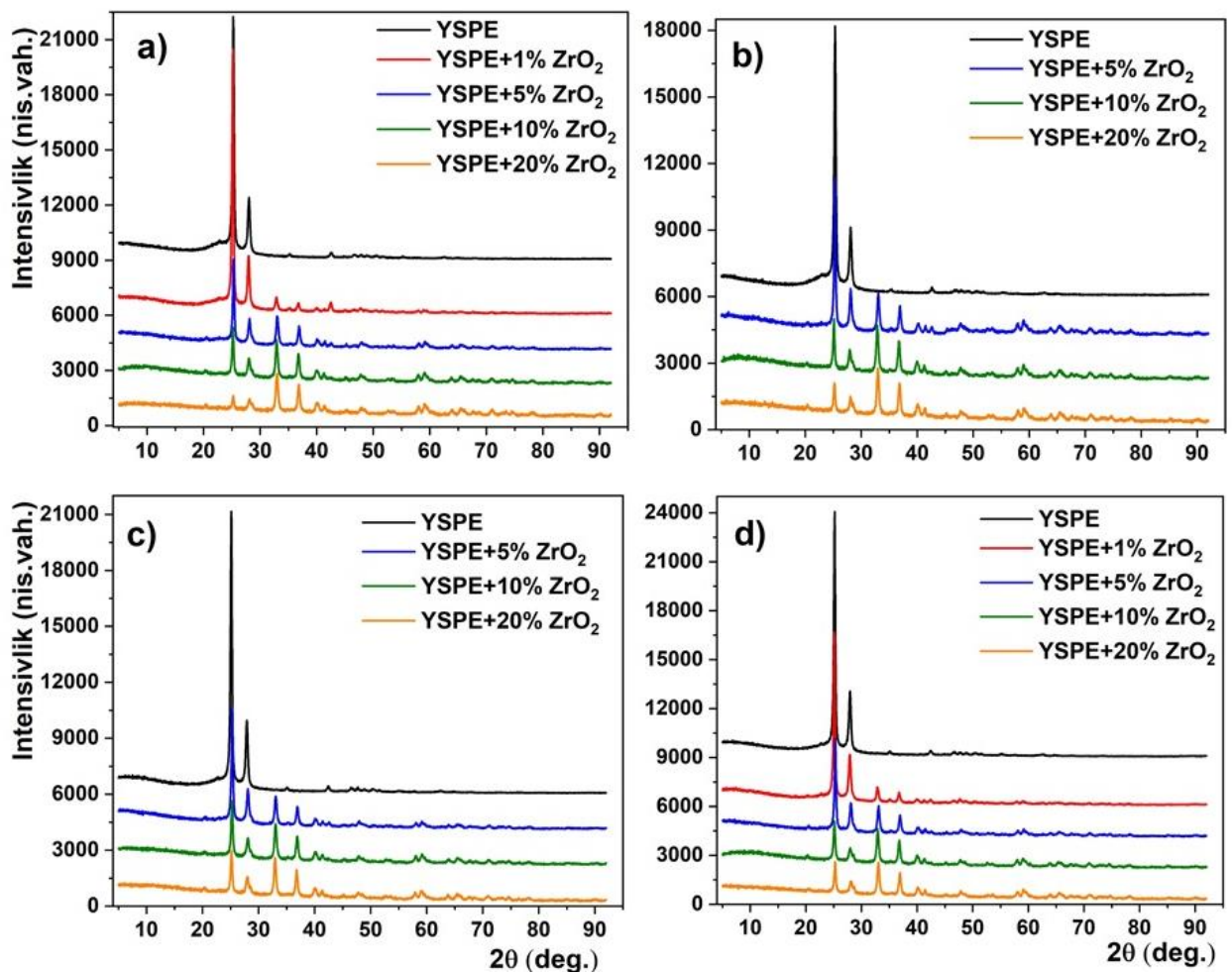
Təmiz polietilenin şüalanmadan əvvəl və sonra difraksiya spektrləri müqayisə edilmiş və göstərilmişdir ki, şüalanmadan sonra polietilenin ortorombik difraksiya piklərinin intensivliyi artır (şəkil 3.6.2). İntensivliyin artması radiasiyadan sonra polimerin amorf fazasında, doldurucunun yaxın ətrafında gedən tikilmələrin hesabına kristallıq dərəcəsinin artmasını sübut edir. Eyni zamanda cədvəl 3.6.1 – dən də görüldüyü kimi şüalanmadan sonra polietilenin kristal qəfəs parametrlərinin artması nəticəsində elementar kristal qəfəsin həcmi də böyüyür [104, s.5]. Bu artım nəticədə polietilenin fiziki sıxlığının artmasına səbəb olur. Bunun əsas səbəbi polimerin əsas amorf fazasında zəncirlərdə baş verən destruksiya prosesi nəticəsində yeni kristallitlərin formalaşması və eləcə də radiasiyanın təsiri nəticəsində elementar qəfəsi təşkil edən lamellar arasы gərilmə və dartılma deformasiyalarıdır. Polimer zəncirlərinin qırılması qısa zəncirli molekulların seqmental hərəkətini yüksəldir.



Şəkil 3.6.2.  $\gamma$  – radiasiya ilə müxtəlif dozalarda şüalandırılmış yüksək-sıxlıqlı polietilenin (YSPE) Rentgen difraksiya (XRD) spektrləri.

Bundan başqa destruksiya nəticəsində yaranan qısa makromolekul zəncirlərinin kristallaşma qabiliyyəti uzunzəncirli molekulların kristallaşmasından dəfələrlə sürətlidir. Buna görə də radiasiya dozasının artması ilə polimerdə qısa zəncirli molekulların miqdarı da artır və bu zəncirlərin tikilmə prosesində iştirakı krsital fazanın nisbətən artması ilə nəticələnir.

Müxtəlif həcm fraksiyalı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozit nümunələrinin və təmiz polietilenin şüalanmadan əvvəl (0 kQr) və sonra otaq temperaturunda çəkilmiş Rentgen difraksiya (XRD) spektrləri müqayisə edilmişdir (Şəkil 3.6.3).



Şəkil 3.6.3. İlkin (a) və 100(b), 300(c), 500 kQr(d) dozada şüalandırılmış təmiz polietilenin və müxtəlif həcm nisbətli YSPE+%ZrO<sub>2</sub> kompozit nümunələrinin Rentgen difraksiya (XRD) spektrləri

Nanokompozitlərdə kristallitlərin ölçüləri  $D_{h,k,l}$ , Rentgen spektrlərində (110) və (200) müstəvilərinə uyğun gələn difraksiya reflekslərindən Scherrer bərabərliyinin köməyi ilə hesablanmışdır [105, s. S1]:

$$D_{h,k,l} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, nm \quad (3.6.1)$$

Burada,  $K$  – Scherer sabiti və ya kristal qalınlığının form faktoru ( $K=0.94$ ),  $\theta$  – düşən və difraksiyaya uğrayan şüalar arasında qalan bucaqdır (dərəcə),  $\beta$  – difraksiya piklərinin yarımənidi (the full width half maximum) (rad.) və nəhayət  $\lambda$  – Rentgen şüaları mənbəyi kimi istifadə olunan Co-  $K\alpha$  –nın dalğa uzunluğudur ( $\lambda=1.78901 \text{ \AA}$ ).

Kompozitlərin kristal fazasında müstəvilərarası məsafə  $d$  Rentgen spektrlərində (110) və (200) müstəvilərinə uyğun gələn reflekslərə əsasən Wulf-Bregg bərabərliyinin köməyi ilə hesablanmışdır:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.6.2)$$

Yüksək sıxlıqlı polietilenin ionlaşdırıcı qamma şüalanmadan öncə və sonra ortorombik elementar kristal qəfəs parametrləri ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) aşağıdakı bərabərliyin köməyi ilə müəyyənləşdirilmişdir [105, s. S1]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.6.3)$$

Ortorombik quruluş üçün kristal qəfəsin həcmi isə həm şüalanmadan əvvəl, həm də sonra aşağıdakı düsturla hesablanmışdır:

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (3.6.4)$$

Cədvəl 3.6.1 – də polietilenin (110) və (200) reflekslərinə görə hesablanmış elementar qəfəs parametrləri təqdim edilmişdir. Görünür ki, şüalanmadan sonra təmiz polietilenin kristal qəfəs parametrləri radiasiyanın təsiri ilə dəyişir və polimerin kristal qəfəs həcmi  $V=89.19 \text{ nm}^3$  qiymətindən  $V= 91.12 \text{ nm}^3$  qiymətinə qədər artmış olur (cədvəl 3.6.1).

Cədvəl 3.6.1.

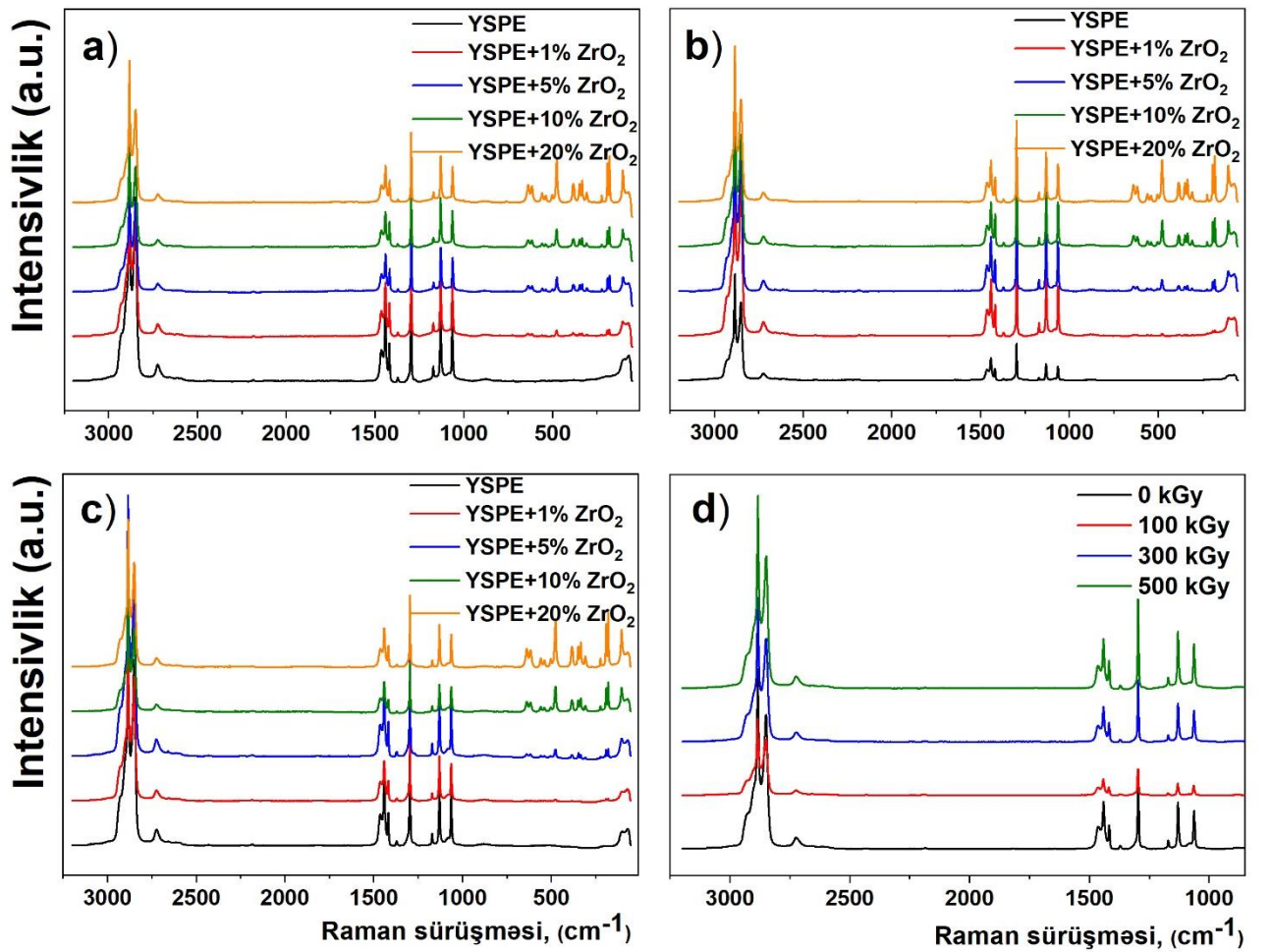
$\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış təmiz (YSPE) və YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin Rentgen difraksiya (XRD) spektrlərindən hesablanmış polietilenin struktur parametrləri. Burada  $\theta$  – düşən və sınan şüalar arasında qalan bucaq (dərəcə),  $d$  – müstəvilər arası məsafə (Å),  $\beta$  – difraksiya piklərinin yarım eni (radian),  $D$  – kristallitlərin ölçüləri (nm),  $V$  – isə polietilenin elementar kristal qəfəsinin həcmidir (Å<sup>3</sup>).

| Nümunələr                | 2 $\theta$ (°) |        | d, Å  |       | $\beta$ |       | D, nm |       | V, Å <sup>3</sup> |
|--------------------------|----------------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------------------|
|                          | 110            | 200    | 110   | 200   | 110     | 200   | 110   | 200   |                   |
| 0 kQr                    |                |        |       |       |         |       |       |       |                   |
| YSPE                     | 25.312         | 28.083 | 4.083 | 3.681 | 0.335   | 0.458 | 29.47 | 21.55 | 89.19             |
| YSPE+5%ZrO <sub>2</sub>  | 25.290         | 28.113 | 4.084 | 3.681 | 0.321   | 0.462 | 30.71 | 21.49 | 89.29             |
| YSPE+10%ZrO <sub>2</sub> | 25.174         | 28.041 | 4.103 | 3.696 | 0.321   | 0.556 | 30.74 | 17.85 | 89.96             |
| YSPE+20%ZrO <sub>2</sub> | 25.223         | 28.201 | 4.103 | 3.666 | 0.367   | 0.854 | 26.89 | 11.63 | 89.81             |
| 100 kQr                  |                |        |       |       |         |       |       |       |                   |
| YSPE                     | 25.231         | 27.921 | 4.096 | 3.696 | 0.328   | 0.466 | 30.09 | 21.30 | 90.01             |
| YSPE+5%ZrO <sub>2</sub>  | 25.289         | 28.101 | 4.084 | 3.681 | 0.303   | 0.435 | 32.58 | 22.82 | 89.58             |
| YSPE+10%ZrO <sub>2</sub> | 25.112         | 27.974 | 4.122 | 3.696 | 0.316   | 0.530 | 31.23 | 18.73 | 90.68             |
| YSPE+20%ZrO <sub>2</sub> | 25.199         | 28.103 | 4.103 | 3.681 | 0.342   | 0.534 | 28.86 | 18.59 | 90.76             |
| 300 kQr                  |                |        |       |       |         |       |       |       |                   |
| YSPE                     | 25.153         | 27.887 | 4.109 | 3.712 | 0.311   | 0.433 | 31.73 | 22.92 | 90.81             |
| YSPE+5%ZrO <sub>2</sub>  | 25.287         | 28.086 | 4.084 | 3.681 | 0.320   | 0.452 | 30.85 | 21.97 | 89.28             |
| YSPE+10%ZrO <sub>2</sub> | 25.248         | 28.086 | 4.084 | 3.681 | 0.346   | 0.552 | 28.53 | 17.99 | 89.27             |
| YSPE+20%ZrO <sub>2</sub> | 25.160         | 28.009 | 4.103 | 3.696 | 0.335   | 0.532 | 29.46 | 18.66 | 90.21             |
| 500 kQr                  |                |        |       |       |         |       |       |       |                   |
| YSPE                     | 25.126         | 27.881 | 4.113 | 3.711 | 0.308   | 0.430 | 32.04 | 23.08 | 91.12             |
| YSPE+5%ZrO <sub>2</sub>  | 25.279         | 28.084 | 4.084 | 3.681 | 0.318   | 0.478 | 31.04 | 20.77 | 89.39             |
| YSPE+10%ZrO <sub>2</sub> | 25.118         | 27.998 | 4.122 | 3.696 | 0.354   | 0.666 | 27.87 | 14.90 | 90.65             |
| YSPE+20%ZrO <sub>2</sub> | 25.242         | 28.131 | 4.084 | 3.681 | 0.334   | 0.655 | 29.55 | 15.16 | 89.43             |

Şüalanmadan əvvəl kompozitlərin XRD rentgenoqramlarından hesablanmış struktur parametrlərinə nəzər yetirdikdə doldurucunun həcmi miqdarından asılı olaraq polietilenin əsas (110) və (200) reflekslərində difraksiya piklərinin intensivliyinin kiçilməsi ilə yanaşı, (200) piklərinin yarımeninin ( $\beta$ ) böyüməsi də müşahidə edilir. Şüalanmadan əvvəl aparılan ölçmə nəticələrinin analizi göstərir ki, kompozitlərdə polietilenin elementar kristal qəfəsinin həcmi cüzi artır. Analoji tendensiya kristal müstəvilər arası məsafədə ( $d$ ) də təkrarlanır. Doldurucunun miqdarının artması ilə kristallitlərin ölçüləri kiçilir. Daha dəqiq desək (110) refleksinə görə kristallitlərin ölçüləri 29.47 nm-dən 26.89 nm-ə, (200) refleksinə görə isə 21.55 nm-dən 11.63 nm-ə qədər kiçilir (cədvəl 3.6.1). Bundan əlavə 100 kQr dozada şüalanmış kompozit təbəqələrdə (110) refleksinə görə kristallitlərin ölçüləri 30.09 nm-dən 28.86 nm-ə, (200) refleksinə görə isə 21.30 nm-dən 18.59 nm-ə qədər kiçilir (cədvəl 3.6.1). İntensivliyin doldurucunun miqdarından asılı olaraq azalması 300 kQr və 500 kQr dozalarda şüalanmış kompozitlərdə də baş verir. Məsələn 20% ZrO<sub>2</sub> dolduruculu kompozitdə 5.29 dəfə, 10% ZrO<sub>2</sub> dolduruculu kompozitdə 4.2 dəfə, 5% ZrO<sub>2</sub> dolduruculu kompozitdə isə 2.5 dəfə azalma müşahidə edilir. Burada bir məsələni qeyd etmək lazımdır ki, şüalanma dozası artdıqca difraksiya piklərində intensivliyin azalma nisbəti kiçilir. Məsələn 20% ZrO<sub>2</sub> dolduruculu kompozit üçün şüalanmadan əvvəl və sonra alınan nəticələrdən bunu aydın görmək olur. Belə ki, intensivliyin azalması 0 kQr – 8.2 dəfə, 100 kQr – 6.25 dəfə, 300 kQr – 5.76 dəfə, 500 kQr – 5.29 dəfə müşahidə olunur. Analoji proses, yəni kristallitlərin kiçilməsi 500 kQr dozada şüalandırılmış kompozitlərdə də müşahidə olunur. Polimerin (110) refleksinə görə kristallitlərin ölçüləri 32.04 nm-dən 29.55 nm-ə, (200) refleksinə görə isə 23.08 nm-dən 15.16 nm-ə qədər kiçilir (cədvəl 3.6.1). Analizlərin nəticələri göstərdi ki, təmiz polietilendə şüalanmadan sonra həm (110) refleksinə görə, həm də (200) refleksinə görə kristallitlərin ölçülərinin dəyişməsi radiasiyanın təsiri ilə baş verən destruksiya və tikilmənin hesabına baş verir.

### 3.7. İlkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE+% ZrO<sub>2</sub> və YSPE+% SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin struktur quruluşunun Raman və İnfraqırmızı (FTİR) spektroskopiyaya metodu ilə tədqiqi

İlkin və şüalanmış YSPE və YSPE+%ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərin Raman spektrləri aşağıda təqdim edilmişdir. Raman spektrlərində 1000 – 1500 cm<sup>-1</sup> və 2500 – 3000 cm<sup>-1</sup> oblastlarında müşahidə edilən maksimumlar polietilenin C–C və CH<sub>2</sub> molekullarının valent və deformasiya rəqsləri hesabına baş verir.



Şəkil 3.7.1. İlkin (a), 100 kQr (b) və 500 kQr (c) dozada şüalanmış YSPE/% ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin və təmiz polietilenin (d) Raman spektrləri.

Əvvəlcə spektrin daxili və orta bölgəsinə baxaq. Burada  $1063\text{ cm}^{-1}$ ,  $1130$ ,  $1295$  və  $1416\text{ sm}^{-1}$  yüksək intensivlikli piklər polimerin kristal-lamel fazasında C–C əlaqələrinin simmetrik və asimmetrik rəqsləri nəticəsində meydana çıxırlar.  $1295\text{ sm}^{-1}$  yüksək intensivlikli kəskin pik məhz polietilenin kristal ortorombik sinqoniyasını təmsil edir [95, s. 4555-4561].  $1081$ ,  $1305$  və  $1450\text{ sm}^{-1}$ -də rəqslər isə polietilenin amorf fazasında C–C əlaqəsinin deformasiya rəqsləri (v stretching) hesabına formalaşır [154, s. 1183-1184], [75, s. 2-3], [15, s. 786].

Raman spektrlərində,  $1410$ - $1460\text{ sm}^{-1}$  oblastındakı piklər polietilen makromolekullarının ziq-zaq şəkilli qatlanması nəticəsində formalaşan kristal-lamel struktura aiddir və bu quruluşda  $\text{CH}_2$  zəncirlərinə aid yaranan üç fərqli zolaq ( $1412$ ,  $1437$  və  $1455\text{ sm}^{-1}$ ) molekulyar zəncirin hissələrinin fərqli deformasiya halında olmasının və ətrafındakı kimyəvi əlaqələrin nəticəsidir. Aşağı dalğa ədədində olan zolaq ( $1412\text{ sm}^{-1}$ ) zəncirin  $\text{CH}_2$  qrupunun  $\text{CH}$  əlaqələrinin lamel səthində qatlanaraq uzanmış hissəsinin rəqsinə, yuxarı dalğa ədədində müşahidə olunan zolaq ( $1455\text{ sm}^{-1}$ ) lamellərin mərkəzinə yaxın, güclü Van der Waals qarşılıqlı təsirləri nəticəsində sıxılmış makromolekulun rəqsinə,  $1437\text{ sm}^{-1}$  dalğa ədədinə aid zolaq isə lamellərin səthyanı hissədə, amorf fazaya yaxın, nisbətən sərbəst zəncir fraqmentlərinin rəqslərini xarakterizə edir və hər biri Raman spektrlərində qeyd olunur [68, s.3]. Xüsusilə qeyd etmək lazımdır ki, bu deformasiya (gərilmə) modu kompozitin aşağı həcmi miqdarlarında, daha dəqiq desək 1-3% dolduruculu kompozitlərdə aydın görünür, lakin yüksək həcm miqdarlarında (5-20%) bu əlaqə tamamilə genişlənmiş forma alır. Növbəti  $1170$  və  $1370\text{ cm}^{-1}$  baş verən rəqslər polimerin kristal və amorf fazalararası sərhəddindəki  $\text{CH}_2$  əlaqələrinə aiddir [75, s. 91-92]. Birinci pik  $1416\text{ cm}^{-1}$  dalğa sayında, ikinci və nəhayət üçüncü piklər  $1440\text{ cm}^{-1}$  və  $1462\text{ cm}^{-1}$  dalğa saylarında müşahidə olunan piklər aşağıdakı müəlliflərin işlərində də təsdiqlənmişdir. Bu piklər  $\text{CH}_2$  əlaqəsinin əyilmə (bending) moduna aiddirlər.  $1416\text{ cm}^{-1}$  dalğa ədədində baş verən  $\text{CH}_2$  əlaqəsinin əyilmə modu polimerin kristal fazasını və kristal strukturun tipini müəyyənləşdirir. Bu əlaqədən eyni zamanda polimer zəncirlərinin istiqamətini təxmin etmək üçün istifadə edilir. Bu pik eyni zamanda polietilenin kristal quruluşunun müəyyən edilməsində də olduqca əlverişlidir [44, s. 1494-1495].

**Raman spektrlərində polietilenin molekulyar rəqs fazaları (vibrational phase) və onların modları. Burada  $\nu_{as}$  – assimetrik dartılma,  $\nu_s$  – simmetrik dartılma,  $\tau$  - bükülmə,  $\delta$  - əyilmə  $\omega$  – dalğalanma rəqsləri [115, s. 3], [116, s. 1056], [117, s. 1129].**

| Raman dalğa ədədi, $\text{cm}^{-1}$ | Rəqs Modu                   | Rəqs fazası                           |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1063                                | $\nu_{as}$ (C-C)            | Kristal + amorf keçid zənciri         |
| 1081 <sup>b</sup>                   | $\nu$ (C-C)                 | Amorf faza                            |
| 1130                                | $\nu_s$ (C-C)               | Kristal + amorf keçid zənciri         |
| 1170 <sup>l</sup>                   | $\rho$ (CH <sub>2</sub> )   | Crystalline amorphous                 |
| 1295                                | $\tau$ (CH <sub>2</sub> )   | Kristal faza                          |
| 1310 <sup>l</sup>                   | $\tau$ (CH <sub>2</sub> )   | Amorf faza                            |
| 1370 <sup>b</sup>                   | $\omega$ (CH <sub>2</sub> ) | Kristal + amorf faza                  |
| 1416                                | $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) | Kristal ortorombik faza               |
| 1438 <sup>b</sup>                   | $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) | Kristal ortorombik faza               |
| 1440                                | $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) | Amorf fazalararası keçid (interphase) |
| 1462                                | $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) | Amorf faza (Intermediate)             |
| 2847 [12]                           | $\nu_s$ (C-H)               | Kristal+amorf                         |
| 2881 [12]                           | $\nu_{as}$ (C-H)            | Kristal+amorf                         |

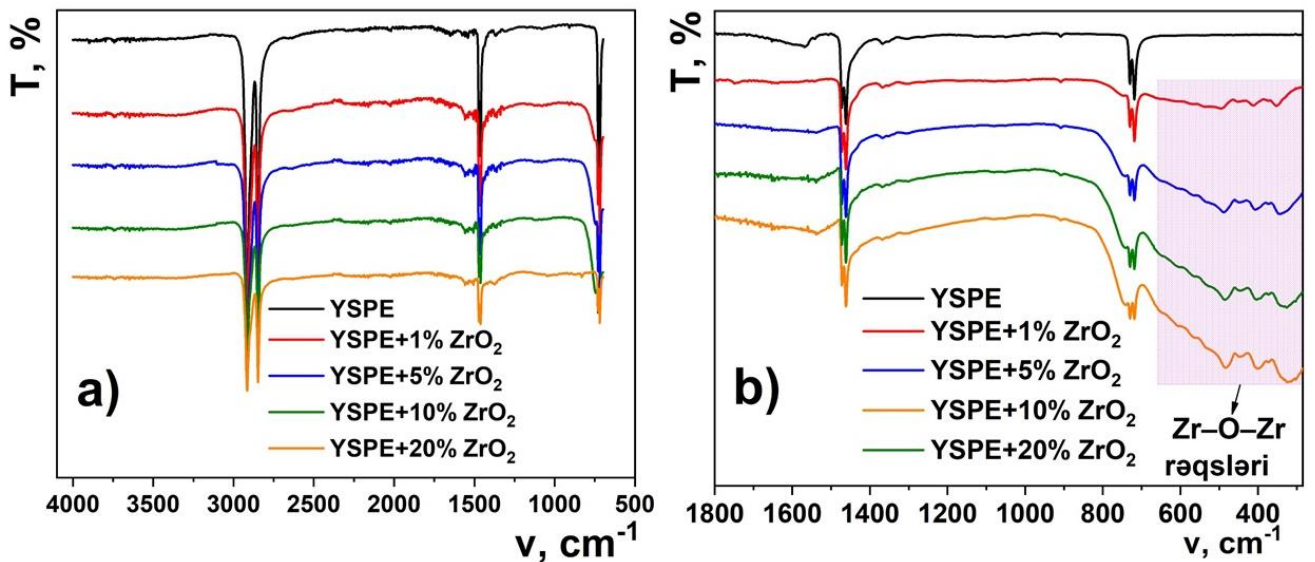
*l* - aşağı intensivlikli, *b* – geniş

YSPE/% ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin Raman spektrlərində 1440  $\text{cm}^{-1}$  və 1462  $\text{cm}^{-1}$  rəqslərində müşahidə olunan piklər polietilenin kristal və amorf fazalararası sərhəddində, həmçinin amorf fazadakı trans-amorf zəncirlərinin CH<sub>2</sub> əyilmə modlarını müəyyən edir. Burada ehtimal edilir ki, polietilen zənciri kristal faza ilə amorf faza arasındakı sərhəddə yerləşir və sanki bu fazalar arasında qarşılıqlı əlaqə yaradır [95, s. 4559]. Raman spektrlərində yüksək-sıxlıqlı polietilenin rəqs fazaları (vibrational phase) və onların modları analiz edilərək cədvəl 3.7.1- də təfəsilatı ilə verilmişdir.

Əlavə olaraq qeyd edək ki, nano-SiO<sub>2</sub> hissəcikləri 632.8 nm dalğa uzunluqlu He-Neon tipli qırmızı lazerə həssas olmadığı üçün YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərində Raman tədqiqatları aparılmamışdır.

Beləliklə Raman spektroskopiyası ilə apardığımız ölçmələrin analizi sonunda müəyyən olundu ki, kompozitin strukturunda polimer matrisa ilə doldurucu arasında hər hansı qarşılıqlı əlaqə mövcud deyil.

Fərqli dozalarda (100, 300, 500 kQr) şüalandırılmış polimer əsaslı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərin kimyəvi və üstmolekulyar stukturunda baş verən radiasiya proseslərinin infraqırmızı dalğa spektroskopiyasının (FT-IR) köməyi ilə tədqiqindən də maraqlı nəticələr əldə edilmişdir. Aşağıda təqdim olunmuş müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərin şüalanmadan əvvəl çəkilmiş infraqırmızı (FT-IR) spektrlərini təhlil edək (şəkil 3.7.2).



**Şəkil 3.7.2. Müxtəlif konsentrasiyalı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin şüalanmadan əvvəl FTİR spektrləri: a) 400–4000 sm<sup>-1</sup>, b) 200–1800 sm<sup>-1</sup>.**

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin infraqırmızı şüalara aktiv olduğu oblast 50 – 700 sm<sup>-1</sup> dalğa aralığıdır. Bu piklər nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin kristal qəfəs rəqsləri hesabına yaranır. Ən aktiv və yüksək amplitudalı rəqslər spektrin 352, 373, 412, 452 və 494 sm<sup>-1</sup> dalğa ədədlərində müşahidə edilir [87, s. 1910-1911].

Aşağıdakı müəllifin işində ZrO<sub>2</sub> nanozərrəciklərinin infraqırmızı spektri təqdim edilmişdir. Müəllif izah edir ki, 766.8 sm<sup>-1</sup> dalğa sayında baş verən pik Zr-O-Zr

əlaqəsinin asimmetrik dartılma (stretching) rəqsləridir. 508 və 498  $\text{sm}^{-1}$  dalğa sayında baş verən piklər isə Zr-O əlaqəsinin simmetrik dartılma (gərilmə) (stretching) rəqsləri hesabına baş verir [143, s. 24]. Şəkil 3.7.2-dən görüldüyü kimi infraqırmızı spektrin müxtəlif dalğa oblastlarında (700 – 750  $\text{sm}^{-1}$ , 1400 – 1500  $\text{sm}^{-1}$  və 2800 – 3000  $\text{sm}^{-1}$ ) dublet piklər yaranır. Spektrdə 719, 731, 1462, 1472, 2847 və 2914  $\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədlərində baş verən piklərin xarakteristikasını verməyə çalışaq (Cədvəl 3.7.2.). Burada 719 və 731  $\text{cm}^{-1}$  dalğa ədədlərindəki piklər polimerin amorf və kristal fazasında metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) qrupunun C–H əlaqələrinə məxsus rəqslərdir. Növbəti 1462 və 1472  $\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədlərinə məxsus piklər isə polietilenin amorf və kristal fazasında metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) qrupuna aid C–H əlaqəsinin əyilmə rəqslərinin başqa bir formasıdır. Əlavə olaraq qeyd edək ki, 1500-1800  $\text{sm}^{-1}$  oblastında baş verən zəif interferensiya siqnalları atmosferdəki su buxarları hesabına yaranır [55, s. 560].

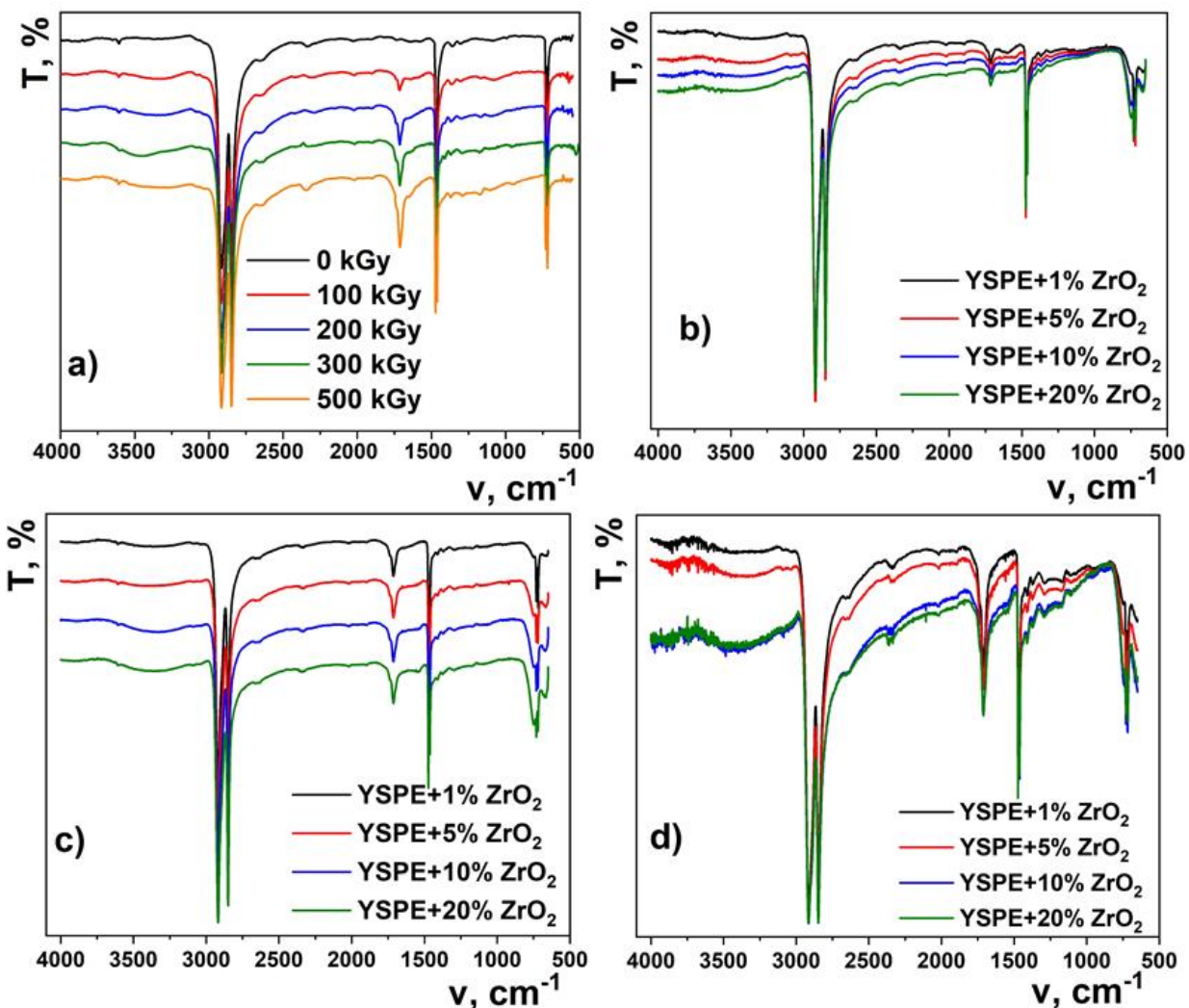
Əlavə olaraq qeyd edək ki, 731 və 1472  $\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədindəki rəqslər polietilenin kristal fazasında, 719 və 1462  $\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədlərindəki rəqslər isə amorf fazasında baş verir. Spektrdəki növbəti rəqslər 2847 və 2914  $\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədlərində baş verir ki, bu rəqslər də metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) qrupunun C–H əlaqələrinin dartılma deformasiyası rəqslərinə uyğundur. Burada 2847  $\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədi C–H əlaqələrinin simmetrik dartılma, 2914  $\text{cm}^{-1}$  dalğa ədədində isə asimmetrik dartılma rəqsləri baş verir [55, s. 560]. Aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 3.7.2) müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin İQ spektrlərindən alınmış maksimumların intensivlikləri təqdim edilmişdir. Görüldüyü kimi, ZrO<sub>2</sub>-nün miqdarının həcmcə 1-20% intervalında artması ilə C–H əlaqələrinə məxsus rəqslərin intensivliklərinin həm kristallik, həm də amorf oblastlarda YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> kompozitləri üçün maksimumdan keçməklə dəyişdiyini müşahidə edirik. Hesab edirik ki, bunun səbəbi YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> kompozitində digər tərkiblərlə müqayisədə doldurucunun daha bircins paylanması və konsentrasiyasının daha üstün olmasıdır. Müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE+%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin şüalanmadan sonra çəkilmiş infraqırmızı (İQ) spektrlərinin (Şəkil 3.7.3) analizinin nəticələri göstərir ki, şüalanma dozasından asılı olaraq polietilenin strukturunda tikilmə və destruksiya prosesləri ilə yanaşı eyni zamanda oksidləşmə prosesi də gedir.

**Müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin İQ spektrlərindən götürülmüş müxtəlif dalğa ədədlərinə aid maksimumların intensivlikləri**

| Dalğa ədədi, sm <sup>-1</sup> | Doldurucunun miqdarı, %  |      |      |      |      |
|-------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|
|                               | 0%                       | 1%   | 5%   | 10%  | 20%  |
|                               | İntensivlik, nis. vahid. |      |      |      |      |
| 719                           | 10.5                     | 10.8 | 12.2 | 11.8 | 8.1  |
| 730 (krist.)                  | 8.2                      | 8.5  | 10.2 | 10.5 | 6.0  |
| 1462                          | 12.2                     | 11.6 | 13.0 | 10.8 | 10.6 |
| 1472 (krist.)                 | 10.1                     | 10.0 | 11.8 | 10.0 | 10.6 |
| 2846                          | 11.8                     | 10.8 | 12.1 | 9.6  | 9.4  |
| 2914                          | 12.6                     | 11.6 | 13.0 | 10.3 | 10.2 |

Belə ki, uzun makromolekul zəncirlərinin qırılması, eləcə də molekullararası və zəncirlərarası tikilmə (cross-linking) prosesi müxtəlif dozalarda müşahidə olunur. Qeyd edək ki, zəncirlərin qırılması şüalanma prosesi ərzində tikilmə ilə eyni zamanda rəqabət halında baş verir. Tikilən zəncirlərinin qırılan zəncirlərə olan nisbəti radiasiyanın udulma dozasından, doza gücündən və oksidləşmə dərəcəsi də daxil olmaqla bir sıra vacib faktorlardan asılıdır [74, s. 80], [98, s. 965].

Şüalanma prosesi atmosfer şəraitində aparıldığından, nümunənin səth qatında yerləşən əsas ana və fraqmental radikallar dərhal oksigenlə effektiv qarşılıqlı əlaqəyə girməklə oksidləşmə prosesinə gətirib çıxarır. Bu proses materialda stabil oksigen tərkibli məhsulların meydana gəlməsinə və zəncirlərarası tikilmənin qarşısını almağa səbəb olan ilk addımdır. Oksidləşmə prosesi molekulyar kütləni və zəncirlərin bir-birinə dolanmasını kəskin azaldır. Lakin radikalların hərəkətiliyini kəskin artırır [168, s. 90; s.92], [119, s. 1088].



**Şəkil 3.7.3. Yüksək sıxlıqlı polietilenin (a) və müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE+% ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin 100 kQr (b), 300 kQr (c) və 500 kQr dozalarda  $\gamma$  – şüalanmadan sonra çəkilmiş infraqırmızı FTİR spektrləri**

Müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin şüalanmadan sonra çəkilmiş infraqırmızı (FTİR) spektrlərindən alınmış 719, 730, 1735, 665 və 3200-3400 sm<sup>-1</sup> dalğa ədədlərinə aid maksimumların intensivliklərinin qiymətləri cədvəl 3.7.3-də əks olunmuşdur. Cədvəldə verilənlərin müqayisəli analizinin nəticələri göstərir ki, şüalanma dozəsindən asılı olaraq bütün kompozitlərin amorf (719 sm<sup>-1</sup>) və kristallik (731 sm<sup>-1</sup>) fazalarına məxsus C-H əlaqələrinin rəqslərinə aid maksimumların intensivliklərində əvvəlcə azalma, sonra isə artma müşahidə olunur.

**Şüalanmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin İQ spektrlərindən götürülmüş müxtəlif dalğa ədədlərinə aid maksimumların intensivlikləri**

| ZrO <sub>2</sub>       |               | 1%  |     |     | 5%  |     |     | 10% |     |     | 20% |     |     |
|------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| D, kQr                 |               | 100 | 300 | 500 | 100 | 300 | 500 | 100 | 300 | 500 | 100 | 300 | 500 |
| ν,<br>sm <sup>-1</sup> | 719           | 32  | 22  | 28  | 34  | 22  | 37  | 20  | 24  | 40  | 31  | 26  | 54  |
|                        | 730<br>krist. | 23  | 25  | 24  | 32  | 22  | 34  | 20  | 25  | 40  | 31  | 28  | 53  |
|                        | 1735          | 8   | 13  | 28  | 10  | 14  | 29  | 12  | 14  | 30  | 15  | 14  | 32  |
|                        | 665           | 9   | 5   | 18  | 16  | 10  | 32  | 16  | 11  | 37  | 16  | 14  | 46  |

Güman edirik ki, bunun səbəbi udulma dozasının 300 kQr qiymətinə qədər tikilmə proseslərinin üstünlük təşkil etməsi və sonra destruksiya proseslərinin tikilməni üstələməsidir. Digər tərəfdən görürük ki, YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> kompozitində 100 kQr dozada şüalanmış nümunənin intensivliyi digər kompozitlərə nisbətən yüksək olduğu halda, 300 kQr dozada bu intensivlik daha aşağıdır. Buradan belə nəticəyə gələ bilərik ki, YSPE-5%ZrO<sub>2</sub> kompozitində doldurucu nümunənin həcmi boyunca daha bircins paylanması və radiasion tikilmələrin artması makromolekulların hərəkətini məhdudlaşdırır.

İQ spektrlərdə müşahidə olunan 665 sm<sup>-1</sup> zolağına məxsus rəqslər ZrO<sub>2</sub> nanodoldurucusunun Zr-O-Zr əlaqələrinin valent rəqslərini xarakterizə edir. Bu zolağa uyğun rəqslərin intensivliyinin nisbətən aşağı dozalarda (100-300 kQr) kiçik olmasına baxmayaraq, dozanın artması ilə (500 kQr) artır ki, bunun da səbəbi ZrO<sub>2</sub> nanohissəcikləri səthində radiasiyanın təsirindən oksidləşmə dərəcəsinin artmasıdır [105, s. 6-7].

Aşağıdakı müəlliflər, 766.8 cm<sup>-1</sup> dalğa ədədinə aid zolağın Zr-O-Zr əlaqəsinin asimmetrik dartılma (stretching) rəqslərinə, 508 və 498 cm<sup>-1</sup> dalğa ədədinə aid zolağın isə Zr-O əlaqəsinin simmetrik dartılma (gərilmə) (stretching) rəqsləri hesabına yarandığını göstərir [143, s. 24]. Şüalanmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin spektrində

müşahidə olunan  $750-760\text{ cm}^{-1}$  dalğa ədədi oblastına aid zolağın da Zr-O-Zr əlaqələrinin asimmetrik deformasiya (dartılma stretching) rəqslərinə aid olduğunu deyə bilərik. Burada da, dozanın artması ilə intensivliyin artmasının səbəbi güman ki, doldurucunun radiasiyanın təsirindən oksidləşməsinin nəticəsidir.

Spektrlərdən də görüldüyü kimi müxtəlif dozalarda şüalanmadan sonra bir sıra yeni udulma zolaqları meydana gəlir. Müxtəlif dozalarda şüalanmış təmiz polietilenin infraqırmızı spektrlərində (Şəkil 3.7.3, a) bunu əyani müşahidə edirik. Belə ki, spektrin  $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$  intervalında və  $1712\text{ cm}^{-1}$  dalğa ədədi ətrafında radiasiya dozasının yüksəlməsi ilə maksimumların intensivliyinin artması baş verir.  $1735\text{ cm}^{-1}$  zolağı bildiyimiz kimi matrisada karbonil qruplarına (C=O) məxsus rəqslər xarakterizə edir. Görüldüyü kimi, 100 və 300 kQr dozada şüalandırılmış bütün nümunələrdə  $1735\text{ cm}^{-1}$  zolağına məxsus rəqslərin intensivliyinin azalması, bu doza intervalında tikilmə proseslərinin üstünlüyü səbəbindən C=O əlaqələrinin konsentrasiyasının aşağı olmasıdır. Udulma dozasının artması ilə (500 kQr) destruksiyanın güclənməsi C=O əlaqələri konsentrasiyasının, uyğun olaraq  $1715\text{ cm}^{-1}$  zolağına məxsus rəqslərin intensivliyinin artmasına səbəb olur [105, s. 7].

Nümunələrin İQ spektrlərində OH qruplarının rəqslərinə uyğun maksimumların ( $3400-3450\text{ cm}^{-1}$ ) da doza gücünün artması ilə artdığını müşahidə edirik ki, bunun da səbəbi radiasiyanın təsirindən yaranan hidrogen əlaqələridir (H-OH).

Spektrlərdə  $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$  oblastında intesivliyin artması hidroksil (OH) qruplarının gərilmə rəqsləri nəticəsində baş verir. Şüalanmadan sonra spektrdə  $2847\text{ cm}^{-1}$  və  $2914\text{ cm}^{-1}$  dalğa ədədlərində baş verən metilen qrupunun ( $-\text{CH}_2-$ ) rəqslərinə aid olan piklərin genişlənməsi baş verir. Piklərdə baş verən genişlənmə təmiz polimer matrisada radiasiyanın yaratdığı destruksiyadan sonra qısa zəncirli polietilen molekullarının uclarında yeni metil qruplarının yaranmasından qaynaqlanır.

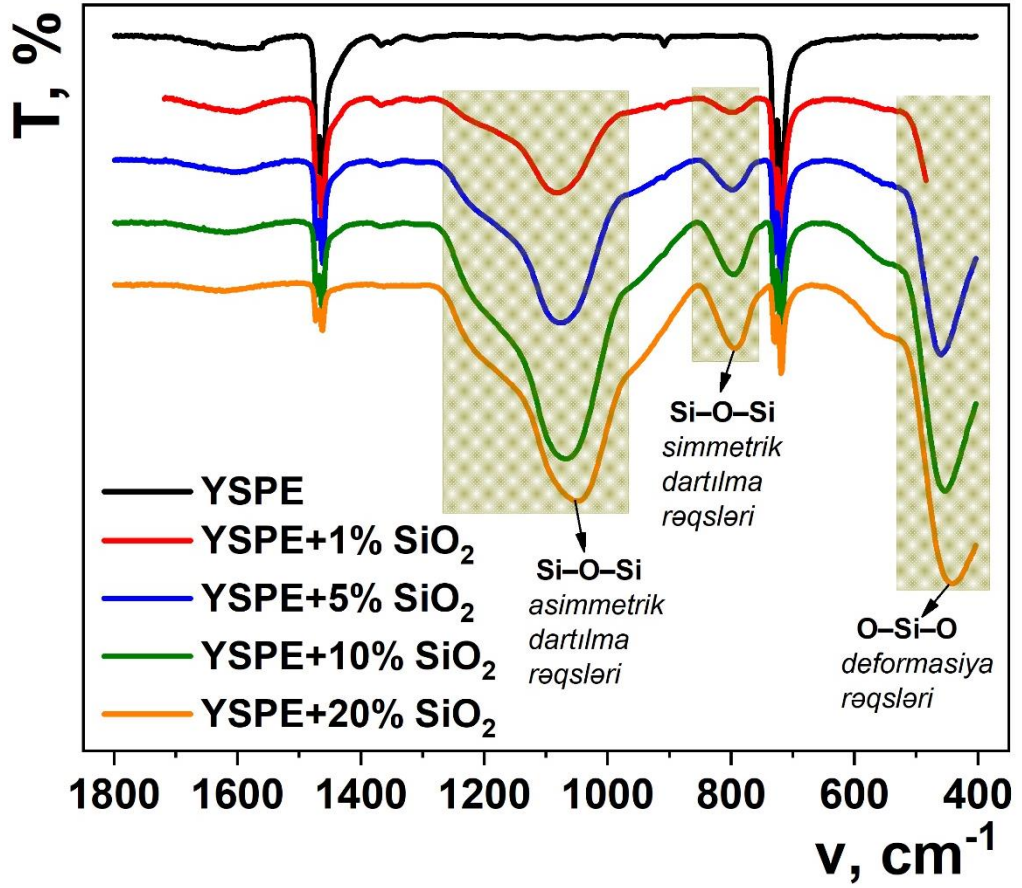
Qeyd edək ki, doldurucunun həcmi miqdarının polimer matrisada yüksəlməsi ilə intensivliyin artması  $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$  və  $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$  spektral zolaqlarında da müşahidə edilir. Bənzər davranış, 100 kQr dozada şüalanmış kompozit təbəqələr üçün də müşahidə olunur (şəkil 3.10.3 b).  $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$  oblastı H-OH

əlaqələri üçün xarakterikdir,  $ZrO_2$  nanohissəcikləri və kompozitin səthində adsorbsiya edilmiş su molekullarının OH qruplarını təmsil edir [25, s. 56; s. 57].

Bundan başqa şüalanma prosesinin açıq atmosferdə aparılması polimer matrisanın destruksiyasından əlavə radiasion oksidləşmə prosesinin də baş verməsinə səbəb olmuşdur. Foto dissosiasiya prosesi zamanı sərbəst karbonil radikallarının  $[C=O]$  yaranması baş verir və bu radikallar oksigen molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq aktiv peroksid radikalının  $(-H_2C-HC-O_2 \cdot -CH_2-)$  formalaşmasına səbəb olur. Bu radikalın da öz növbəsində parçalanması polimer zəncirlərində hidrosil qruplarının (geniş pik  $3200-3400\text{ cm}^{-1}$   $\nu[R-OH]$ ,  $1296\text{ cm}^{-1}$   $\delta[OH]$ ,  $1030-1100\text{ cm}^{-1}$   $\delta[OH]$ ) formalaşması ilə müşayiət olunur. Eyni zamanda matrisada oksidləşmə nəticəsində karbonil qruplarının ( $\sim 1712\text{ cm}^{-1}$   $[C=O]$ ;  $3350, 1370\text{ cm}^{-1}$   $[CH_3(CO)-]$ ;  $1410\text{ cm}^{-1}$   $[-CH_2-(C=O)-]$ ) əmələ gəldiyi spektrdə aydın görünür (şəkil 3.7.3, b,c və d). Metilen qruplarının təkrar oksidləşmə prosesi  $2650-2700\text{ cm}^{-1}$  dalğa ədədi ətrafında karboksil qruplarının  $[CO_2-]$ ,  $2380\text{ cm}^{-1}$  dalğa ədədi ətrafında isə molekulyar  $CO_2$ -nin yaranmasına səbəb olur [97, s. 11].

Doldurucunun polimer matrisanın radiasiya davamlılığına müsbət təsiri spektrdə  $-OH$ ,  $C=O$  və  $CO-OH$  qruplarının udulma zolaqlarındakı piklərin intensivliklərinin iki dəfə azalması ilə sübut olunur. Məsələn  $500\text{ kQr}$  radiasiya dozasında şüalandırılmış təmiz yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) və YSPE/20% $ZrO_2$  kompozitin FT-IR spektrində aydın müşahidə olunur [105, s. 7].

İndi YSPE/ $SiO_2$  nanokompozitlərinin İQ spektrlərinin analizinə keçək. Bu nanokompozitlərinin İQ spektrləri şəkil 3.7.4-də, xarakterik funksional qrupların rəqsləri və onların modları cədvəl 3.7.4-də göstərilmişdir. Spektrlərdə  $1085, 801$  və  $460\text{ sm}^{-1}$  dalğa ədədində müşahidə olunan xarakterik zolaqlar, Si-O əlaqələrinin dartılma, əyilmə və müstəvidən kənar (xarici fəza) deformasiya (out of plane deformation vibrations) rəqslərinə uyğun gəlir.  $1085\text{ sm}^{-1}$  dalğa ədədindəki maksimuma uyğun Si-O əlaqələrinə məxsus rəqs zolağının vəziyyəti və forması silisium dioksidin stexiometrik quruluşunu göstərir [138, s. 775-779].



**Şəkil 3.7.4. Müxtəlif həcm miqdarlı YSPE+%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrinin infraqırmızı FT-IR spektrləri**

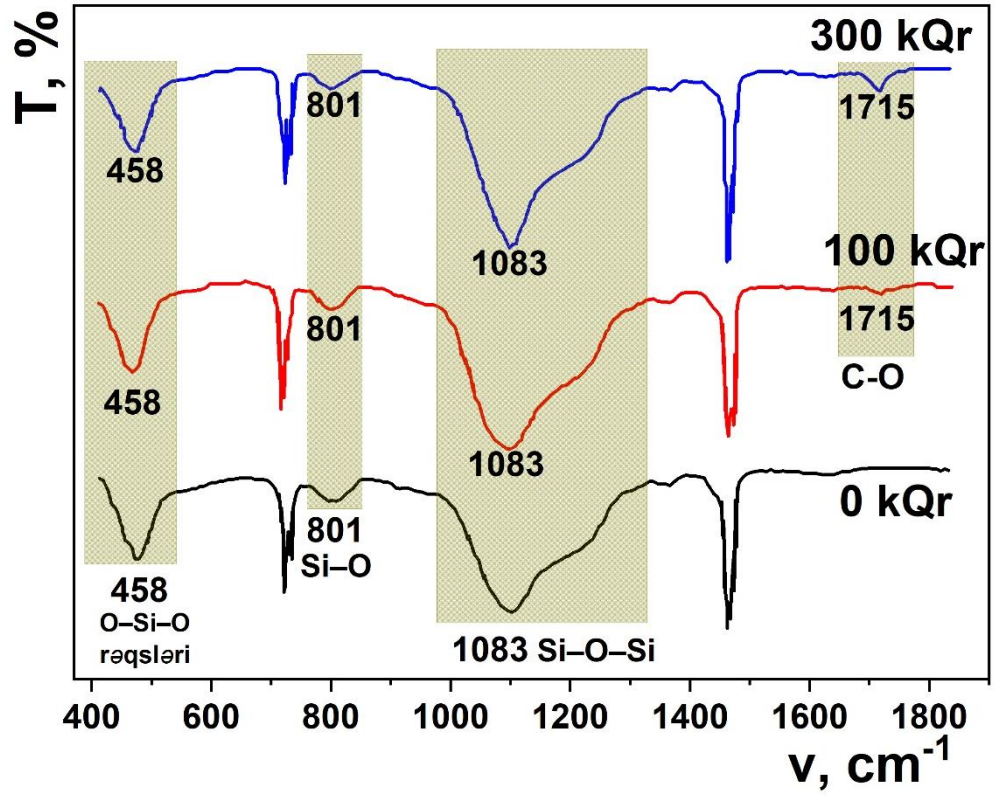
Spektrdə 1080 sm<sup>-1</sup> zolağının çox geniş bir intervalı əhatə etməsi bu zolağın bir neçə əlaqələrin rəqsini əks etdirən maksimumlardan təşkil olunduğunu söyləməyə əsas verir ki bunlardan da ən əsası Si-O-Si əlaqələridir.

İlkin və fərqli dozalarda şüalandırılmış YSPE/5%SiO<sub>2</sub> kompozitinin infraqırmızı (İQ) spektrləri şəkil 3.7.5-də təqdim edilmişdir. Spektrlərin analizinin nəticələri göstərir ki, şüalanma dozəsindən asılı olaraq polimer matrisanın strukturunda tikilmə və destruksiya prosesləri ilə yanaşı eyni zamanda kəskin oksidləşmə prosesi də gedir. Spektrlərdən də görüldüyü kimi müxtəlif dozalarda şüalanmadan sonra bir sıra yeni udulma zolaqları meydana gəlir. Belə ki, spektrin 1715 cm<sup>-1</sup> rəqsləri radiasiya dozasının yüksəlməsi ilə maksimumların amplitudalarının artması baş verir. Bu rəqslər matrisada karbonil qruplarına (C=O) məxsus rəqsləri xarakterizə edir.

**YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrinin infraqırmızı dalğa (FT-İR) spektrində qeydə alınan funksional qrupların rəqsləri və onların modları. Burada  $\nu_{as}$  – assimetrik dartılma,  $\nu_s$  – simmetrik dartılma rəqslərini xarakterizə edir.**

| $\nu$ , cm <sup>-1</sup> | Rəqs modları      |
|--------------------------|-------------------|
| 458                      | $\nu_{as}$ (Si-O) |
| 761                      | Si-C              |
| 800                      | Si-O              |
| 939                      | $\nu_s$ (Si-OH)   |
| 1083                     | Si-O-Si           |
| 1069                     | Si-O-C            |
| 1086                     | Si-O-C            |
| 1630                     | C-O               |
| 2357                     | Si-C              |
| 3444                     | -OH               |

Göründüyü kimi, 100 və 300 kQr dozada şüalandırılmış nümunələrdə 1715 sm<sup>-1</sup> məxsus rəqslərin intensivliyinin artması C=O qruplarının konsentrasiyasının artması ilə əlaqədardır. Bundan əlavə nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərin aktiv məsaməli səthində adsorbsiya olunan suyun qamma radiasiyanın təsiri ilə parçalanması nəticəsində ayrılan hidrogenin səthdə olan Si ilə rəbitəyə girməsi ilə Si – H əlaqələri formalaşır. Bu da şüalanma dozanın artması ilə nano-SiO<sub>2</sub> səthində radiasiya effektlərini sübut edir. Bundan başqa kompozitlərin İQ spektrindəki 761sm<sup>-1</sup>, geniş zolağa düşən 1069 və 1086 sm<sup>-1</sup> dalğa ədədinə aid maksimumlar Si-O-C (1069 və 1086 sm<sup>-1</sup>) və Si-C (761 sm<sup>-1</sup>) əlaqələrinin varlığından xəbər verir [4, s.17-23]. Bu əlaqələrin yaranmasına səbəb əvvəlki paragraflarda da göstərdiyimiz kimi nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin aktiv səth morfolojiyasına malik olmasıdır. Digər tərəfdən bu əlaqələrin formalaşması polimer-doldurucu qarşılıqlı təsirinin güclənməsinə və kompozit materialın elektrofiziki xassələrində dəyişikliyə səbəb olur.

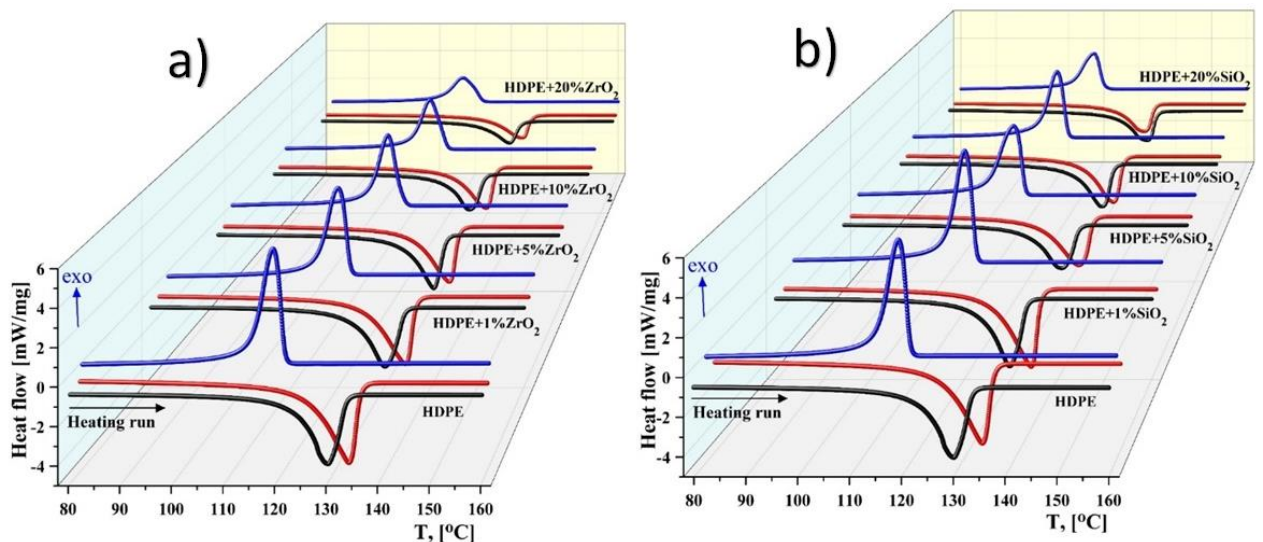


**Şəkil 3.7.5. İlkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/5%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqənin infraqırmızı FT-IR spektrləri**

Beləliklə infraqırmızı dalğa spektroskopiyası ilə apardığımız analizlərin nəticələri göstərdi ki, şüalanmadan sonra təmiz YSPE - nin mexaniki və fiziki xassələri kəskin dəyişir. Bu dəyişikliklər polimer matrisada makromolekul zəncirlərinin tikilməsi, destruksiyası və oksidləşməsi kimi proseslərin hesabına baş verir. Şüalanma dozasının artması zamanı material mexaniki möhkəmliyini itirir və nisbətən kövrək hala keçir [35, s. 386].

### 3.8. İonlaşdırıcı $\gamma$ – radiasiyanın YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrin struktur və termofiziki xassələrinə təsirinin DSC metodu ilə tədqiqi

Diferensial Skanedici Kalorimetriya (DSC) metodunu istifadə etməkdə əsas məqsəd YSPE+%ZrO<sub>2</sub> və YSPE+%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrinin struktur və termofiziki xassələrinə ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın təsirinin tədqiq edilməsi olmuşdur. Alınmış termoqramlardan kompozit təbəqələrin ərimə ( $T_m$ ) və kristallizasiya temperaturları ( $T_c$ ) müəyyənləşdirilmiş, kristallizasiya müddəti ( $t$ ), ərimə entalpiyası ( $\Delta H_m$ ), kristallıq dərəcəsi ( $X_c$ ) və kristal lamellərin qalınlığı ( $l_c$ ) kimi xarakteristik parametrlər hesablanmışdır. Qeyd edək ki, hər iki kompozit üçün ölçmələr qızdırılma və soyudulma rejimləri istifadə olunaraq 25 – 180 – 25 °C temperatur intervalında iki dəfə təkrarlanmaqla aparılmışdır. Termoqramların aşağı seqmenti qızmanı (endotermik prosesi), yuxarı seqmenti isə soyuma prosesini (ekzotermik prosesi) təyin edir. Müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozit nümunələrin şüalanmadan əvvəl (0 kQr) DSC termoqramları qrafik 3.8.1 – də təqdim edilmişdir.



**Şəkil 3.8.1.** İlk YSPE/%ZrO<sub>2</sub> (a) və YSPE/%SiO<sub>2</sub> (b) polimer nanokompozit təbəqələrin DSC termoqramları. Burada qara rəng – I qızma tsikli, qırmızı rəng – II qızma tsikli və göy rəng – II soyutma prosesidir.

Təqdim olunan termoqramlarda birinci-ikinci qızdırılma prosesi və ikinci soyudulma prosesi nümayiş olunur. Birinci və ikinci soyudulma prosesində kristallizasiya pikləri praktiki olaraq üst-üstə düşdüklərindən qrafik 3.11.1-də yalnız ikinci tsikl nümayiş etdirilmişdir. DSC termoqramlarından göründüyü kimi həm təmiz YSPE-nin həm də kompozit nümunələrin I və II qızdırılma prosesi zamanı kristal fazanın ərimə pikləri yüksək temperatur oblastına doğru 3 – 4 °C sürüşür. Kristallitlərin ərimə temperaturundakı bu fərq II qızdırılma periodunda daha mükəmməl kristallitlərin formalaşması və ümumilikdə sistemin bircins kvazi-tarazlıq halı ilə əlaqəlidir. Eyni zamanda polimer matrisada doldurucunun həcmi miqdarının artması ilə ərimə maksimumlarının intensivliyi dəfələrlə kiçilir və piklərin yarımni böyüyür.

Cədvəl 3.8.1-dən də göründüyü kimi nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin konsentrasiyasının artması ilə həm birinci həm də ikinci qızdırılma prosesində polimer matrisada kristallitlərin ərimə temperaturu praktiki olaraq cüzi dəyişir. Bu da nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin polimer matrisa ilə zəif qarşılıqlı təsirini göstərir. Analoji nəticələr kristallizasiya temperaturları üçün də keçərlidir. Bu SANS və SAXS təcrübələrindən aldığımız nəticələrdə də öz əksini tapmışdır. Belə ki SANS və SAXS təcrübələri göstərdi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin sferik formaya, qeyri-aktiv effektiv hamar səth morfologiyasına malik olması onların polimer matrisa ilə çox zəif qarşılıqlı təmasda olması ilə nəticələnir. Belə ki polimer-nano-ZrO<sub>2</sub> sərhəddində formalaşan aşağı sıxlıqlı fazalararası zona makromolekul zəncirlərinin kristallizasiyasında həndəsi mənəə rolu oynadığından polimer kristallitlərin ərimə və kristallaşma temperaturlarına praktiki olaraq zəif təsirini əyani sübut edir.

Nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin polimer matrisada iştirakı isə nano-ZrO<sub>2</sub> –dən tamamilə fərqli dəyişikliklər yaradır. Belə ki, öncəki bölmələrdəki araşdırmalarda, xüsusilə SANS və SAXS ölçmələri təsdiqləmişdir ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri bilavasitə polimer matrisa ilə güclü qarşılıqlı adgeziyada olur. Doldurucunun miqdarının polimerin daxilində artması eyni zamanda ərimə entalpiyasını kəskin azaldır. Belə ki, təmiz polietilenin ərimə entalpiyası 170.5 J/g olduğu halda doldurucunun miqdarının artması ilə azalır (bax cədvəl 3.8.2). Məsələn YSPE/20%SiO<sub>2</sub> kompozitdə ərimə entalpiyası

115.9 J/g qədər azalmışdır. İkinci qızdırılma prosesində həm ərimə temperaturunun həm də, entalpiyanın dəyərinin yüksəlməsi strukturda daha mükəmməl formalaşmış kristallitlərlə bağlıdır. Bundan əlavə məlum olmuşdur ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri kristallizasiya piklərinə cüzi təsir edir. Eyni zamanda təmiz polietilendə kristallizasiya prosesi kompozitlərlə müqayisədə daha tez baş verir. Hesablamalar zamanı məlum oldu ki, doldurucunun miqdarı polimer matrisada artdıqca kristallaşma müddəti də artır. Yəni təmiz polietilendə makromolekul zəncirləri 0.89 dəqiqə müddətində kristallaşdığı halda YSPE/20%SiO<sub>2</sub> kompozitində kristallaşma 1.62 dəq ərzində baş verir. Eyni zamanda cədvəl 3.8.1-dən görürük ki, təmiz polietilenin kristallaşma maksimumu 117.3 °C temperaturda baş verir.

Məlumdur ki, polimer əsaslı kompozit materialların böyük əksəriyyətinin fiziki, mexaniki və optik xassələri onların kristallik dərəcəsindən kəskin asılıdır. Kristallıq dərəcəsi materialın sərtliyində, sıxlığında, şəffaflığında və diffuziyasında böyük rol oynayır [132, s. 132-133].

Qeyd edək ki, hər iki nanokompozit təbəqələrdə kristallıq dərəcəsi aşağıdakı bərabərliyin köməyi ilə hesablanmışdır [128, s. 3648].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-\varphi)\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (3.8.1)$$

Burada  $\Delta H_m$  – nümunənin ərimə entalpiyası,  $\Delta H_m^0$  – təmiz 100% kristal polietilenin ərimə entalpiyası,  $\varphi$  – isə kompozitin daxilində doldurucunun həcmi miqdarıdır. Qeyd edək ki, burada  $\Delta H_m^0$  – 100% kristal polietilen üçün ərimə entalpiyasının nəzəri hesablanmış qiymətidir və  $\Delta H_m^0 = 293 \frac{J}{g}$  – a bərabərdir [128, s. 3648], [36, s. 39846].

Cədvəl 3.8.1-dən göründüyü kimi sabit sürətlə I soyudulma prosesindən və II qızdırılmadan sonra təmiz polietilenin kristallıq dərəcəsi 58.2%-dən 69.3%-ə qədər yüksəlir. Polimer matrisa daxilində doldurucunun həcmi miqdarı artdıqca polimerin kristallıq dərəcəsi də artır. Konkret olaraq matrisa kimi istifadə etdiyimiz təmiz YSPE – nin özünün kristallıq dərəcəsi 69.3% olduğu halda, 20%ZrO<sub>2</sub> – nanozərrəcikləri əlavə edilmiş kompozit təbəqədə polimerin kristallıq dərəcəsi 81.6% – ə yüksəlmişdir. Kristallıq dərəcəsinin bu artımı 22.3% olmuşdur. Bu isə nanozərrəciklərin polimer

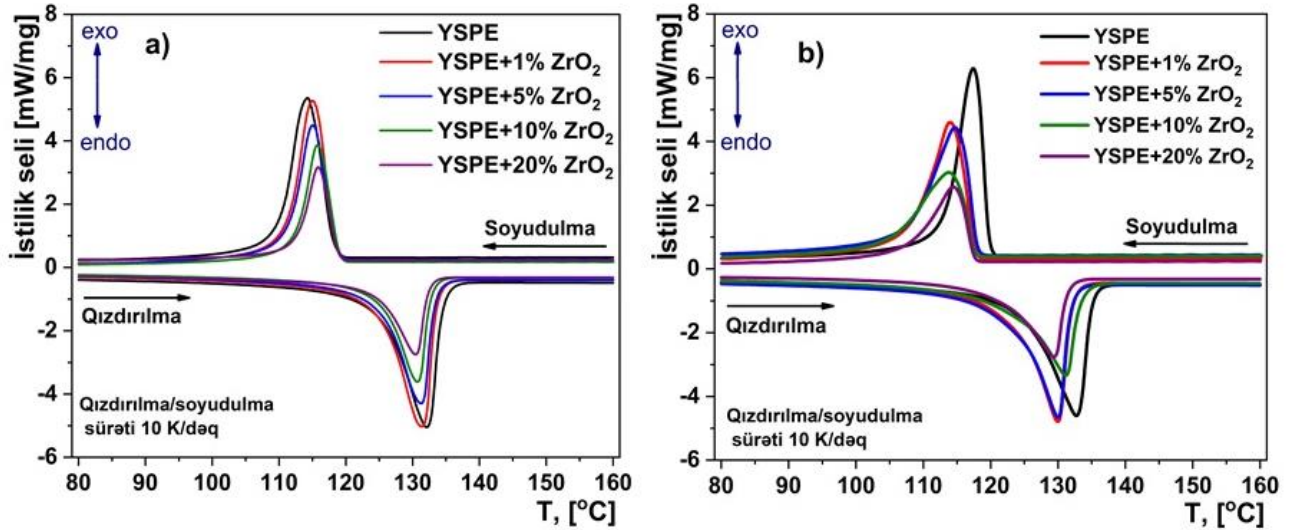
matrisanın üstmolekulyar quruluşuna və strukturuna göstərdiyi təsirlə izah olunur. Polimer matrisanın əsas kristal quruluşunu makromolekul zəncirlərindən ibarət olan lamellər formalaşdırır. Bu lamellər də öz növbələrində müxtəlif ölçülü kristallitləri formalaşdırırlar. Tipik bir kristallitin qalınlığı 10–20 nm diapazonunda yerləşir. Tədqiq etdiyimiz hər iki kompozitlər üçün lamellərin qalınlığı Gibbs-Thomson bərabərliyinin köməyi ilə hesablanmışdır [152, s. 541].

$$l_{c,DSC} = \frac{2\sigma_e \cdot 10^3}{\Delta H_m^0 \cdot \rho_c \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0}\right)}, nm \quad (3.8.2)$$

Burada  $T_m$  və  $T_m^0$  lamelyar kristalın eksperimental və nəzəri ərimə temperaturudur,  $\Delta H_m^0$  - 100% kristal polietilen üçün vahid həcmdəki ərimə entalpiyasının nəzəri qiymətidir,  $\sigma_e$  – lamelyar strukturu əmələ gətirən polimer zəncirinin bükülməsi üçün lazım olan vahid səthə düşən səth enerjisidir. Polietilen üçün sabit parametrlərin qiymətləri bunlardır:  $T_m^0 = 145.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m^0 = 293 \text{ MJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\sigma_e = 90.4 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Gibbs-Thomson empirik bərabərliyindən təmiz polimer üçün lamelin qalınlığı 7.3 nm, kompozitlər üçün isə  $7.3 \div 8.1 \text{ nm}$  aralığında dəyişdiyi müəyyən edildi. Kristal lamelyar təbəqənin qalınlığı SAXS təcrübələrindən əldə edilən nəticələrlə olduqca uyğunluq təşkil edir. Buradan məlum oldu ki, doldurucu polimer zəncirlərini deformasiyaya uğradır. Belə ki, lamelyarı əmələ gətirən zəncirlər doldurucunun təsiri ilə elastiki gərilir və nəticədə kompozit təbəqələrdə lamelyarın qalınlığı təmiz polimerlə müqayisədə daha böyük olur [105, s. 8].

İndi isə hər iki nanokompozit təbəqələrin struktur quruluşuna və termofiziki xassələrinə ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın təsirini aydınlaşdırmaq. Aşağıdakı müəlliflər öz araşdırmalarında göstərmişlər ki, açıq atmosferdə elektron şüalanmasına məruz qalmış polietilenin birinci qızma tsiklində kristallıq dərəcəsində heç bir dəyişiklik baş vermir, ərimə və kristallaşma temperaturu isə cüzi azalır. Bu isə o anlama gəlir ki, şüalanmadan sonra formalaşan stabil radiasiya məhsulları və radikallar polimer matrisada immobilizə (hərəkətsizləşir) olunur. Qızdırılma tsikli zamanı radikallar hərəkətə keçir və reaksiyaya imkan verir, bu zaman sonrakı soyutma zamanı radiasiya ilə əlaqəli molekulların yenidən istiqamətləndirilməsi gözlənilir [74 s. 82-84], [98, s. 963-964].



**Şəkil 3.8.2.** İonlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə a -100 kQr və b -300 kQr dozada şüalandırılmış YSPE+%ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin II DSC termoqramları

Nəticədə, ikinci DSC qızma seqmentindən əldə edilən termofiziki parametrlərindəki dəyişikliklər daha çox əhəmiyyət kəsb edir, çünki radiasiya ilə əlaqəli zəncirlərarası və molekul daxili tikilmələr və ya makromolekul zəncirlərindəki qırılmalar haqqında əlavə məlumat verir. Ona görə də yuxarıda da qeyd etdiyimiz kimi, DSC ölçmələrində təqdim edilən termoqramlar ikinci qızma – soyuma seqmentləridir. Təmiz polimerin (Şəkil 3.8.2) və nanokompozit təbəqələrin ərimə və kristallaşma davranışları şüalanmadan sonra ikinci qızma/soyuma DSC termoqramlarında təsvir edilmişdir. Müxtəlif dozalarda şüalanmış təmiz polietilenin ərimə və kristallizasiya piklərində şüalanmamış polietilənlə müqayisədə aşağı temperaturlara doğru sürüşmə qeydə alınır. Belə ki, ərimə temperaturu şüalanmamış halda 132.7 °C olduğu halda 500 kQr dozada 127.5 °C olur. Radiasiya dozasının artması ilə ərimə temperaturunda müşahidə edilən azalma polimerin həcmi boyunca mövcud olan kristallitlərin (və ya sferalitlərin) ölçülərinin kiçilməsi ilə bağlıdır. Bunu lamelyar təbəqənin qalınlığındakı azalma da əyani təsdiq edir. Cədvəl 3.8.1-dən də görüldüyü kimi təmiz polietilenin şüalanmadan öncə lamelyar qalınlığı 7.3 nm olduğu halda, radiasiya dozasının artması ilə 5.2 nm-ə qədər kiçilir. Bu effekt, özünü kristallitlərin ərimə temperaturunda dərhal biruzə verir.

### Cədvəl 3.8.1.

İonlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrinin I, II qızma və II soyuma termogramlarından əldə edilən xarakteristikalar: Burada  $\omega$  – doldurucunun həcmi (kütlə) miqdarı,  $T_m$  – ərimə temperaturu,  $T_c$  – kristallaşma temperaturu,  $\Delta H_m$  – ərimə entalpiyası,  $l_c$  – lamelyarın qalınlığı,  $X_c$  – kristallıq dərəcəsi.

| $\omega$ ,<br>vol. % | $\omega$ ,<br>mass. % | I<br>$T_m$ , °C | II<br>$T_m$ , °C | I<br>$T_c$ , °C | II<br>$T_c$ , °C | I<br>$\Delta H_m$ ,<br>J·g <sup>-1</sup> | II<br>$\Delta H_m$ ,<br>J·g <sup>-1</sup> | I<br>$l_c$ , nm | I<br>$X_c$ , % |
|----------------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|--|---|-----------------|----------------|
| <b>0 kQr</b>         |                       |                 |                  |                 |                  |  |   |                 |                |
| 0                    | 0.0                   | 129.8           | 132.7            | 117.2           | 117.3            | -170.5                                   | -203.2                                    | 6.0             | 58.2           |
| 1                    | 5.7                   | 130.2           | 133.3            | 117.3           | 117.1            | -165.6                                   | -187.4                                    | 6.2             | 59.9           |
| 5                    | 23.8                  | 130.7           | 133.2            | 117.2           | 117.2            | -151.5                                   | -174.0                                    | 6.3             | 67.8           |
| 10                   | 39.7                  | 130.8           | 133.0            | 117.3           | 117.3            | -119.6                                   | -146.2                                    | 6.4             | 67.7           |
| 20                   | 59.7                  | 131.6           | 134.0            | 116.4           | 116.5            | -82.43                                   | -96.27                                    | 6.8             | 69.8           |
| <b>100 kQr</b>       |                       |                 |                  |                 |                  |  |   |                 |                |
| 0                    | 0.0                   | 129.9           | 132.1            | 113.9           | 114.3            | -180.8                                   | -200.2                                    | 6.1             | 61.7           |
| 1                    | 5.7                   | 129.9           | 131.4            | 115.2           | 115.0            | -196.6                                   | -194.2                                    | 6.1             | 71.1           |
| 5                    | 23.8                  | 129.1           | 131.3            | 115.2           | 115.1            | -156.9                                   | -155.6                                    | 5.8             | 70.3           |
| 10                   | 39.7                  | 129.8           | 130.7            | 115.9           | 115.8            | -131.7                                   | -124.1                                    | 6.0             | 74.6           |
| 20                   | 59.7                  | 129.0           | 130.4            | 116.0           | 115.9            | -102.4                                   | -90.2                                     | 5.7             | 86.8           |
| <b>300 kQr</b>       |                       |                 |                  |                 |                  |  |   |                 |                |
| 0                    | 0.0                   | 127.4           | 128.8            | 113.9           | 113.9            | -203.7                                   | -198.8                                    | 5.2             | 69.5           |
| 1                    | 5.7                   | 128.1           | 130.0            | 114.0           | 114.0            | -205.0                                   | -196.1                                    | 5.4             | 74.2           |
| 5                    | 23.8                  | 129.0           | 130.0            | 114.1           | 114.7            | -195.7                                   | -186.4                                    | 5.7             | 87.6           |
| 10                   | 39.7                  | 130.5           | 131.2            | 112.9           | 113.8            | -166.1                                   | -157.8                                    | 6.3             | 94.0           |
| 20                   | 59.7                  | 128.3           | 129.4            | 114.4           | 114.5            | -131.4                                   | -119.7                                    | 5.5             | 111.3          |
| <b>500 kQr</b>       |                       |                 |                  |                 |                  |  |   |                 |                |
| 0                    | 0.0                   | 126.4           | 127.5            | 113.2           | 113.5            | -209.0                                   | -204.8                                    | 4.9             | 71.3           |
| 1                    | 5.7                   | 127.6           | 128.5            | 112.6           | 112.4            | -187.7                                   | -170.1                                    | 5.3             | 67.9           |
| 5                    | 23.8                  | 127.8           | 128.6            | 113.0           | 113.3            | -171.0                                   | -159.0                                    | 5.4             | 76.6           |
| 10                   | 39.7                  | 124.7           | 126.9            | 113.5           | 113.5            | -145.7                                   | -132.2                                    | 4.5             | 82.5           |
| 20                   | 59.7                  | 125.7           | 126.4            | 112.8           | 112.8            | -113.3                                   | -95.8                                     | 4.8             | 96.0           |

Kristallizasiya temperaturu isə şüalanmadan öncə 117.3 °C olduğu halda 500 kQr dozada 113.5 °C-ə düşür (cədvəl 3.8.1). Bu tendensiyada makromolekul zəncirlərindəki radiasiyanın təsiri ilə baş verən qısalmalarla izah olunur. Məlumdur ki, polimerin sıxlığı kristallıq dərəcəsindən kəskin asılıdır. Belə ki, kristallıq dərəcəsi nə qədər yüksək olarsa, polimerin sıxlığı da bir o qədər böyük olar. Cədvəl 3.8.2-dən

göründüyü kimi şüalanmadan sonra polietilenin kristallıq dərəcəsi 58.2%-dən 71.3%-ə qədər artmışdır. Bu tendensiya, radiasiyanın təsiri ilə polietilenin amorf oblastda olan destruksiyaya məruz qalmış makromolekulların eninə radiasion tikilməsi zamanı formalaşan kristallitlərin hesabına artır. Bu nəticələr açıq atmosferdə elektron şüaları ilə şüalandırılmış yüksək və aşağı sıxlıqlı polietilen üçün ərimə və kristallaşma temperaturlarında da oxşar dəyişikliklər müşahidə edilmişdir [74 s. 83], [98, s. 964]. Bu dəyişikliklərin makromolekul zəncirlərinin tikilməsindən qaynaqlandığı qəbul edilmişdir, çünki daha çox budaqlanmış fraqmentlər daha aşağı ərimə temperaturu nümayiş etdirir və ehtimal ki, onlar kristallaşma zamanı yenidən strukturlaşmanı və zəncir qatlanmasını poza bilir [98, s. 964]. Lakin bu araşdırmalarda kristallıq dərəcəsinin bir qədər azaldığı bildirilmişdir. Məlumdur ki, YSPE üçün tikilmə dərəcəsi aşağı sıxlıqlı polietilenlə müqayisədə daha aşağıdır [74 s. 81]. Qeyd edək ki, açıq atmosferdə şüalanma əlavə olaraq nazik nümunələrdə zəncirlərin qırılması prosesini azaldır və aşağı-molekulyar-kütləli oksidləşmə məhsullarına gətirib çıxarır. Məlum olduğu kimi, şaxələnməmiş zəncirli polietilen üçün kristal fazanın miqdarı aşağı molekulyar kütləli materiallar üçün daha yüksək qiymətlərə arta bilər [165 s. 1530-1531]. Beləliklə DSC-dən alınan termofiziki parametrlərdə müşahidə olunan bütün dəyişikliklər,  $\gamma$ -şüalanması təsiri ilə polimer matrisanın strukturunda baş verən dəyişikliklərlə bağlı olmuşdur. Bundan başqa məlum olduğu kimi, heterogen sistemlərdə udulmuş radiasiya enerjisi qarşılıqlı əlaqədə olan fazalar arasında tez-tez effektiv bir şəkildə yenidən paylana bilər [124, s. 5935]. Bu effekt daha çox, fazalar arasındakı təmas sahəsinin böyük olduğu sistemlər (məsələn, nano ölçülü obyektləri və ya məsamələri ehtiva edən) üçün xüsusilə keçərlidir. Sirkonium (nano) hissəciklərinin suyun radiolizi zamanı hidrogenin G- dəyərlərini əhəmiyyətli dərəcədə artırdığı aşkar edilmişdir [142, s. 634]. Bu effektin ən etibarlı izahı, eksitonların zərrəciyin səthinə köçməsi (migration) və onların adsorbsiya edilmiş su molekulları ilə qarşılıqlı rezonans əlaqəsinə əsaslanır [141, s. 2-8].

Bundan əlavə bu prosesdə  $ZrO_2$  nanozərrəciklərinin səthində aktiv hidrosil qruplarının (OH) iştirakı da təsdiq olunmuşdur [135, s. 17619-17620]. Bundan başqa C–C (3.7-3.8 eV) və C–H (~ 4.3 eV) əlaqələrinin dissosiasiya enerjisi  $ZrO_2$

zərrəciklərinin qadağan olunmuş zonasındakı ( $E_g \sim 4.5$  eV) enerjisinə olduqca yaxın olması, polimer matrisanın destruksiyaya uğramasına səbəb olan oxşar fazalararası enerji mübadiləsinə gətirib çıxara bilər. Göstərilən tədqiqat işində müəlliflər 300 nm (4.13 eV) dalğa uzunluqlu ultrabənövşəyi şüalarının (UV) polietilenin struktur quruluşunda destruksiya defektləri yaratması üçün, bu enerjinin kifayət etdiyi sübuta yetirilmişlər. [147, s. 562-563].

Cədvəl 3.8.2-dən də göründüyü kimi doldurucunun polimer matrisaya əlavə edilməsi onun kristallıq dərəcəsinə təsir edir. Belə ki, birinci qızdırılma prosesində doldurucunun həcmi miqdarının artması ilə polimerin kristallıq dərəcəsi də artır. Kristallıq dərəcəsidəki bu dəyişikliklər nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin polimer matrisanın strukturuna və üstmolekulyar quruluşuna təsiri ilə bağlıdır. Bunu SEM mikroskopu ilə əldə edilən mikrogörüntülərdə nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin fibrillərlə güclü adgeziyada olduğu da təsdiq etmişdir (şəkil 3.2.4). Gibbs-Tomson bərabərliyindən hesablanaraq məlum oldu ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin polimer matrisaya əlavə edilməsi lamellərin qalınlığını  $\sim 2$  nm artırır. Belə ki, birinci qızdırılmada təmiz polimerdə lamellərin qalınlığı 5.9 nm olduğu halda, YSPE/20%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqədə 8.2 nm-ə qədər artmışdır. İkinci qızdırılma prosesində isə lamellənin qalınlığı 7.1 – 7.9 nm arasında dəyişmişdir. Ən qalın lamel YSPE/5%SiO<sub>2</sub> kompozitində müşahidə edilmişdir [100, s. 47]. İndi isə YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin struktur və termofiziki xassələrinə ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiyanın təsirini aydınlaşdıraraq. Şəkil 3.8.3-dən əyani olaraq görmək olur ki, ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiya YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrinin termofiziki xassələrinə kəskin təsir edir. Belə ki, istənilən konsentrasiyalı kompozitin ərimə temperaturu şüalanma dozasının artması ilə azalır. Məsələn YSPE/20%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqəsinin ərimə temperaturu şüalanmadan öncə 132.3 °C olduğu halda, 100 kQr dozada 129.8 °C, 300 kQr dozada 128.3 °C və nəhayət 500 kQr dozada 126.4 °C-ə qədər azalır.

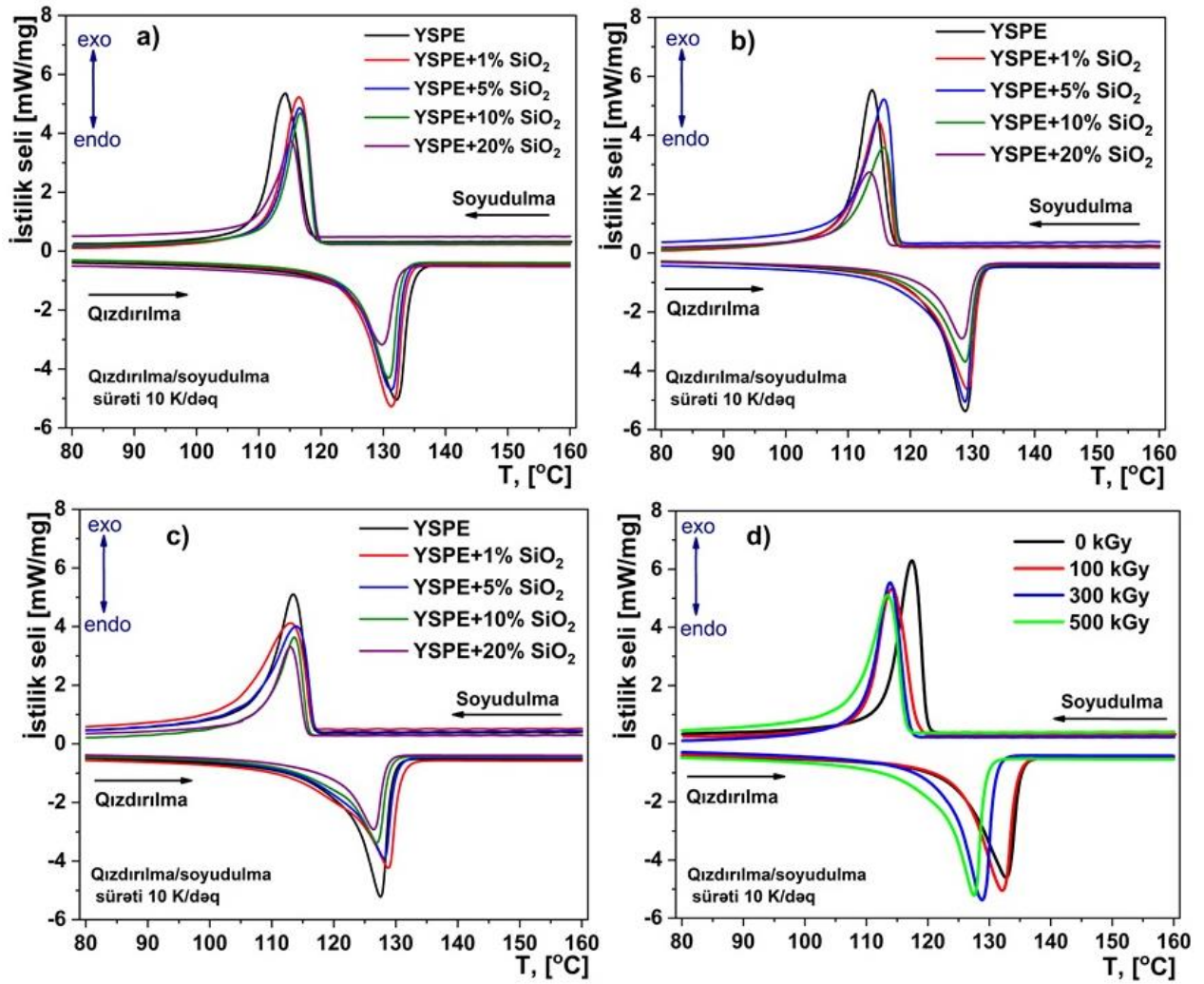
### Cədvəl 3.8.2.

İonlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrinin I, II qızma və II soyuma termogramlarından əldə edilən xarakteristikalar: Burada  $\omega$  – doldurucunun həcmi və ya kütlə miqdarıdır,  $T_m$  – ərimə temperaturu,  $T_c$  – kristallaşma temperaturu,  $\Delta H_m$  – ərimə entalpiyası,  $l_c$  – lamelin qalınlığı,  $X_c$  – kristallıq dərəcəsi.

| $\omega$ ,<br>vol. % | $\omega$ ,<br>mass. % | I<br>$T_m$ , °C | II<br>$T_m$ , °C | I<br>$T_c$ , °C | II<br>$T_c$ , °C | I<br>$\Delta H_m$ ,<br>J·g <sup>-1</sup> | II<br>$\Delta H_m$ ,<br>J·g <sup>-1</sup> | I<br>$l_c$ , nm | I<br>$X_c$ , % |
|----------------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|--|---|-----------------|----------------|
| <b>0 kQr</b>         |                       |                 |                  |                 |                  |  |   |                 |                |
| 0                    | 0.0                   | 129.8           | 132.7            | 117.2           | 117.3            | -170.5                                   | -203.2                                    | 6.0             | 58.2           |
| 1                    | 2.7                   | 129.8           | 133.1            | 117.2           | 117.2            | -170.0                                   | -204.8                                    | 6.0             | 59.6           |
| 5                    | 12.7                  | 130.8           | 133.6            | 116.3           | 116.8            | -142.4                                   | -171.6                                    | 6.3             | 55.7           |
| 10                   | 23.5                  | 130.9           | 132.8            | 117.1           | 117.1            | -132.1                                   | -150.0                                    | 6.4             | 58.9           |
| 20                   | 40.8                  | 134.2           | 132.3            | 116.9           | 117.3            | -115.9                                   | -107.7                                    | 8.3             | 66.8           |
| <b>100 kQr</b>       |                       |                 |                  |                 |                  |  |   |                 |                |
| 0                    | 0.0                   | 129.9           | 132.1            | 113.9           | 114.3            | -180.8                                   | 200.2                                     | 6.1             | 61.7           |
| 1                    | 2.7                   | 130.0           | 131.3            | 116.5           | 116.5            | -194.0                                   | -202.0                                    | 6.1             | 68.0           |
| 5                    | 12.7                  | 129.1           | 131.3            | 116.7           | 116.6            | -170.9                                   | -172.1                                    | 5.7             | 66.8           |
| 10                   | 23.5                  | 129.3           | 130.9            | 116.9           | 116.7            | -153.7                                   | -148.9                                    | 5.8             | 68.6           |
| 20                   | 40.8                  | 128.3           | 129.8            | 115.5           | 115.2            | -114.5                                   | -115.7                                    | 5.5             | 66.0           |
| <b>300 kQr</b>       |                       |                 |                  |                 |                  |  |   |                 |                |
| 0                    | 0.0                   | 127.4           | 128.8            | 113.9           | 113.9            | -203.7                                   | -198.8                                    | 5.2             | 69.5           |
| 1                    | 2.7                   | 126.5           | 129.2            | 114.7           | 114.9            | -188.6                                   | -189.5                                    | 4.9             | 66.2           |
| 5                    | 12.7                  | 126.5           | 128.8            | 115.8           | 115.8            | -184.9                                   | -183.1                                    | 4.9             | 72.3           |
| 10                   | 23.5                  | 127.0           | 128.8            | 116.1           | 115.6            | -153.6                                   | -141.4                                    | 5.1             | 68.5           |
| 20                   | 40.8                  | 126.5           | 128.3            | 114.1           | 113.5            | -125.0                                   | -107.7                                    | 4.9             | 72.1           |
| <b>500 kQr</b>       |                       |                 |                  |                 |                  |  |   |                 |                |
| 0                    | 0.0                   | 126.4           | 127.5            | 113.2           | 113.5            | -209.0                                   | -204.8                                    | 4.9             | 71.3           |
| 1                    | 2.7                   | 126.3           | 128.8            | 113.0           | 113.0            | -212.5                                   | -201.9                                    | 4.9             | 74.5           |
| 5                    | 12.7                  | 126.3           | 128.1            | 114.0           | 113.9            | -193.7                                   | -174.9                                    | 4.9             | 75.7           |
| 10                   | 23.5                  | 125.1           | 126.9            | 114.1           | 113.6            | -164.3                                   | -149.3                                    | 4.6             | 73.3           |
| 20                   | 40.8                  | 125.7           | 126.4            | 113.2           | 113.0            | -135.8                                   | -118.4                                    | 4.7             | 78.3           |

Ərimə temperaturunun azalması şüalanma dozasının artması ilə kristallitlərdə destruksiya dərəcəsinin yüksəlməsi ilə bağlı olmuşdur. Oxşar tendensiya kristallaşma temperaturu üçün də analogi olaraq təkrarlanmışdır. Məsələn YSPE/20%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqəsinin kristallizasiya temperaturu şüalanmadan öncə 117.3 °C olduğu halda, 100

kQr dozada 115.2 °C, 300 kQr dozada 113.5 °C və nəhayət 500 kQr dozada 113.0 °C-ə qədər azalır.



**Qrafik 3.8.3.** İonlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış təmiz YSPE-nin (d) və YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrinin (a -100 kQr; b -300 kQr; c -500 kQr) II qızma və soyuma termoqramları.

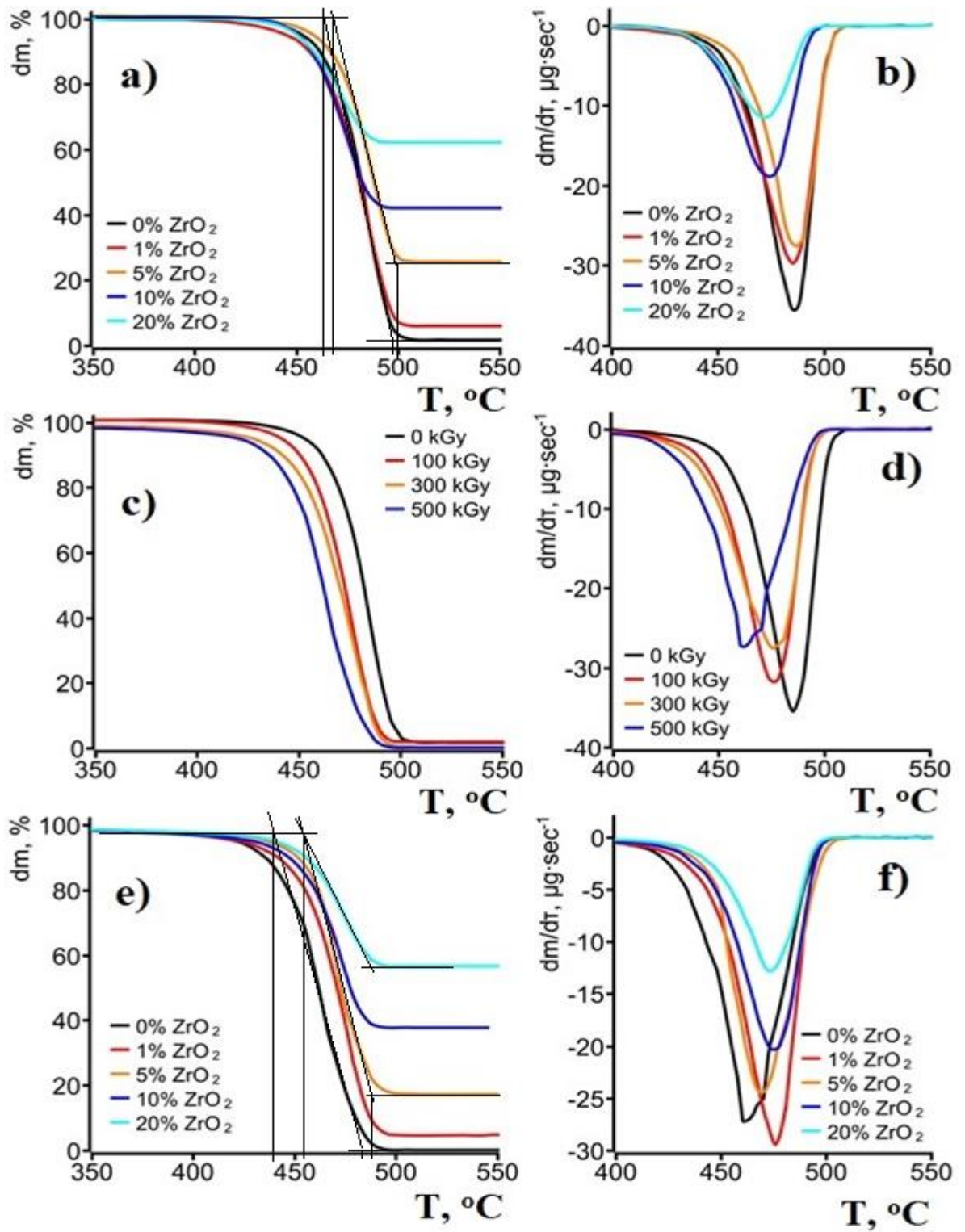
Bundan əlavə lamel təbəqənin qalınlığı hər bir konsentrasiyalı kompozit üçün şüalanma dozasının artması ilə kəskin azalır. Məsələn YSPE/20%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqəsi üçün lamelyar təbəqənin qalınlığı şüalanmadan öncə 7.1 nm olduğu halda, 100 kQr dozada 5.9 nm, 300 kQr dozada 5.5 nm və nəhayət 500 kQr dozada 4.9 nm-ə qədər azalır. Eyni zamanda hər bir konsentrasiyalı kompozit üçün kristallıq dərəcəsi şüalanma dozasının yüksəlməsi ilə artmışdır.

Beləliklə məlum oldu ki, nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəcikləri konsentrasiyadan asılı olmayaraq polimer matrisanın ərimə və kristallizasiya prosesinə praktiki olaraq təsir etmir. Nanodoldurucunun təsiri istilik entalpiyasında və kristallıq dərəcəsində müşahidə olunmuşdur. Belə ki, doldurucunun konsentrasiyasının artması ilə entalpiya azalır, kristallıq təracəsi isə artır. Entalpiyanın azalması kompozitin həcmində polimerin konsentrasiyasının azalması ilə bağlıdır. Kristallıq dərəcəsinin doldurucunun konsentrasiyasından asılı olaraq artması isə kompozitin sıxlığının artması və nanodoldurucunun polimerin üstmolekulyar quruluşunda və strukturundakı yaratdığı dəyişiklərlə izah edilir. Bundan əlavə ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın udulma dozasından asılı olaraq nanokompozit təbəqələrin termofiziki xassələrində kəskin təsiri aşkarlandı. Yəni hər bir konsentrasiyalı kompozitin ərimə temperaturu, kristallizasiya temperaturu və lamel qalınlığı şüalanma dozasından asılı olaraq azalır, kristallıq dərəcəsi isə artır. Beləliklə müəyyən edildi ki, ionlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiya YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərində polimer matrisanın ərimə və kristallizasiya proseslərinin kinetikasına kəskin təsir edir, kompozitin termofiziki xassələri şüalanma dozasından asılıdır. Bundan başqa nano-SiO<sub>2</sub> zərrəcikləri polimer matrisada makromolekul zəncirlərin dinamikasına və eləcə də lokal və seqmental relaksasiyasına təsir edir. Kompozitlərin kristallıq dərəcəsi şüalanma dozasından asılı olaraq təmiz polimerlə müqayisədə artmışdır.

### **3.9. İlkin və $\gamma$ - radiasiya ilə modifikasiya olunmuş YSPE/% ZrO<sub>2</sub> və YSPE/% SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində termodeqradasiya (termofiziki) prosesləri**

Termogravimetriya, temperaturun və ya zamanın dəyişməsi ilə əlaqədar materialların kütləsindəki dəyişikliklər barədə məlumat verir. Burada kütlə itkisi zamandan və ya temperaturdan asılı funksiya kimi öyrənilir. Ona görə də ölçmə zamanı alınan xarakterik əyrilərə termoqramlar deyilir. Aldığımız bu əyrilərdə materialda baş verən deqradasiya, oksidləşmə, sublimasiya, buxarlanma, sorbsiya və desorbsiya kimi fiziki proseslərin xarakteri tədqiq edilir. Dissertasiya işinin tədqiqat obyektləri olan YSPE/%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/%SiO<sub>2</sub> əsaslı nanokompozitlərinin şüalanmadan öncə və sonra struktur və termik xassələrinə radiasiyanın təsiri termogravimetrik analiz metodu ilə

(TGA) tədqiq edilmişdir. Ölçmə zamanı termoqramlardan kütlə itkisi, deqradasiyanın başlanğıc və son temperaturları müəyyən edilmişdir. Eyni zamanda termiki deqradasiyanın maksimal sürəti DTG termoqramlarına əsasən təyin edilmişdir. Təmiz yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) və müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozit nümunələrinin şüalanmadan əvvəl və 500 kQr dozada şüalanmadan sonra çəkilmiş TGA və DTG termoqramları şəkil 3.9.1 – də təsvir edilmişdir. Şüalanmadan öncə təmiz yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) termoqramının analizindən məlum olur ki, deqradasiya prosesi 467 °C temperaturda başlayır və 495 °C temperaturda sona çatır (şəkil 3.9.1 a). Digər tərəfdən termiki parçalanma zamanı polietilenin kütlə itkisi cəmi 99.7 % oldu. Şüalanmamış kompozitlərdə polimerin kütlə itkisi gözlədiyimiz nəticələrə olduqca uyğun gəlir (ən yüksək fərq 1,5% -dən azdır). Bu da nanokompozit təbəqələrin keyfiyyətli hazırlandığını bir daha təsdiq edir. Nano doldurucunun polimer matrisaya əlavə edilməsi deqradasiya temperaturunun müəyyən tərkibli kompozitlər üçün yuxarı temperaturlara tərəf sürüşməsi ilə nəticələnir. Belə ki, deqradasiya temperaturunun başlanğıc ( $T_{baş.}$ ) və son ( $T_{son}$ ) temperaturunun qiymətləri doldurucunun polimer matrisada həcmi miqdarının 5%-nə qədər artır, sonra isə yenidən azalır (cədvəl 3.9.1). Bu nəticəni nano-ZrO<sub>2</sub> doldurucusunun həcmcə 5% olduğu şüalanmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin daha yüksək termik sabilliyə malik olması kimi qiymətləndirə bilərik (şəkil 3.9.1, a və e; TQA əyrilərinin ekstrapolyarizasiyasının müqayisəli analizinə görə). Analoji tendensiya DTG temperaturunda da müşahidə edilir. Şüalanmış və şüalanmamış təmiz YSPE təbəqələrini müqayisə etdikdə, radiasiya dozasının artması ilə onların termiki sabilliyinin azaldığını görürük. Bundan əlavə 500 kQr dozada modifikasiya olunmuş kompozitlər üçün termik davamlılığın artaraq sabilləşdiyini müşahidə edirik. Termik davamlılığın artaraq sabilləşmə tendensiyası, güman edirik ki, xətti polimer zəncirlərinin molekulyar kütləsinin tikilmədən sonra artması və mütəhərriqliyinin aşağı düşməsi səbəbindən qaynaqlanır.



Şəkil 3.9.1. İlk və  $\gamma$ - radiasiya ilə modifikasi olunmuş YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin TGA (a,c,e) və DTG (b,d,f) termoqramları: a, b – D=0; c, d – YSPE; e, f – D=500 kQr;

Cədvəl 3.9.1

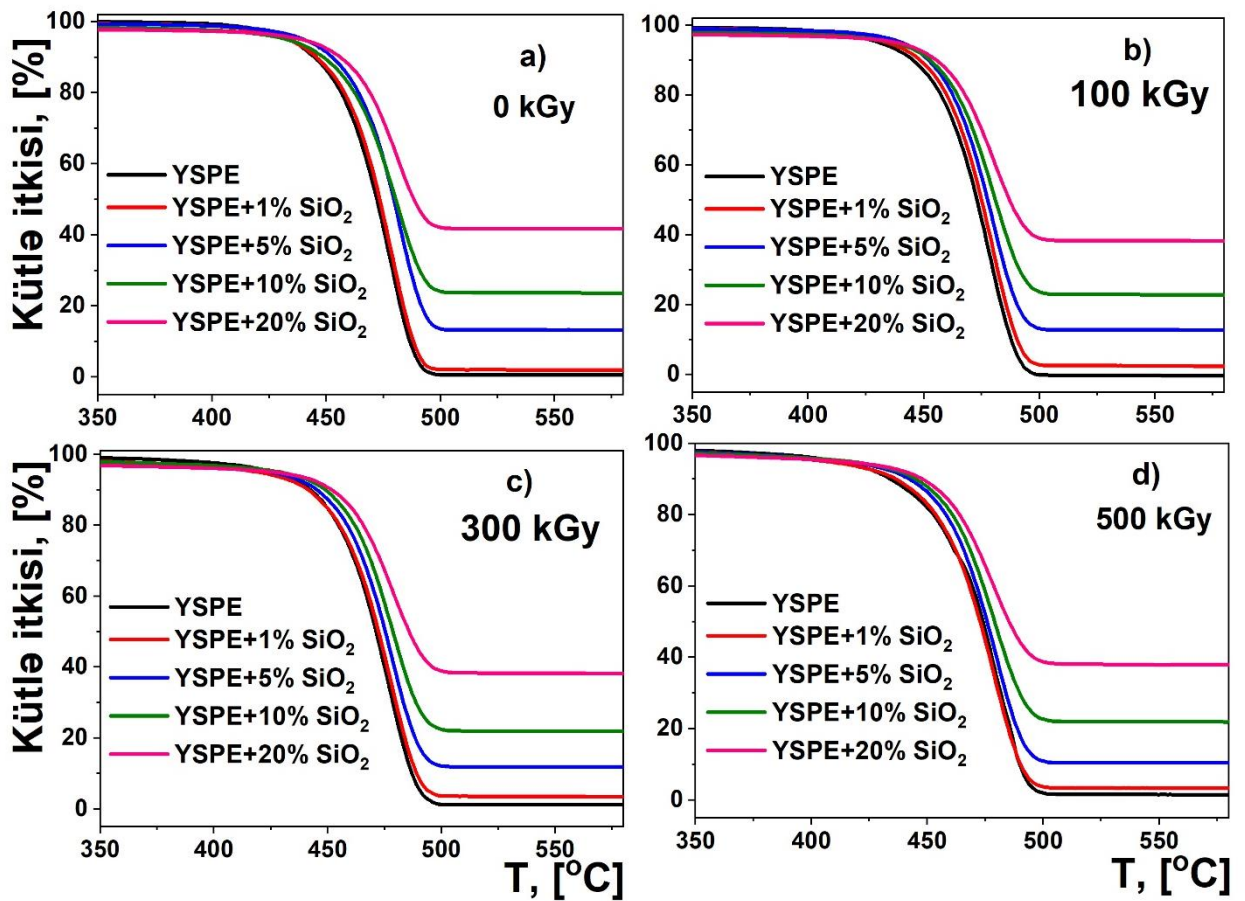
Müxtəlif dozalarda ionlaşdırıcı gamma radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/%ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin TGA və DTG termoqramlarından alınmış nəticələr. Burada  $\omega$  – doldurucunun həcmi və kütlə miqdarı,  $dm$  – kompozitdə polimerin kütlə itkisi,  $T_{baş}$  – deqredasiyanın başlanğıc və  $T_{son}$  – deqredasiyanın son temperaturu,  $T_{deg}$  – deqredasiyanın maksimal temperaturu,  $\Delta T = T_{son} - T_{baş}$  isə temperaturlar fərqidir.

| $\omega$ ,<br>həcm. % | $\omega$ ,<br>kütlə. % | $dm$ , % | $T_{baş}$ , °C | $T_{son}$ , °C | $\Delta T$ , °C | $T_{pik}$ , °C |
|-----------------------|------------------------|----------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| <b>0 kQr</b>          |                        |          |                |                |                 |                |
| 0                     | 0.0                    | -99.7    | 454.3          | 489.4          | 35.1            | 485.5          |
| 1                     | 5.7                    | -95.2    | 463.3          | 495.8          | 32.5            | 485.1          |
| 5                     | 23.8                   | -75.9    | 468.7          | 497.2          | 28.5            | 486.6          |
| 10                    | 39.7                   | -60.0    | 454.1          | 484.9          | 30.8            | 475.3          |
| 20                    | 59.7                   | -41.2    | 449.4          | 481.0          | 31.6            | 473.8          |
| <b>100 kQr</b>        |                        |          |                |                |                 |                |
| 0                     | 0.0                    | -99.6    | 455.4          | 487.9          | 33.0            | 476.0          |
| 1                     | 5.7                    | -94.2    | 454.2          | 486.6          | 32.4            | 475.0          |
| 5                     | 23.8                   | -76.4    | 455.9          | 484.2          | 28.3            | 474.8          |
| 10                    | 39.7                   | -61.1    | 461.8          | 480.5          | 18.7            | 474.3          |
| 20                    | 59.7                   | -40.2    | 468.3          | 476.1          | 7.8             | 473.5          |
| <b>300 kQr</b>        |                        |          |                |                |                 |                |
| 0                     | 0.0                    | -99.8    | 451.8          | 480.4          | 23.7            | 474.2          |
| 1                     | 5.7                    | -94.8    | 456.1          | 484.2          | 28.1            | 473.7          |
| 5                     | 23.8                   | -76.1    | 449.2          | 482.5          | 33.3            | 473.3          |
| 10                    | 39.7                   | -60.6    | 471.9          | 478.3          | 6.4             | 472.6          |
| 20                    | 59.7                   | -40.7    | 456.0          | 477.5          | 21.5            | 472.1          |
| <b>500 kQr</b>        |                        |          |                |                |                 |                |
| 0                     | 0.0                    | -99.8    | 444.5          | 493.2          | 34.4            | 464.7          |
| 1                     | 5.7                    | -93.6    | 457.3          | 483.4          | 26.1            | 473.4          |
| 5                     | 23.8                   | -76.5    | 457.5          | 476.7          | 19.5            | 472.8          |
| 10                    | 39.7                   | -59.8    | 462.4          | 473.7          | 11.3            | 472.1          |
| 20                    | 59.7                   | -40.6    | 453.3          | 466.6          | 13.3            | 471.3          |

Qeyd edilməlidir ki, udulmuş radiasiya dozasının artması ilə şüalanmış kompozitlərin şüalanmış YSPE ilə müqayisədə termiki davamlılığının 20-25 °C

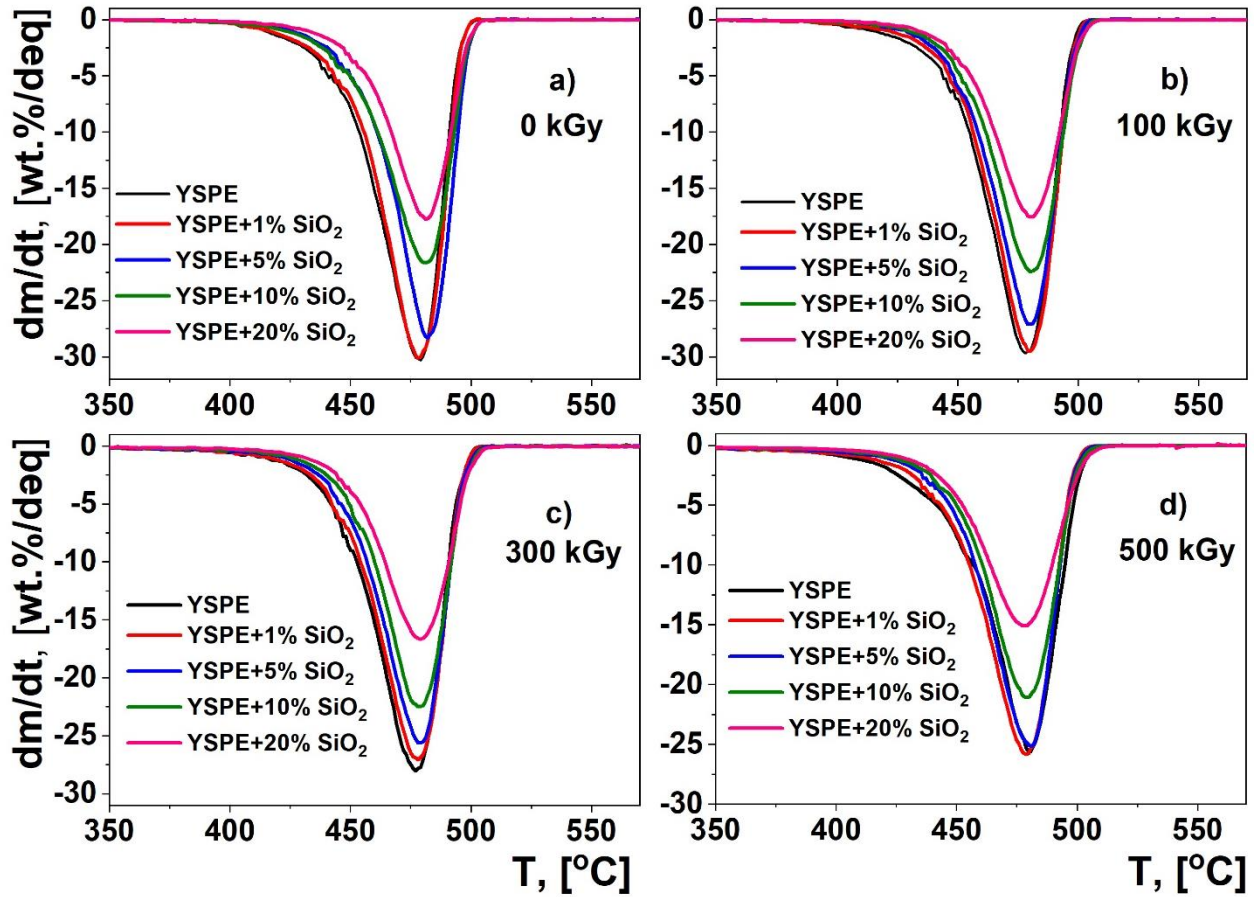
artmasını materialşünaslıq baxımından kifayət qədər yaxşı nəticə kimi qəbul etmək olar (Şəkil 3.9.1) [105, s. 9].

İndi nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin həcmi miqdarının və qamma radiasiyanın şüalanma dozasının YSPE/SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin termiki xüsusiyyətlərinə təsirini araşdırmağa çalışaq. Termiki deqradasiyanın maksimal temperaturu və sürəti diferensial termoqravimetriyanın (DTG) köməyi ilə analiz edilmişdir. Aşağıda təmiz yüksək sıxlıqlı polietilenin (YSPE) və müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin TGA və DTG termoqramları təqdim edilmişdir (Şəkil 3.8.2 və Şəkil 3.8.3).



**Şəkil 3.9.2.** İlkin və ionlaşdırıcı qamma radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin TGA termoqramları: a -0 kQr; b –100 kQr; c –300 kQr; d –500 kQr;

Termoqramlardan görüldüyü kimi nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin həcmi (və ya kütlə) miqdarı polimer matrisada yüksəldikcə termiki deqradasiyanın maksimal qiyməti yuxarı temperatur oblastına doğru sürüşür.



**Şəkil 3.9.3. İlkin və ionlaşdırıcı qamma radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin DTG termoqramları: a -0 kQr; b –100 kQr; c –300 kQr; d –500 kQr;**

Yəni, təmiz polietilen ilə müqayisədə kompozitlərin termiki deqradasiyasının orta qiyməti təxminən 4-5 °C yüksək temperaturda baş verir. Anoloji tendensiya deqradasiyanın başlanğıc qiymətində də özünü aşkar şəkildə göstərir. Belə ki, təmiz polietiləndə termiki deqradasiya 454.3 °C – də başladığı halda kompozitlərdə doldurucunun miqdarından asılı olaraq 461.5 °C temperatura qədər yüksəlmişdir. Buradan belə qənaətə gəlinir ki, polimer matrisaya nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin əlavə

edilməsi kompozitin termiki deqradasiyaya dayanıqlığını yüksəldir. Müxtəlif həcmi (kütlə) miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərin TGA və DTG termoqramlarından alınmış xarakteristik termiki parametrlər cədvəl 3.9.2 – də təqdim edilmişdir.

**Cədvəl 3.9.2**

**Müxtəlif həcmi (kütlə) miqdarlı YSPE+%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin TGA və DTG termoqramlarından alınmış nəticələr. Burada  $\omega$  – doldurucunun həcmi və ya kütlə miqdarı,  $dm$  – kompozitdə polimerin kütlə itkisi,  $T_{baş.}$  – deqredasiyanın başlanğıc temperaturu,  $T_{son}$  – deqredasiyanın son temperaturu,  $T_{max}$  – deqredasiyanın maksimal temperaturu,  $\Delta T = T_{son} - T_{baş.}$  isə başlanğıc və son temperaturlar fərqidir.**

| $\omega$ ,<br>həcm. % | $\omega$ ,<br>kütlə. % | dm,<br>% | $T_{baş.}$ , °C | $T_{son}$ , °C | $\Delta T$ , °C | $T_{orta.}$ ,<br>°C | DTG            |                |
|-----------------------|------------------------|----------|-----------------|----------------|-----------------|---------------------|----------------|----------------|
|                       |                        |          |                 |                |                 |                     | $T_{pik}$ , °C | $v$ ,<br>%/dəq |
| <b>0 kQr</b>          |                        |          |                 |                |                 |                     |                |                |
| 0                     | 0.0                    | -99.9    | 454.3           | 489.4          | 35.1            | 472.0               | 478.6          | -30.38         |
| 1                     | 2.7                    | -97.2    | 456.6           | 489.8          | 33.2            | 473.2               | 478.2          | -30.08         |
| 5                     | 12.7                   | -86.1    | 461.5           | 493.0          | 31.5            | 477.2               | 482.3          | -28.31         |
| 10                    | 23.5                   | -75.6    | 457.7           | 493.8          | 36.1            | 475.2               | 480.7          | -21.64         |
| 20                    | 40.8                   | -58.5    | 459.8           | 494.7          | 34.9            | 476.7               | 481.3          | -17.77         |
| <b>100 kQr</b>        |                        |          |                 |                |                 |                     |                |                |
| 0                     | 0.0                    | -99.6    | 455.4           | 491.3          | 35.9            | 473.3               | 478.7          | -29.73         |
| 1                     | 2.7                    | -96.8    | 457.7           | 491.7          | 34.0            | 474.8               | 479.7          | -29.55         |
| 5                     | 12.7                   | -86.7    | 458.4           | 492.6          | 34.2            | 475.5               | 480.5          | -27.17         |
| 10                    | 23.5                   | -75.8    | 458.2           | 494.6          | 36.4            | 476.5               | 480.8          | -22.43         |
| 20                    | 40.8                   | -58.4    | 459.7           | 493.6          | 33.9            | 476.7               | 480.6          | -17.57         |
| <b>300 kQr</b>        |                        |          |                 |                |                 |                     |                |                |
| 0                     | 0.0                    | -98.6    | 451.8           | 490.3          | 38.5            | 471.2               | 477.3          | -28.08         |
| 1                     | 2.7                    | -96.8    | 453.2           | 491.1          | 37.9            | 472.1               | 478.0          | -27.08         |
| 5                     | 12.7                   | -86.4    | 456.1           | 491.5          | 34.4            | 473.3               | 478.7          | -25.69         |
| 10                    | 23.5                   | -75.6    | 456.2           | 492.1          | 35.9            | 474.3               | 478.1          | -22.50         |
| 20                    | 40.8                   | -58.7    | 456.6           | 493.7          | 37.1            | 475.2               | 479.1          | -16.69         |
| <b>500 kQr</b>        |                        |          |                 |                |                 |                     |                |                |
| 0                     | 0.0                    | -98.7    | 452.8           | 493.2          | 40.4            | 464.7               | 480.4          | -25.63         |
| 1                     | 2.7                    | -96.9    | 453.5           | 491.3          | 37.8            | 472.4               | 479.0          | -25.84         |
| 5                     | 12.7                   | -87.1    | 455.6           | 492.1          | 36.5            | 474.0               | 480.8          | -25.16         |
| 10                    | 23.5                   | -75.4    | 456.2           | 492.5          | 36.3            | 474.4               | 479.2          | -21.07         |
| 20                    | 40.8                   | -58.8    | 455.6           | 492.7          | 37.1            | 474.2               | 478.2          | -16.14         |

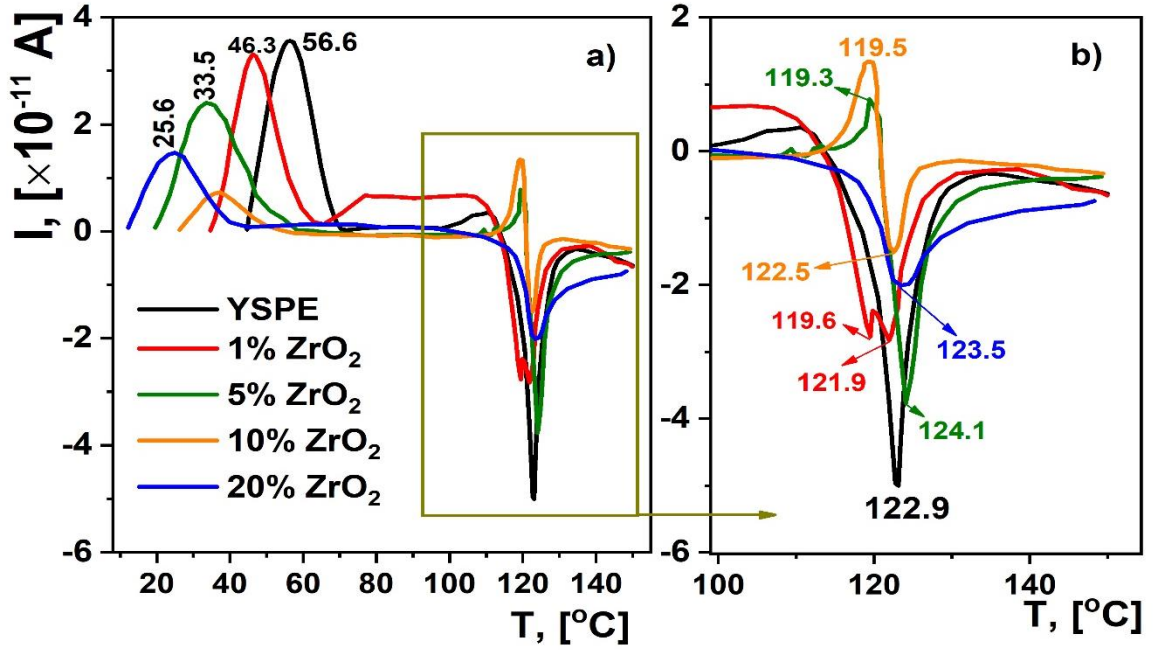
Bundan əlavə müxtəlif həcmi (kütlə) miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərin komponentlərinin kəmiyyət analizi TGA metodu ilə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, kompozitin daxilində doldurucunun həcmi və ya kütlə miqdarı ( $\pm 2.5\%$  xəta ilə) nümunələrin hazırlanması zamanı təyin edilən nominal qiymətlərlə olduqca yaxşı uyuşur. Bu da alınan kompozit təbəqələrin yüksək hazırlanma texnologiyasını bir daha təsdiq edir. Bu dediklərimizi kütlə itkisinin eksperiment zamanı alınan qiymətlərində də aydın görmək olur (cədvəl 3.9.2) [104, s. 47; s. 48]. Eyni zamanda müəyyən edildi ki, polimer kompozit təbəqələrin termiki deqradasiyasının kinetikasi şüalanma dozasından asılıdır və şüalanma dozasının artması ilə kompozitin termiki dayanıqlığının orta qiyməti azalır.

## **IV FƏSİL. $\gamma$ – RADİASİYANIN POLİETİLEN/METAL OKSİD NANOKOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ VƏ DİELEKTRİK RELAKSASIYA PROSESLƏRİNƏ TƏSİRİ**

### **4.1. $\gamma$ – radiasiya ilə modifikasiya edilmiş YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin yük halı və relaksasiya prosesləri**

Dissertasiya işində termostimullaşdırılmış depolyarizasiya cərəyanları metodu (TSD) ilə  $\gamma$ -şüalarla modifikasiya edilmiş YSPE+%ZrO<sub>2</sub> və YSPE+%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində elektrik yük halı və relaksasiya prosesləri ayrı-ayrılıqda tədqiq edilmişdir. Ölçmələr həm təmiz yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE), həm də müxtəlif həcmi faizlərdə (1, 3, 5, 10, 20%) alınmış YSPE+%ZrO<sub>2</sub> və YSPE+%SiO<sub>2</sub> nanokompozitləri üçün aparılmışdır. TSD cərəyanlarının qeyd edilməsi üsulu polimer-doldurucu tipli kompozit materiallarda yüktutma mərkəzlərinə məxsus parametrlərin enerji səviyyələrinin müəyyən edilməsində, elektretlərdə polyarizasiyadan sonra effektiv səth potensialını yaradan yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının ( $n$ ) və yaşama müddətlərinin ( $\tau$ ) təyində, eyni zamanda, relaksasiya proseslərinin və müddətinin ( $\tau_0$ ) tədqiqi üçün olduqca səmərəli analitik metodlardan biridir [146, s. 293], [166, s. 173; s. 174].

Aşağıda YSPE və müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE+%ZrO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərin TSD spektrləri təqdim edilmişdir. Şəkil 4.1.1 (a) – polimer və nanokompozit təbəqələrinə məxsus TSD spektrlərinin 20 ÷ 100 °C oblastını əks etdirir. Şəkil 4.1.1 b isə spektrlərin 100 ÷ 140 °C oblastının böyüdülmüş təsviri göstərilmişdir. Göründüyü kimi həm təmiz polietilenin həm də onun əsasında alınmış nanokompozitlərin TSD spektrlərində 20 ÷ 80 °C və 110 ÷ 140 °C temperatur intervalında maksimumlar müşahidə edilir. Hesab edirik ki, 20 ÷ 80 °C intervalında müşahidə olunan maksimumlar tacşəkilli boşalma hesabına baş verən polyarizasiya zamanı aşağı enerjili səthi tələlərdə lokallaşmış yükdaşıyıcıların termik aktivləşməsi nəticəsində yaranır [1, s. 25].



**Şəkil 4.1.1. Müxtəlif həcm miqdarlılı YSPE+%ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrin şüalanmadan əvvəl çəkilmiş TSD spektrləri: a - spektrlərin tam oblastı; b – spektrlərin 100 ÷ 140 °C temperatur oblastı;**

Yuxarı temperatur intervalında (100 ÷ 140 °C) yaranan maksimumlar isə polimer matrisada stabilləşən həcmi yüklərin və polimer-ZrO<sub>2</sub> fazalararası sərhəd təbəqəsində lokallaşmış yükdaşıyıcıların termik aktivləşməsi hesabına yaranır. Spektrlərin 20 ÷ 80 °C oblastından görüldüyü kimi, doldurucunun miqdarı polimer matrisada artdıqca maksimumlar otaq temperaturuna doğru sürüşür və xarakteristik depolyarizasiya cərəyanlarının intensivliyi azalır. Bu piklər özləri relaksasion xarakterlidirlər.

Şüalanmadan öncə nanokompozit təbəqələrin TSD spektrlərinin müqayisəli analizinin nəticələrindən aşkar edilmişdir ki, spektrlərdə meydana çıxan depolyarizasiya maksimumları həm polimerin özündə, həm də YSPE+%ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrində fazalararası sərhəddə stabilləşmiş yüklərin xarakterik temperaturlarda relaksasiyası nəticəsində baş verir [1, s. 25]. Müəyyən edilmişdir ki, doldurucu nano-ZrO<sub>2</sub> nanohissəciklərinin miqdarı 3÷10% təşkil etdikdə elektret yüklərinin relaksasiya prosesləri zəifləyir.

Cədvəl 4.1.1 – dən də görüldüyü kimi polimer matrisada doldurucunun miqdarı artdıqca səthi tələlərdə tutulan yüklərin miqdarı 6 dəfəyə yaxın azalır, yəni, 11.24 nKl-

dan 1.88 nKl-a qədər kiçilmə baş verir. Analoji azalma prosesi yüklərin tələlərdən boşalmasına sərf olunan aktivləşmə enerjisində də müşahidə olunur. Bu prosesi nanokompozitlərdə doldurucunun təsiri nəticəsində polimer matrisanın kristallik fazasının mexaniki destruksiyası səbəbindən amorf fazanın artması və aşağı enerjili tələlərin yaranması ilə izah etmək olar. Kristallik fazanın destruksiyası fazalararası effektiv səthin kəskin azalmasına gətirib çıxarır. Spektrlərin yüksək temperatur ( $110 \div 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ) oblastında həm polimerin həm də, kompozitin TSD spektrlərində müxtəlif intensivlikli maksimumlar müşahidə olunur.  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  ətrafında yaranan geniş maksimum güman edirik ki, amorf fazada stabilləşmiş həcmi yüklərin termiki relaksasiyasının nəticəsidir. Qeyd edək ki, təmiz yüksək-sıxlıqlı polietiləndə  $122.9 \text{ }^\circ\text{C}$  temperaturdakı maksimum polimerin kristallik-amorf fazalararası sərhəddinə yığılan yüklərin hesabına yaranır. Bu temperatur intervalında 1 və 3% dolduruculu kompozitlərdə  $119.93 \text{ }^\circ\text{C}$  və  $121.9 \text{ }^\circ\text{C}$  temperaturlarda dublet piklər əmələ gəlir. Bu kompozitlərdə polimerin miqdarı və kristallik fazası yüksək olduğundan dubletin birinci maksimumunu matrisaya, ikinci maksimumunu isə polimer-ZrO<sub>2</sub> sərhəddinə aid etmək olar. Güman edirik ki, bu dubletin birinci piki polimer matrisanın kristal-amorf fazalararası sərhəddində, ikinci piki isə polimer-doldurucu sərhəddində üç fazalı üst molekulyar quruluş təsəvvürlərinə görə fazalararası təbəqədə toplanan yüklərin relaksasiyası hesabına yaranır. Bu piklərin birincisi doldurucunun 5 və 10% miqdarında olan kompozitlərdə əks polyarlığa keçir və spektrdə inversiya müşahidə edilir. Bunun səbəbi güman ki, doldurucunun miqdarı artdıqca amorflaşan polimer matrisada həcmi yüklərin relaksasiyasıdır. İnversiyanın digər maksimumunu isə fərqli təbiətə malik iki dielektrik materialın fazalararası sərhəddində baş verən Makswell–Vagner effekti ilə izah etmək daha məqsədə uyğundur. Spektrlərdən də görüldüyü kimi bu temperatur intervalında şərti müsbət tərəfdə geniş zolaqlı, aşağı intensivlikli maksimum və davamı olaraq şərti mənfi istiqamətdə böyük intensivlikli maksimum müşahidə olunur. Belə ki, aşağı temperaturda müşahidə olunan maksimum polietilenin amorf fazasında toplanan həcmi yüklərin hesabına, yuxarı temperaturda müşahidə olunan maksimum isə polimer-ZrO<sub>2</sub> fazalararası sərhəddində yığılmış yüklərin Makswell–Vagner–Sillars polyarizasiyası nəticəsində baş verir [1, s. 26; s. 28], [167,

s. 11]. Buna görə də, YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərində inversiya maksimumunun yaranmasını və YSPE/10%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərində artmasını müşahidə edirik [1, s. 26]. Polimer və kompozitin xarakterik TSD spektrlərindən alınmış parametrləri, aktivləşmə enerjisi və elektrik yükünün miqdarı hesablanmış və alınan nəticələr 4.1.1 sayılı cədvəldə öz əksini tapmışdır.

**Cədvəl 4.1.1.**

**Şüalanmamış təmiz yüksək-sıxlıqlı polietilenin (YSPE) və YSPE+%ZrO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin xarakterik TSDC parametrləri. Burada  $\omega$  – polimer matrisada doldurucunun həcmi miqdarı,  $E_a$  – tələlərdə tutulan yüklərin aktivləşmə enerjisi,  $Q$  – yüklərin miqdarı  $T$  – isə relaksasiya piklərin baş verdiyi maksimal temperaturudur.**

| $\omega$ , % | <i>I pik</i> |           | <i>II pik</i> |           | <i>III pik</i> |           | $T$ , °C     |               |                |
|--------------|--------------|-----------|---------------|-----------|----------------|-----------|--------------|---------------|----------------|
|              | $E_a$ , eV   | $Q$ , nKl | $E_a$ , eV    | $Q$ , nKl | $E_a$ , eV     | $Q$ , nKl | <i>I pik</i> | <i>II pik</i> | <i>III pik</i> |
| 0            | 0.0278       | 11.24     | 0.144         | 0.058     | 0.318          | 3.50      | 50           | 118           | 124            |
| 1            | 0.0152       | 7.80      | 0.0102        | 2.25      | 0.495          | 2.70      | 51           | 81-108        | 123            |
| 3            | 0.011        | 6.20      | 0.0105        | 5.64      | 0.119          | 1.70      | 46           | 97            | 124            |
| 5            | 0.0069       | 6.90      | 0.634         | 0.10      | 0.65           | 3.40      | 37           | 123           | 131            |
| 10           | 0.133        | 2.52      | 0.292         | 1.30      | 0.159          | 0.076     | 40           | 122           | 130            |
| 20           | 0.0033       | 1.88      | 0.0164        | 3.90      | -              | -         | 27           | 116           | 131            |

Doldurucunun sonrakı həcmi artımı hissəciklərin nano ölçülü agregatlar əmələ gətirməsi və amorf fazanın ümumilikdə azalması hesabına effektiv səthin sahəsinin azalması və TSD spektrində yüksək temperaturlu maksimumun intensivliyinin azalması ilə nəticələnir. Eyni zamanda güman edirik ki, kompozitdə doldurucunun miqdarı müəyyən həddi (həcmcə ~5%) keçdikdən sonra amorf fazanın həcmi artır və bu artım geniş enerji spektrinə malik tələlərin konsentrasiyasının azalması və inversiya yaranmasına səbəb olan, nisbətən yüksək enerjili tələlərin konsentrasiyasının artması ilə nəticələnir. Təmiz YSPE və YSPE/ZrO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələrin TSD spektrlərində yüksək temperaturlu maksimuma uyğun relaksasiya prosesinə məxsus

parametrlər cədvəl 4.1.2 – də verilmişdir. Cədvəldə verilmiş parametrlərdən əsas maraq kəsb edənə uyğun maksimuma məxsus prosesin relaksasiya müddətidir.

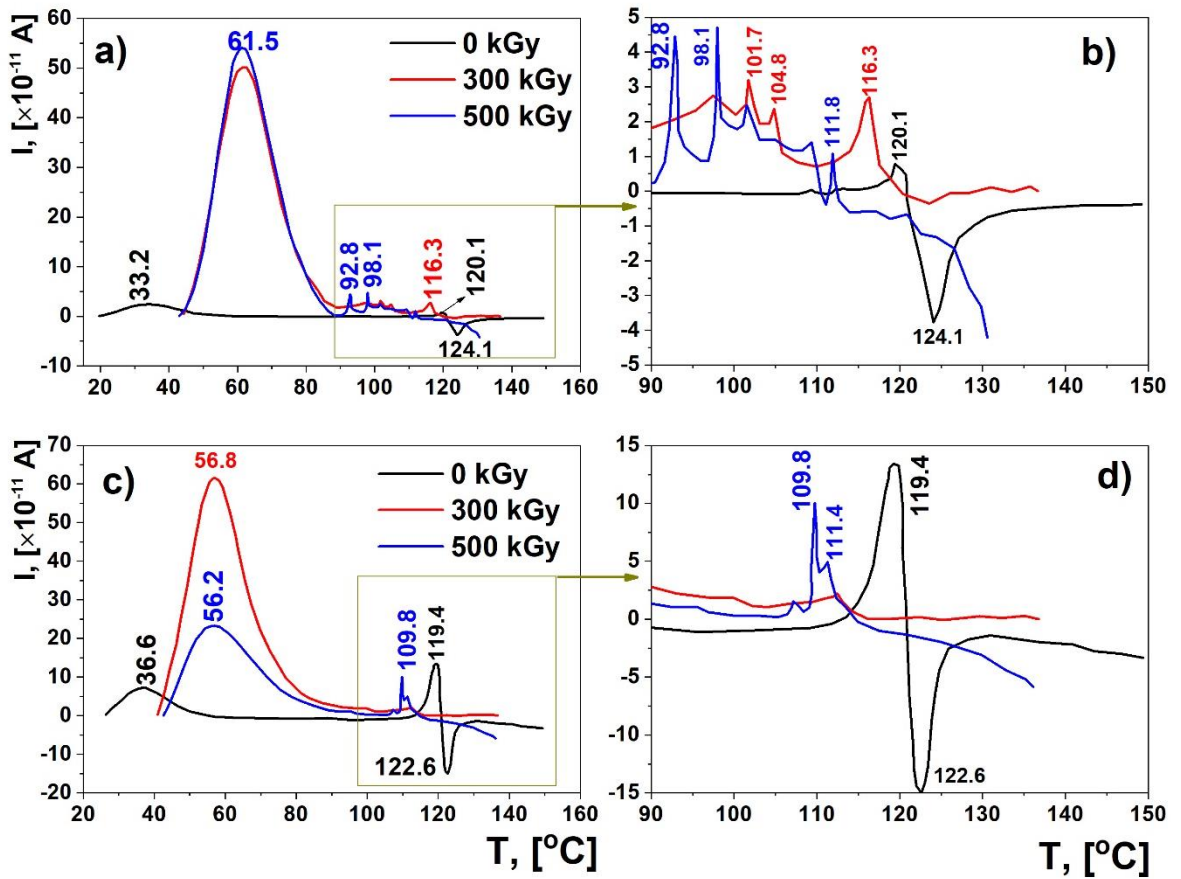
**Cədvəl 4.1.2.**

**YSPE və YSPE+%ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin TSDC spektrlərindən yüksək temperaturu maksimuma görə hesablanmış xarakterik relaksasiya parametrləri.** Burada  $\omega$  – doldurucunun həcmi miqdarı,  $S$  – nümunənin elektrodla təmas səthinin sahəsi,  $\sigma = \frac{Q}{S}$  – yüklərin səthi sıxlığıdır,  $Q - T_m$  maksimumundan sonrakı  $S$  – sahəsinə malik yüklərin miqdarı,  $I_m$  – maksimal temperatura uyğun cərəyandır,  $T_{max}$  – piklərin baş verdiyi maksimal temperaturdur,  $\tau_s$  və  $lg\tau_s$  isə maksimum temperatura və istismar temperaturuna görə hesablanmış relaksasiya müddətləridir.

| $\omega, \%$ | $S, \text{sm}^2$ | $Q, 10^{-11} \text{Kl}$ | $\sigma, 10^{-11} \text{Kl/sm}^2$ | $I_m, 10^{-11} \text{A}$ | $\tau_s, \mu\text{san}$ | $T_m, ^\circ\text{C}$ | $\log \tau_{\text{eks}}, \text{gün}$ |
|--------------|------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| 0            | 3.80             | 240.00                  | 34.3                              | 5.0                      | 48.40                   | 123                   | 0.54                                 |
| 1            | 3.50             | 165.00                  | 23.6                              | 2.80                     | 59.00                   | 120                   | 6.81                                 |
| 5            | 7.00             | 757.30                  | 108.2                             | 3.75                     | 201.90                  | 124                   | 96.3                                 |
| 10           | 2.66             | 58.00                   | 8.3                               | 1.50                     | 38.70                   | 122                   | 4.30                                 |
| 20           | 2.74             | 66.28                   | 9.5                               | 2.00                     | 33.15                   | 123                   | 3.74                                 |

Cədvəldə həm piklərin maksimum temperaturuna ( $T_{max}$ ), həm də istismar temperaturuna ( $T_{ist}$ ) uyğun olaraq hesablanmış relaksasiya müddətləri təqdim edilib. Göründüyü kimi, yüksək yaşama müddəti YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> kompozitinə məxsusdur ki, bu da bu tərkibli kompozitdə yüklərin nisbətən zəif relaksasiya xarakterinə malik olmasından xəbər verir. Hesab edirik ki, YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> kompozitinin yaşama müddətinin yüksək olması doldurucunun matrisada bircins paylanması nəticəsidir və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddinə məxsus effektiv səthin bu kompozitdə optimal qiyməti ilə əlaqədardır [1, s. 27].

$\gamma$  – kvantlarla şüalanmaya məruz qalmış YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/10%ZrO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərinin şüalanmadan əvvəl və sonra çəkilmiş TSD spektrləri 4.1.2 sayılı şəkildə təsvir edilmişdir.



**Şəkil 4.1.2.** Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE+5%ZrO<sub>2</sub> (a, b) və YSPE+10%ZrO<sub>2</sub> (c, d) nanokompozit təbəqələrin TSDC spektrləri: b və d – TSD spektrlərinin böyüdülmüş 100 – 140 °C temperatur oblasti

Məlum oldu ki, həcmcə 5% və 10%ZrO<sub>2</sub> ilə alınmış kompozit təbəqələrin şüalanmadan sonra çəkilmiş TSD cərəyanları spektrlərində, aşağı temperatur oblastında (20 ÷ 80 °C) yaranan maksimumlar şüalanmamış nümunələrlə müqayisədə bir tərtib yüksəkdir. Bunun səbəbi qamma şüalanmadan sonra nümunələrdə ilkin nümunələrlə müqayisədə nisbətən yüksək enerjili səthi tələlərin konsentrasiyasının artmasıdır. Yuxarı temperaturlar oblastında 80 ÷ 150 °C isə yaranan maksimumların intensivlikləri isə həm ilkin həm də şüalanmış nümunələr

üçün təqribən eyni tərtibdəndir. Spektrlərdən görünür ki, yuxarı temperaturlar oblastında inversiya pikləri itir. (90 ÷ 130 °C) temperatur intervalında yaranan maksimumlar güman ki, qamma şüalanmanın matrisada yaratdığı defektlərdə polyarizasiyadan sonra stabilləşmiş yüklərin termik relaksasiyasının nəticəsidir [1, s. 28]. Şüalanmış nümunələrin TSD spektrlərindəki maksimumlara uyğun olaraq aktivləşmə enerjisi və elektrik yükünün miqdarı müxtəlif dozalarda radiasiyanın təsirindən sonra hesablanmış və şüalanmadan öncə alınan nəticələrlə müqayisə edilmişdir. Alınmış son nəticələr cədvəl 4.1.3 – də öz əksini tapmışdır.

**Cədvəl 4.1.3.**

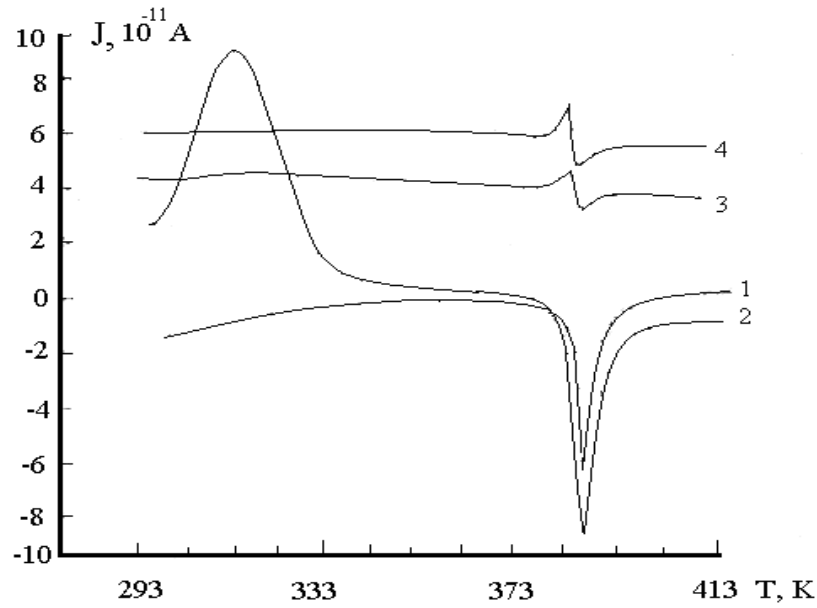
**Fərqli dozalarda  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/5%ZrO<sub>2</sub> və YSPE/10%ZrO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərinin TSD spektrlərindən alınan nəticələr. Burada  $E_a$  – aktivləşmə enerjisi,  $Q$  – elektrik yükü,  $T$  – isə piklərin temperaturudur.**

| $\omega$ ,<br>% | 0 kQr         |           |               | 300 kQr       |           |          | 500 kQr       |           |          |
|-----------------|---------------|-----------|---------------|---------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|
|                 | $E_a$ ,<br>eV | $Q$ , nKl | $T$ , °C      | $E_a$ ,<br>eV | $Q$ , nKl | $T$ , °C | $E_a$ ,<br>eV | $Q$ , nKl | $T$ , °C |
| 5               | 0.007         | 6.9       | 33 (I pik)    | 0.037         | 179.3     | 66       | 0.04          | 173.6     | 66       |
|                 | 0.634         | 0.1       | 120 (II pik)  |               |           |          |               |           |          |
|                 | 0.65          | 3.4       | 124 (III pik) |               |           |          |               |           |          |
| 10              | 0.133         | 2.5       | 37 (I pik)    | 0.076         | 181.3     | 57       | 0.05          | 84.0      | 61       |
|                 | 0.292         | 1.4       | 119 (II pik)  |               |           |          |               |           |          |
|                 | 0.159         | 0.076     | 123 (III pik) |               |           |          |               |           |          |

Beləliklə müəyyən edilmişdir ki, nanokompozitlərin TSD spektrlərində meydana çıxan depolyarizasiya pikləri həm yüksək sıxlıqlı polietilen və ZrO<sub>2</sub> komponentlərinin fazalararası sərhəddində toplanan yüklərin, həm də polimerin amorf və kristal sərhəddində polyarlaşma nəticəsində dərin tələlərdə yığılan yüklərin müvafiq temperaturalarda relaksasiyası nəticəsində baş verir. Yəni, komponentlərin mexaniki qarışığından termik presləmə üsulu ilə alınmış polimer-doldurucu tipli kompozit materialların fazalararası sərhəddində yaranan relaksasiya prosesləri əsasən Maxwell-Wagner-Sillars effekti hesabına baş verir [54, s. 449].

Nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin polimer kompozit təbəqələrin elektro-termiki xassələrinə göstərdiyi təsir digər eksperimentlərdə olduğu kimi TSD spektrlərində də öz təsdiqini təkrar tapmışdır. Beləliklə, YSPE və YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin TSD spektrlərinin müqayisəli analizindən müəyyən edilmişdir ki, spektrlərdə meydana çıxan depolyarizasiya maksimumları tacşəkilli polyarlaşmadan sonra matrisada toplanmış həcmi yüklərlə yanaşı, YSPE-nin kristal-amorf fazalararası sərhəddində və polimer-ZrO<sub>2</sub> fazalararası sərhəddində stabilləşmiş yüklərin xarakterik temperaturlarda relaksasiyası nəticəsində baş verir. Qamma şüalanmanın təsirindən sonra aşağı temperaturlu maksimumun bir tərtib artması və yüksək temperaturlara tərəf sürüşməsi yeni, nisbətən yüksək enerjili və konsentrasiyalı səth defektlərinin yaranmasından xəbər verir. 300 kQr və 500 kQr dozalarda şüalandırılmış, həcmcə 5 və 10% ZrO<sub>2</sub> dolduruculu kompozitlərinin TSD spektrlərinin müqayisəli analizi 300 kQr dozada işlənmiş kompozitlərin temperatura daha dayanıqlı olduğunu üzə çıxarmışdır. Bu 300 kQr dozaya qədər tikilmə prosesinin üstünlük təşkil etməsilə izah oluna bilər. YSPE və YSPE/%ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin TSD spektrlərindən həm yüksəktemperaturlu maksimumun temperaturuna ( $T_m$ ), həm də istismar temperaturuna ( $T_{ist.}$ ) uyğun hesablanmış relaksasiya müddətinin YSPE+5%ZrO<sub>2</sub> kompoziti üçün yüksək olması doldurucunun matrisada bircins paylanması nəticəsi olub, kristallaşa bilən polimer əsaslı kompozitlərin üç fazalı struktur modelinə əsasən, polimer doldurucu fazalararası sərhəddinə məxsus effektiv səthin bu kompozitdə optimal qiyməti ilə əlaqədardır [1, s. 28].

Analoji tədqiqatlar termostimullaşdırılmış depolyarizasiya cərəyanları metodu (TSDC) ilə  $\gamma$ -şüalarla modifikasiya edilmiş YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin elektrik yük halı və relaksasiya prosesləri üçün də aparılmışdır. Ölçmələr həm təmiz yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE), həm də müxtəlif həcmi faizlərdə (1, 3, 5, vol.%) YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələri üçün 25 ÷ 165 °C temperatur intervalında həyata keçirilmişdir. Şəkil 4.1.3-də yüksək-sıxlıqlı polietilen (YSPE) və müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərinin TSD spektrləri təqdim edilmişdir.



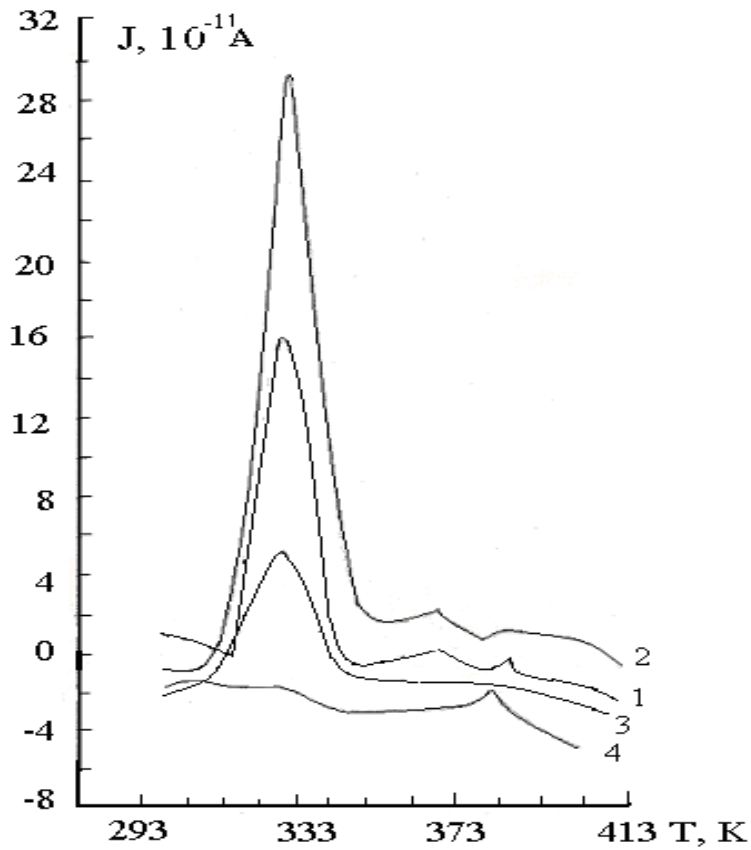
**Şəkil 4.1.3. Təmiz YSPE-nin (1) və müxtəlif həcm miqdarlı YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrin şüalanmadan əvvəl çəkilmiş TSD spektrləri (2 – 1%SiO<sub>2</sub>, 3 – 3%SiO<sub>2</sub>, 4 – 5%SiO<sub>2</sub>)**

Təmiz polietilenin TSD spektrindən göründüyü kimi  $20 \div 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  və  $110 \div 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatur intervalında iki maksimumlar müşahidə edilir. Hesab edirik ki,  $20 \div 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  intervalında müşahidə olunan aşağı temperaturu maksimum tacşəkilli boşalma hesabına polietilenin həcmi boyunca aşağı enerjili tələlərdə lokallaşmış yükdaşıyıcıların termik aktivləşməsi nəticəsində yaranır [6, s. 18], [91, s.105-106]. Növbəti intervalda ( $100 \div 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) yaranan yüksək temperaturu maksimum isə polimer matrisada kristal-amorf fazalararası sərhəd təbəqəsində toplanmış yükdaşıyıcıların termiki relaksasiyası hesabına yaranır. Bu intervalda relaksasiya maksimumu  $118 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  baş verir. Qeyd edək bu temperatur DSC kalorimetriya metodu ilə alınmış nəticələrdə polimer matrisada kristal fazasının ərimə temperaturu ilə üst-üstə düşür. Bu isə bir daha sübut edir ki, yüksək temperaturu maksimum polietilenin kristal fazasının termiki destruksiyaya başladığı zaman kristal-amorf fazalararası sərhəddə yığılan yüklərin polyarizasiyası yəni, Makswell-Wagner effekti hesabına baş verir [6, s. 19].

YSPE/1%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozitnin TSD spektrindən görünür ki, 47 ± 2 °C-də kifayət qədər yüksək amplitudlu və geniş yarımənə malik aşağı temperaturlu pik formalaşmışdır. Qeyd edək ki, YSPE/1%SiO<sub>2</sub> nanokompozitin TSD spektri təmiz polietilenlə üst-üstə düşür və fazalararası sərhəddə elektronların tələlərdə paylanması demək olar ki, eyni xarakter daşıyır. Burada yüksək temperaturlu maksimumu, polimer matrisada kristal-amorf və polietilen-nanoSiO<sub>2</sub> fazalararası sərhəddində lokallaşan yüklərin relaksasiyası kimi də qiymətləndirmək olar [90, s. 8].

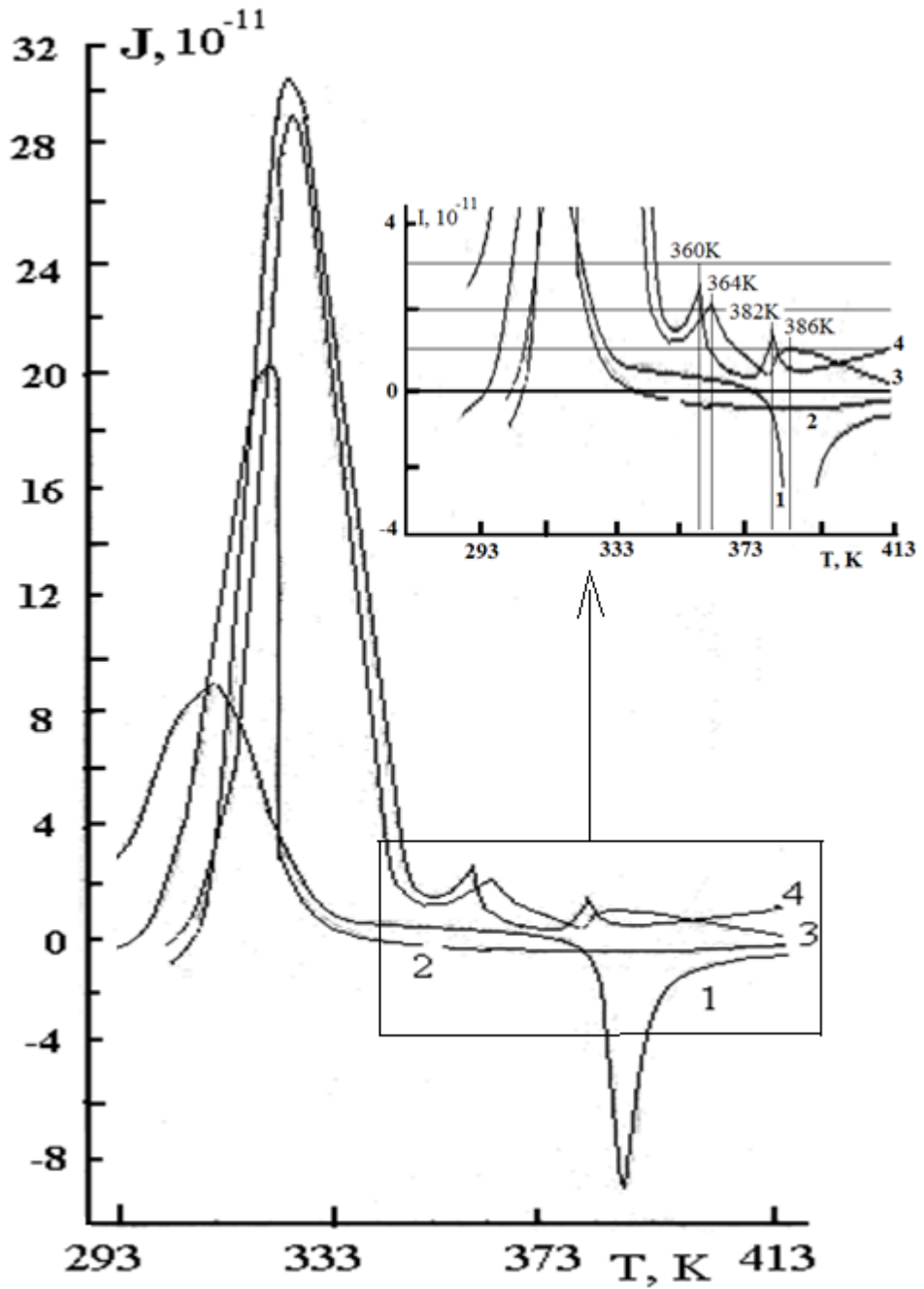
Qeyd edək ki, 3%SiO<sub>2</sub> və 5%SiO<sub>2</sub> dolduruculu nanokompozitin TSD spektrlərində aşağı temperaturlu maksimumlar itir və 100 ÷ 130 °C intervalında yüksək temperaturlu inversiya pikləri müşahidə edilir. Bu isə hesab edirik ki, nanozərrəciklərin makromolekulları mexaniki destruksiyaya məruz qoyması nəticəsində polimer matrisanın amorflaşmasının nəticəsində baş verir [53, s. 19].

Şəkil 4.1.4-də isə 300 kQr dozada  $\gamma$ - kvantlarla şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərin TSD spektrləri təqdim edilmişdir. Nanokompozit təbəqələr öncə açıq atmosferdə <sup>60</sup>Co izotopu ilə şüalandırılmışdır. Şüalanmış təbəqələr sonra 6 kV gərginlik altında taclı-boşalmaya məruz qoyulmuşdur. Təmiz YSPE-nin və 3- 5%SiO<sub>2</sub> dolduruculu nanokompozitlərin spektrlərindən görüldüyü kimi şüalanmadan sonra 53 °C temperaturda yüksək intensivlikli maksimumlar yaranır. Bu piklər öncədən də qeyd etdiyimiz kimi kompozit təbəqənin həcmi boyunca həm taclı-boşalmanın həm də şüalanma zamanı aşağı enerjili səthi tələlərdə tutulmuş yüklərin temperaturun təsiri ilə sərbəstləşməsi hesabına yaranır. Lakin 100 ÷ 130 °C intervalında müşahidə olunan yüksək temperaturlu maksimumlar praktiki olaraq itirlər. Burada isə radiasiyanın bir daha təsir effektini müşahidə edirik. Belə ki, radiasiyanın təsiri nəticəsində polimer-doldurucu fazalararası region və dərin energetik tələlər ciddi destruksiyaya uğrayır və kompozit struktur dəyişikliyinə məruz qalır. Bunun nəticəsində yük mərkəzləri və relaksatorların konsentrasiyası dəfələrlə azalır. 5%SiO<sub>2</sub> dolduruculu nanokompozitin spektrində isə relaksasiya pikləri demək olar ki, müşahidə olunmur [6, s. 19].



**Şəkil 4.1.4. İonlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiya ilə  $D=300$  kQr dozada şüalandırılmış təmiz YSPE-nin (1) və müxtəlif həcm miqdarlı YSPE+%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin TSD spektrləri (2 – 1%SiO<sub>2</sub>, 3 – 3%SiO<sub>2</sub>, 4 – 5%SiO<sub>2</sub>)**

Şəkil 4.1.5-də  $\gamma$ -radiasiyanın udulma dozasınının təsirini YSPE/1%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqəsinin TSD spektrləri əsasında izah etməyə çalışmışıq. Belə ki, burada YSPE+1%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqəsinin şüalanmadan öncə (0 kQr) və sonra (100, 300 və 500 kQr) çəkilmiş TSD spektrlərinin müqayisəli analizi aparılmışdır. Şüalanmadan öncə nanokompozit təbəqənin spektrində fərqli temperaturlarda iki maksimum müşahidə edilir. Xarakterik maksimumlar yuxarıda da izah etdiyimiz kimi kompozitin səthi tələlərin və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin relaksasiyası nəticəsində meydana çıxırlar [88, s. 52-53]. Şəkil 4.1.5-dən görüldüyü kimi şüalanmadan sonra radiasiya relaksasiya piklərinə kəskin təsir göstərir.



**Şəkil 4.1.5. İonlaşdırıcı  $\gamma$ -radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE+1%SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin TSDC spektrləri: D=0 kQr (1); D =100 kQr (2); D =300 kQr (3); D =500 kQr (4).**

Belə ki, şüalanma dozasının artması ilə kompozitin səth layında toplanmış yüklərin relaksasiyası nəticəsində meydana çıxan aşağı temperaturlu (47 °C) maksimumlar təqribən 10 °C yuxarı temperatur oblastına doğru sürüşür [6, s. 20].

Xarakterik TSD cərəyanları spektri bir daha sübut edir ki, şüalanmadan sonra taclı boşalma hesabına injeksiya olunmuş yüklər əsasən kompozit təbəqənin səthi layı boyunca paylanmış aşağı energetik tələlərdə toplanır. Fərqli dozalarda  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/1%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqəsinin TSD spektrlərindən alınan nəticələr bunu bir daha sübut edir. Spekrtdən hesablanmış xarakterik parametrlər cədvəl 4.1.4-də öz əksini tapmışdır. Cədvəl 4.1.4-də təqdim edilən xarakterik parametrlər və şəkil 4.1.5 göstərir ki, şüalanmadan öncə YSPE/1%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompoziti karonaelektret kimi daha yüksək stabilliyə malikdir.

#### Cədvəl 4.1.4.

**Fərqli dozalarda  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE+1%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqəsinin TSD spektrlərindən alınan nəticələr. Burada  $E_a$  – yüklərin aktivləşmə enerjisi,  $Q$  – elektrik yükü,  $T_{max}$  – isə relaksasiya piklərinin maksimal temperaturudur.**

| Şüalanma dozası, kQr | $T_{max}, ^\circ C$   | $E_a, eV$ | $Q, nKl$ |
|----------------------|-----------------------|-----------|----------|
| 0                    | 47 ( <i>I pik</i> )   | 0.0175    | 0.314    |
|                      | 114 ( <i>II pik</i> ) | 0.45      | 0.124    |
| 100                  | 47                    | 0.025     | 0.186    |
| 300                  | 55                    | 0.052     | 0.346    |
| 500                  | 55                    | 0.037     | 0.297    |

Belə ki, elektretin yüksək stabilliyi onun həcmindəki dərin tələlərdə toplanmış yükün miqdarı və uzunmüddətli relaksasiyası ilə müəyyən edilir. Qamma şüalanmış karonaelektret nümunələrində aşağı stabillik, ola bilsin ki, elektrik keçiriciliyinin artması və yüksək sürətli relaksasiya yükləri ilə bağlıdır. Beləliklə TSDC metodu ilə YSPE/SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozit təbəqələri üzərində aparılan tədqiqatların son nəticələri göstərdi ki, nano-SiO<sub>2</sub> zərrəciklərinin müxtəlif kütlə və ya həcmi miqdarlarda polietilen matrisaya daxil edilməsi polimerin həm struktur morfologiyasını, həm elektro-fiziki xassələrini ciddi surətdə dəyişir. Bu nəticələr həm mikroskopik metodlarla, həm də spektroskopik metodlarla alınan sonuçlarla olduqca yaxşı bir-birini təsdiq edir. Müəyyən olundu ki, şüalanmadan öncə 1% SiO<sub>2</sub> dolduruculu kompozit digər

konsentrasiyalı nümunələrlə müqayisədə daha yüksək stabilliyə malikdir və  $\gamma$  – radiasiya kompozitlərin elektret xassələrini pisləşdirir.

#### **4.2. $\gamma$ – şüalarla modifikasiya olunmuş YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin elektrofiziki xassələri və onlarda dielektrik relaksasiya prosesləri**

Dissertasiyanın bu bölümündə ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiyanın YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin elektrofiziki xassələrinə və dielektrik relaksasiya proseslərinə təsiri tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələr, digər eksperimental metodlarla öz təsdiqini tapmış struktur dəyişiklikləri ilə tamamlanmaqla bir-biri ilə əlaqələndirilmişdir. Eyni zamanda kompozitlərin elektrofiziki xassələrinə və dielektrik relaksasiya proseslərinə təsir edən faktorların (radiasiya, ölçü effekti, temperatur, tezlik, fazalararası polyarizasiya və.s) ayrı-ayrılıqda rolunu aydınlaşdırmağa çalışmışıq. Öncə nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrinin, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi ( $\epsilon'$ ) və xəyali hissələri ( $\epsilon''$ ), dielektrik itki bucağının tangensi ( $tg\delta$ ) və.s kimi elektrofiziki parametrlərinin 25 Hz – 1 MHz tezlik diapazonunda ölçülmüş qiymətlərinin müqayisəli təhlili aparılmış, bu xassələrə  $\gamma$  – radiasiyanın təsiri araşdırılmışdır. Dielektrik nüfuzluğunun həqiqi ( $\epsilon'$ ) və xəyali qiymətləri ( $\epsilon''$ ) aşağıdakı düsturla hesablanmaqla müəyyən edilmişdir:

$$\epsilon' = \frac{C_p \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (4.2.1)$$

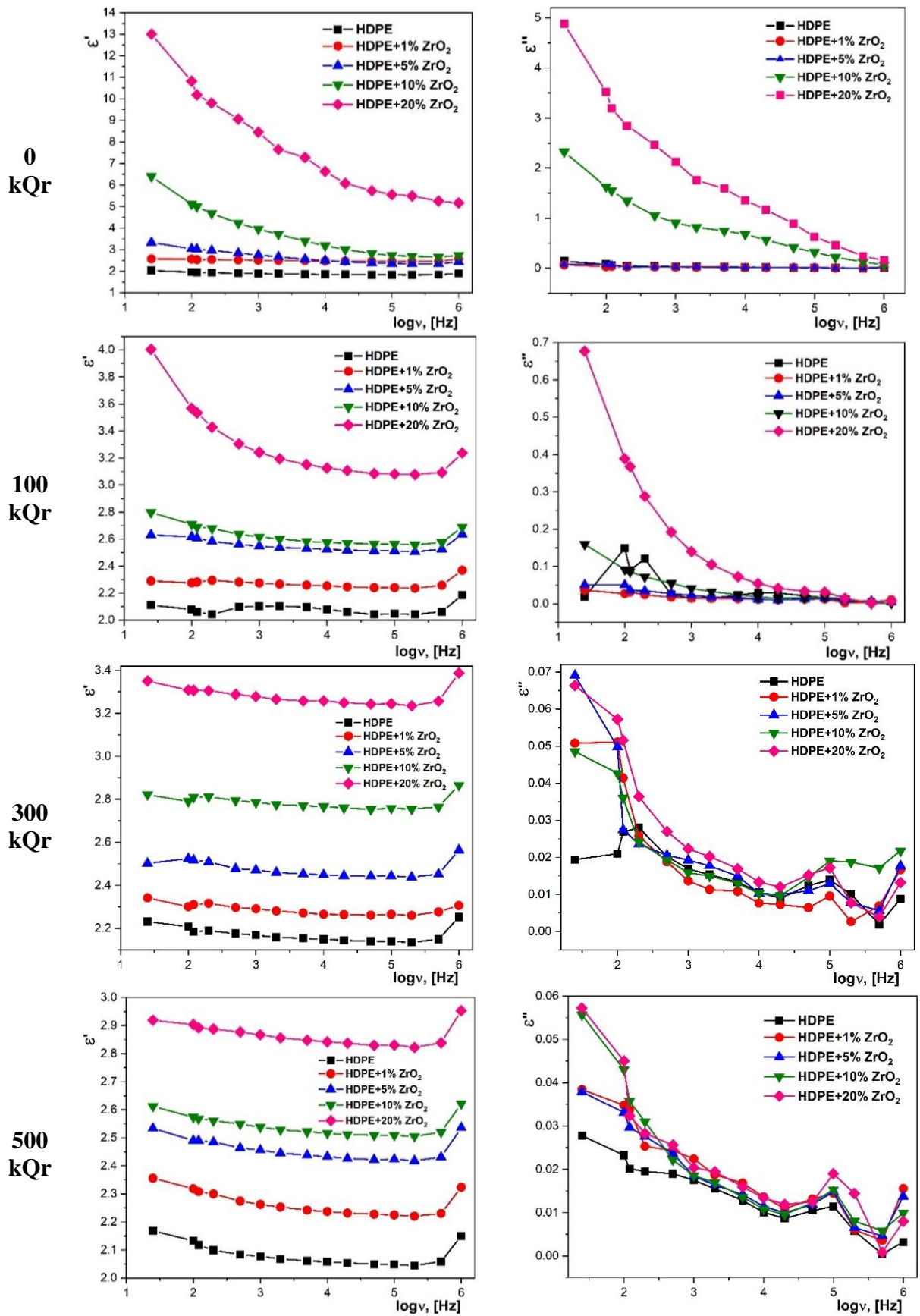
$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot tg\delta \quad (4.2.2)$$

Burada,  $C_p$  – kompozitin elektrik tutumu,  $\epsilon_0$  – dielektrik sabitidir ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ),  $d$  – nümunənin qalınlığı,  $S$  – ölçən elektrodun səth sahəsi,  $tg\delta$  – dielektrik itki bucağının tangensidir.

Qeyd edək ki, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiymətinin fiziki mənası kompozitin xarici elektrik sahəsindən udulan enerjinin miqdarını xarakterizə edir və həmişə  $\epsilon' > 1$  vahiddən böyük olur. Dielektrik nüfuzluğunun xəyali qiyməti  $\epsilon''$  isə vahid zamanda vahid səthdən itirilən enerjinin miqdarını xarakterizə edir. Tədqiqat

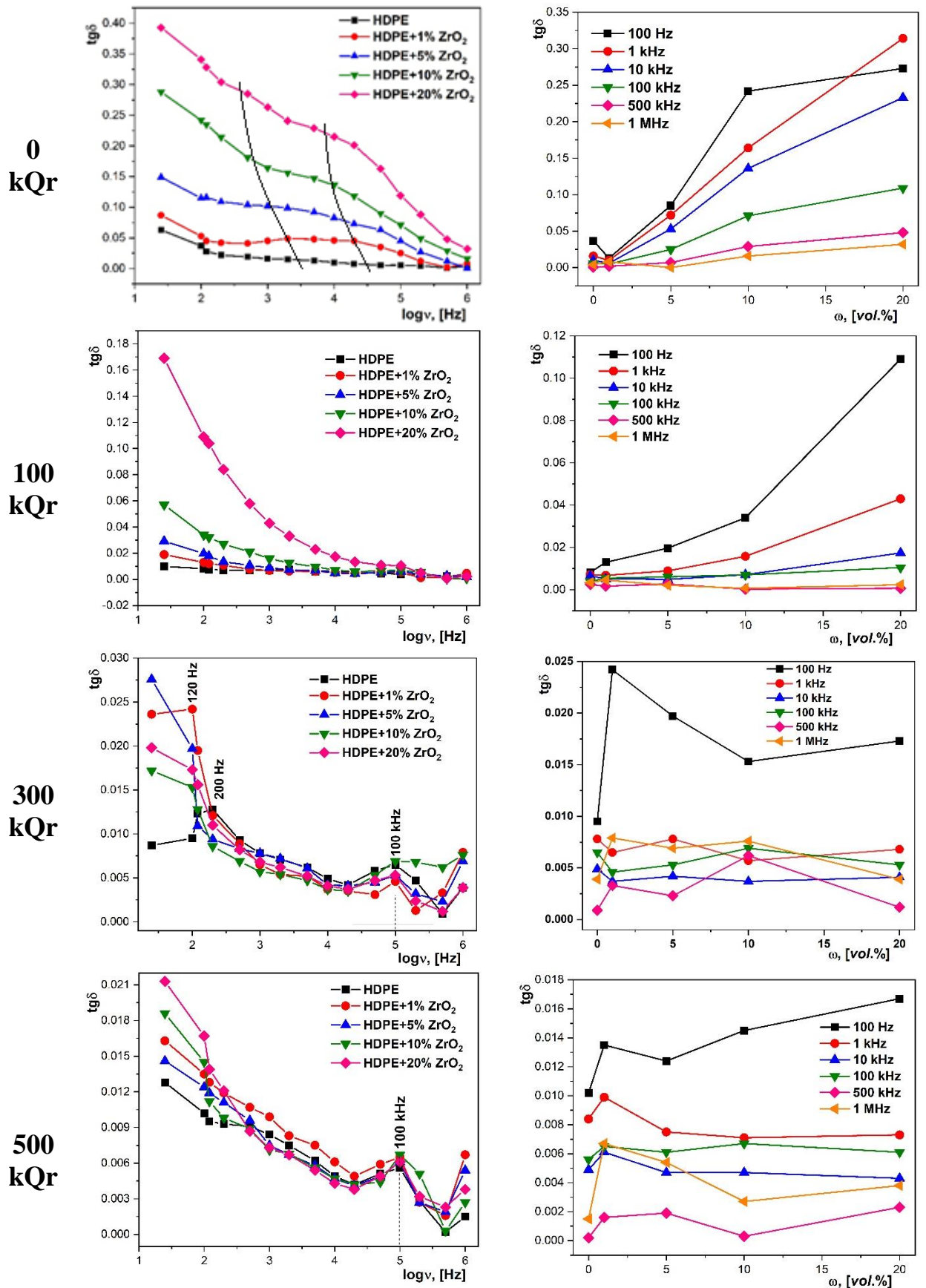
obyekti olan YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik parametrləri arasında münasibətlərə doldurucu və qamma radiasiyanın təsirini araşdıraraq. Şəkil 4.2.1 – də ilkin və fərqli dozalarda  $\gamma$ -radiasiya ilə şüalanmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissəsinin otaq temperaturunda tezlik dispersiyaları təqdim edilmişdir. Göründüyü kimi, ilkin nümunələrin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissəsinin qiymətlərində doldurucunun miqdarının artması ilə kəskin artım müşahidə olunur. Hesab edirik ki, bu artımın səbəbi polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində Maksvel-Vaqner polyarizasiyası və polimer makromolekul zəncirlərinin seqmental hərəkətliliyi ilə əlaqədar meydana çıxan relaksasiya prosesləridir [139, s. 1978]. Digər vacib faktorlardan biri polimer matrisada nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin həcmi miqdarının artması ilə başlanan mexaniki destruksiya nəticəsində yaranan polyar qrupların və qısa zəncirli makromolekulların miqdarının artmasıdır. Bütün bu təsirlər nanokompozitin təmiz polimerlə müqayisədə yüksək polyarizasiya olunma qabiliyyəti əldə etməsinə gətirib çıxarır. Həm polimerin, həm də kompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissəsinin qiymətlərində qamma radiasiyanın təsirindən sonra müşahidə olunan azalma, molekulyar strukturda tikilmə, destruksiya və oksidləşmə proseslərinin birgə təsiri səbəbindən baş verir.

Aparılan eksperimental tədqiqatlar da göstərmişdir ki, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiyməti tezlik artdıqca azalır [113, s. 122], dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsi isə xüsusi tezliklərdə müəyyən maksimumlar formalaşdırır. Asılılığın belə xarakteri bu proseslərin relaksasion xarakterindən xəbər verir. Tezliyin artması ilə dielektrik nüfuzluğunun azalması müxtəlif faktorlardan asılıdır. Təbii ki, burada əsas faktor polyarizasiyanın xarakterik mexanizmlərindədir. Xarici elektrik sahəsinin tezliyi artıqca yüklərin rəqslərinin fazaca gecikməsi baş verir. Elektrik yüklənməsi prosesi sona qədər davam edə bilmir və ləngimə ilə nəticələnir. Bu da nəticədə elektrik tutumunun və dielektrik nüfuzluğunun azalmasına səbəb olur. Şəkil 4.2.1-dən göründüyü kimi şüalanmadan sonra kompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali qiymətləri şüalanmamış kompozitlərlə müqayisədə azalır.



Şəkil 4.2.1. Müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali qiymətlərinin tezlik dispersiyası

Radiasiya dozasının artması ilə dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiymətindəki bu azalma polimer matrisada makromolekul zəncirləri arasında eninə tikilmələrin artması ilə onların mütəhərriqliyinin aşağı düşməsi nəticəsində baş verir. Deyilənlərin daha aydın təsvirini vermək üçün dielektrik itki bucağının tangensinin tezlikdən  $tg\delta=f(\nu)$  və doldurucunun həcmi miqdarından  $tg\delta=f(\Phi)$  asılılıqlarını (analiz edək) nəzərdən keçirək (Şəkil 4.2.2). Müxtəlif həcmi miqdarlı ilkin YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərin  $tg\delta=f(\Phi)$  asılılığında, göründüyü kimi, iki relaksasion proses müşahidə olunur və doldurucunun miqdarının artması ilə maksimumların aşağı tezliklərə tərəf sürüşməsi baş verir [113, s. 121]. Qamma radiasiyanın təsirindən sonra bu maksimumları müşahidə etmək olmur, əvəzində 100 kHz tezlikdə dozanın artması ilə azalan çox kiçik relaksasiya maksimumlarının formalaşdığına şahidi oluruq (Şəkil 4.2.2). Formalaşan piklərin relaksasiya müddəti  $\tau = 1.59$   $\mu$ s tərtibində olmuşdur. YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin dielektrik itki bucağı tangensinin tezlik asılılığında qamma radiasiyanın təsirindən sonra 100 kHz tezlik ətrafında müşahidə olunan maksimumların intensivliyi udulma dozasının artması ilə azalır və stabilləşir. Bunun səbəbi polimer zəncirləri arasında tikilmə prosesinin güclənməsidir ki, nəticə olaraq dielektrik itkilərinin və uyğun olaraq relaksasiya proseslərinin zəifləməsinə səbəb olur. Dozanın 500 kQr-ə qədər artması tikilmə ilə eyni zamanda destruksiya prosesinin aktivləşməsinə, C=O tipli polyar qrupların və polimer zəncirinin kiçik ölçülü elementlərinin miqdarının artmasına səbəb olur. Nəticədə tezlik şkalasının sonunda dipol polyarizasiyasına uyğun maksimumun formalaşmasına meyl müşahidə edirik. Bunun belə olduğunu YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin dielektrik itki bucağı tangensinin tərkib asılılıqları  $tg\delta=f(\Phi)$  da sübut edir (Şəkil 4.2.2, II sütun). İlkin və 100 kQr dozada şüalandırılan nümunələrdə dielektrik itkilərinin tərkib asılılığında normal artım müşahidə edildiyi halda, 300 kQr dozada şüalandırılan nümunələrdə dielektrik itkilərinin tərkib asılılığında stabilləşmə və 500 kQr dozada isə zəif artım müşahidə olunur. Bundan başqa ilkin YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitləri üçün  $tg\delta=f(\nu)$  asılılıqlarında dielektrik itkiləri qiymətinin ölçmə diapazonunun başlanğıcından başlayaraq aşağı düşməsi daha aşağı tezliklərdə daha bir relaksasiya prosesindən xəbər verir.

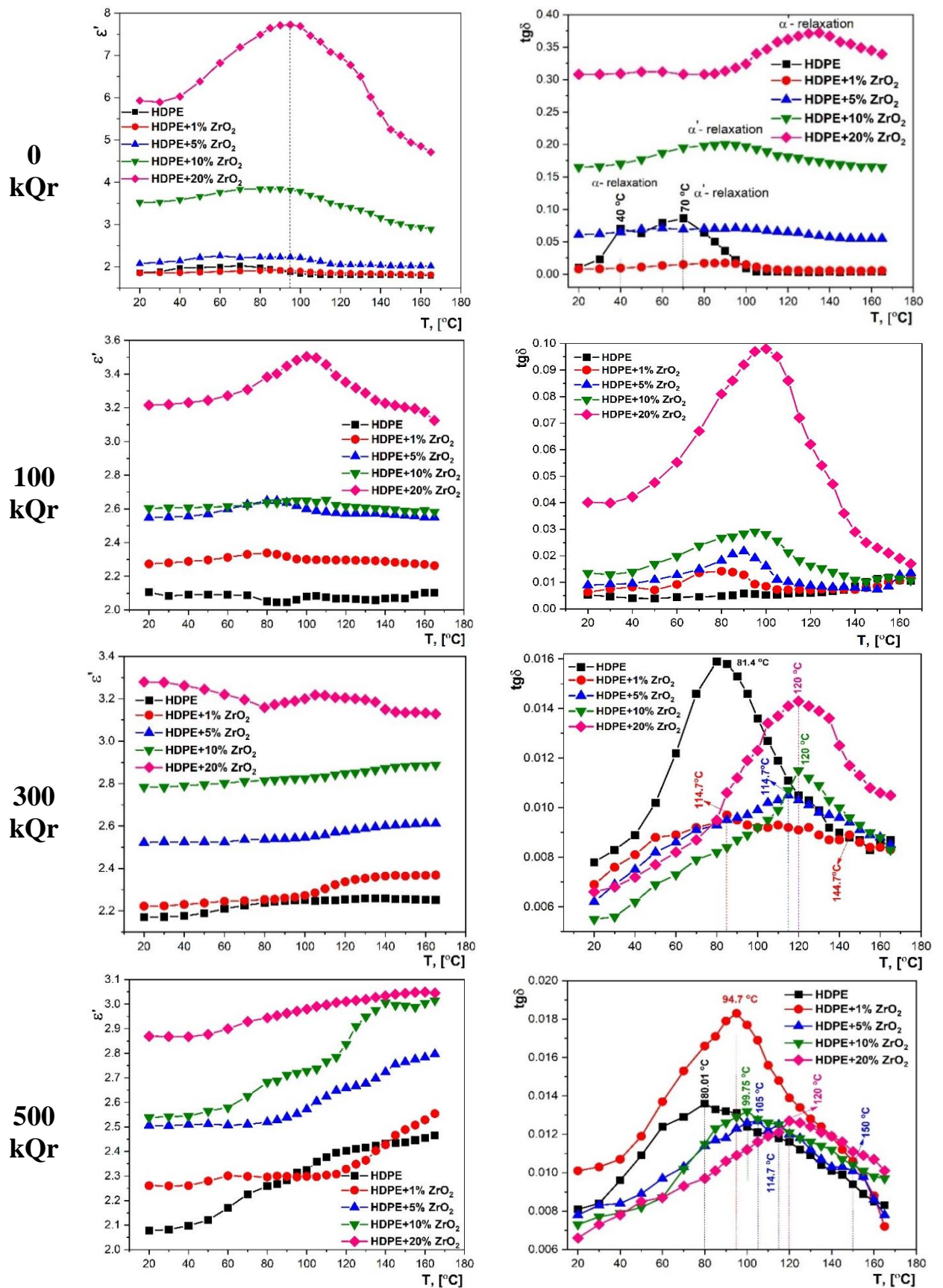


**Şəkil 4.2.2. YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozitlərinin dielektrik itgi bucağı tangensinin tezlik dispersiyası və müxtəlif tezliklərdə doldurucunun həcmi miqdarından asılılığı.**

Qamma radiasiyanın təsiri 100 kQr doza almış nümunələrdə bu tendensiyanın saxlandığını, 300 kQr dozada isə artıq bu aşağı tezlikli maksimumun ölçülən diapazonun başlanğıcında maksimuma uyğun çiyinin formalaşdığını və 500 kQr doza almış nümunələrdə isə yenidən daha aşağı dozalara tərəf yerini dəyişdiyini görürük. Haqqında bəhs etdiyimiz aşağı tezliklərdə özünü göstərən bu çiyin və ya maksimum Maksvell–Vaqner polyarizasiyasına xas olub, kompozitdə iki fazanın sərhəddində yüklərin relaksasiya prosesini xarakterizə edir. Qamma radiasiyanın təsirindən sonra tikilmə prosesinin güclənməsi (100-300 kQr) maksimumun nisbətən yuxarı tezliklərə tərəf sürüşməsinə, 500 kQr dozadan sonra isə destruksiyanın artması ilə yenidən aşağı tezliklərə tərəf yerdəyişməsinə səbəb olur. Dielektrik və mexaniki relaksasiya prosesləri üzərində aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, polietilen üçün temperaturun azalması ilə üç xarakteristik relaksasiya oblastı müşahidə olunur. [137, s. 1953; s. 1958].

Qeyd edək ki, makromolekul zəncirlərində baş verən struktur dəyişiklikləri relaksasiya proseslərinə kəskin təsir edir. Relaksasiya proseslərinin əsasən mexaniki, dielektrik və termal relaksasiya olmaqla üç növü var. Mexaniki relaksasiya müddəti dielektrik relaksasiya müddətindən daha böyükdür, yəni mexaniki proseslər elektrik sahəsində baş verən proseslərlə müqayisədə daha asta sürətlə gedir. Qamma radiasiya polimerlər əsaslı kompozitlərin dielektrik xüsusiyyətlərinə ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) və dielektrik relaksasiya spektrlərinə kifayət qədər güclü təsir göstərir. Şüalanma nəticəsində baş verən oksidləşmə, tikilmə və destruksiya prosesləri makromolekul zəncirlərinin mütəhərriqliyinə kəskin təsir göstərərək dielektrik relaksasiya piklərinin sürüşməsinə səbəb olurlar [155, s. 6353–6359].

$\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsi və dielektrik itkilərinin temperatur asılılığı şəkil 4.2.3-də təqdim edilmişdir. Polimer nanokompozit materiallarda dielektrik relaksasiya proseslərinin tədqiq edilməsi elmi və texnoloji baxımdan böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. İndiyə qədər polimer əsaslı materiallarda molekulyar relaksasiya prosesləri, onların təbiəti və mexanizmləri kifayət qədər az tədqiq edilmişdir.



Şəkil 4.2.3. İlk və  $\gamma$  –şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun və dielektrik itki bucağı tangensinin temperatur asılılığı.

Ona görə də,  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərin dielektrik relaksasiya prosesləri ayrıca araşdırılmışdır. Dielektrik relaksasiya proseslərinin tədqiqini, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi ( $\epsilon'$ ) və xəyali qiymətlərinin ( $\epsilon''$ ), dielektrik itki bucağının tangensinin ( $\text{tg}\delta$ ), temperatur asılılıqlarının analizini aparmaqla həyata keçirilmişdir. Bu zaman nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin və gamma radiasiyanın polimer matrisanın makromolekul zəncirlərinin dinamikasına təsirinə xüsusi diqqət yetirmək lazımdır.

Müəyyən olundu ki, şüalanmadan öncə YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrində doldurucunun 5%həcmi miqdarına qədər heç bir relaksasiya baş vermir. Lakin 10% və 20%ZrO<sub>2</sub> konsentrasiyalarında 90-97 °C temperatur intervalında  $\alpha$ -relaksasiya müşahidə edilir. 20%ZrO<sub>2</sub> konsentrasiyalı kompozitdə 40 °C temperaturda dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali qiymətləri 97-115 °C temperatur intervalına qədər artır və sonra yenidən azalmağa başlayır. 100 kQr dozada şüalanmış kompozit üçün də bu tendensiya təkrarlanır. 300 və 500 kQr dozalarda isə relaksasiya tamamilə zəifləyir. Şüalanmadan sonra relaksasiya zəifləmə xarakteri dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiymətinin temperatur dispersiyasında daha nəzərə çarpandır. Belə ki, radiasiyanın təsiri ilə dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiyməti təqribən 2 dəfədən çox azalır. Lakin dielektrik nüfuzluğunun xəyali qiymətinin temperatur asılılığında relaksasiya pikləri şüalanma dozasından asılı olaraq 80-120 °C temperatur intervalında müşahidə edilir. Bu piklər  $\alpha$ -relaksasiyanı xarakterizə edir. Bu relaksasiya məhz kompozitdə baş verən struktur dəyişikliyi ilə sıx bağlıdır. Belə ki, polimer-nano-ZrO<sub>2</sub> sərhəddindəki ~10 nm qalınlıqlı aşağı-sıxlıqlı fazalararası zona (interfacial region) 80-120 °C temperatur intervalında termiki destruksiya uğrayır və aqreqatların aqlomerasiyasına səbəb olur. Bu nəticələr kiçik-bucaqlı neytron səpilməsində YSPE/ZrO<sub>2</sub> kompozit təbəqələrinin temperatur asılılığı ilə olduqca yaxşı uzlaşır. Şüalanmamış kompozitlərdə görüldüyü kimi nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri relaksasiya prosesini zəiflədir və doldurucunun konsentrasiyası artıqca relaksasiya piklərinin yüksək temperaturlara doğru sürüşməsi baş verir. Şüalandırılmış kompozitlərdə isə radiasiyanın təsiri ilə injeksiya olunmuş

yüklərin hesabına relaksasiya prosesi aktivləşir. Bundan əlavə  $\gamma$ - relaksasiyası da radiasiyaya xüsusən həssasdır.  $\gamma$  – relaksasiya da əsasən polimerin amorf fazasında formalaşır. Bu relaksasiya fenil qruplarının ( $C_6H_5$ ) sərbəstləşməsi və C–H zəncirlərin seqmental hərəkətinin məhdudlaşması nəticəsində formalaşır. Buna baxmayaraq bəzi tədqiqatçılar qeyd edirlər ki, bu relaksasiya eyni zamanda polimerin kristal oblastında lamellərdəki qismən mövcud olan qüsurların və ya kristal səthlərdəki dağılmış qeyri-nizamsız zəncir seqmentlərinin hərəkəti hesabına baş verir [113, s. 121-122].

Aşağıdakı cədvəldə (cədvəl 4.2.1), ilkin və  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/ $ZrO_2$  nanokompozitləri üçün asılılıqlardan alınmış dielektrik itki bucağı tangensinin ( $tg\delta$ ) maksimum qiyməti və onun müşahidə olunduğu  $T_m$  temperaturunun qiyməti verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, şüalanma dozasının artması ilə  $tg\delta$ -nın qiyməti azalaraq minimumdan keçir, ya da azalaraq stabilləşir.  $tg\delta$ -nın minimum və ya stabilləşən qiymətinə uyğun dozanın qiyməti uyğun kompozit üçün modifikasiya dozası kimi qəbul oluna bilər. Maksimumlara uyğun temperaturların qiymətlərinə diqqət yetirsək, daha yüksək relaksasiya temperaturunun 300 kQr dozada şüalandırılmış, həcmcə 5 və 10%  $ZrO_2$  doldurucusu ilə alınmış YSPE/ $ZrO_2$  nanokompozitlərinə məxsus olduğunu görürük. Dielektrik itkilərinin temperatur asılılığında relaksasiya pikləri şüalanma dozasından asılı olaraq 80-120 °C temperatur intervalında müşahidə olunur. Bu piklər  $\alpha$ -relaksasiyanı xarakterizə edir. Bu relaksasiya məhz kompozitdə baş verən struktur dəyişikliyi ilə sıx bağlıdır. Göstərmişdik ki, polimer daxilində nano- $ZrO_2$  zərrəciklərini əhatə edən yüksək sıxlıqlı polietilen-nanodoldurucu sərhəddində fazalararası zona (interfacial region) formalaşır. Hesab edirik ki, qamma radiasiyanın təsiri ilə həm matrisada, həm də fazalararası zonada gedən tikilmə səbəbindən relaksorların mütəhərriqliyi aşağı düşür və şüalanmış nümunələrdə relaksasiya maksimumlarının 120 °C temperatura qədər sürüşməsinə müşahidə edirik. Digər tərəfdən 120 °C temperatur intervalında fazalararası zonalar da termiki destruksiyaya uğrayaraq relaksasiyanın sürətlənməsinə səbəb olur. Bu nəticələrlə YSPE/ $ZrO_2$  nanokompozitlərinin kiçik-bucaqlı neytron səpilməsinin temperatur asılılığından alınmış nəticələr arasında kifayət qədər yaxşı korrelyasiya müşahidə olunur.

**İlkin və  $\gamma$  – radiasiya ilə şüalandırılmış YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik itki bucağı tangensinin maksimum qiyməti və onun müşahidə olunduğu T<sub>m</sub> temperaturunun qiyməti**

| $\omega$ ,<br>həcmi % | Doza, kQr           | 0     | 100   | 300    | 500    |
|-----------------------|---------------------|-------|-------|--------|--------|
|                       | Parametr            |       |       |        |        |
| 0                     | tg $\delta$         | 0.087 | 0.005 | 0.016  | 0.0135 |
|                       | T <sub>m</sub> , °C | 70    | 90    | 81,4   | 80     |
| 1                     | tg $\delta$         | 0.025 | 0.015 | 0.0097 | 0.0182 |
|                       | T <sub>m</sub> , °C | 80    | 80    | 84     | 94,7   |
| 5                     | tg $\delta$         | 0.075 | 0.022 | 0.0102 | 0.0125 |
|                       | T <sub>m</sub> , °C | 90    | 90    | 114.7  | 105    |
| 10                    | tg $\delta$         | 0.2   | 0.028 | 0.012  | 0.013  |
|                       | T <sub>m</sub> , °C | 90    | 95    | 120    | 99.75  |
| 20                    | tg $\delta$         | 0.37  | 0.098 | 0.0143 | 0.013  |
|                       | T <sub>m</sub> , °C | 133   | 100   | 120    | 120    |

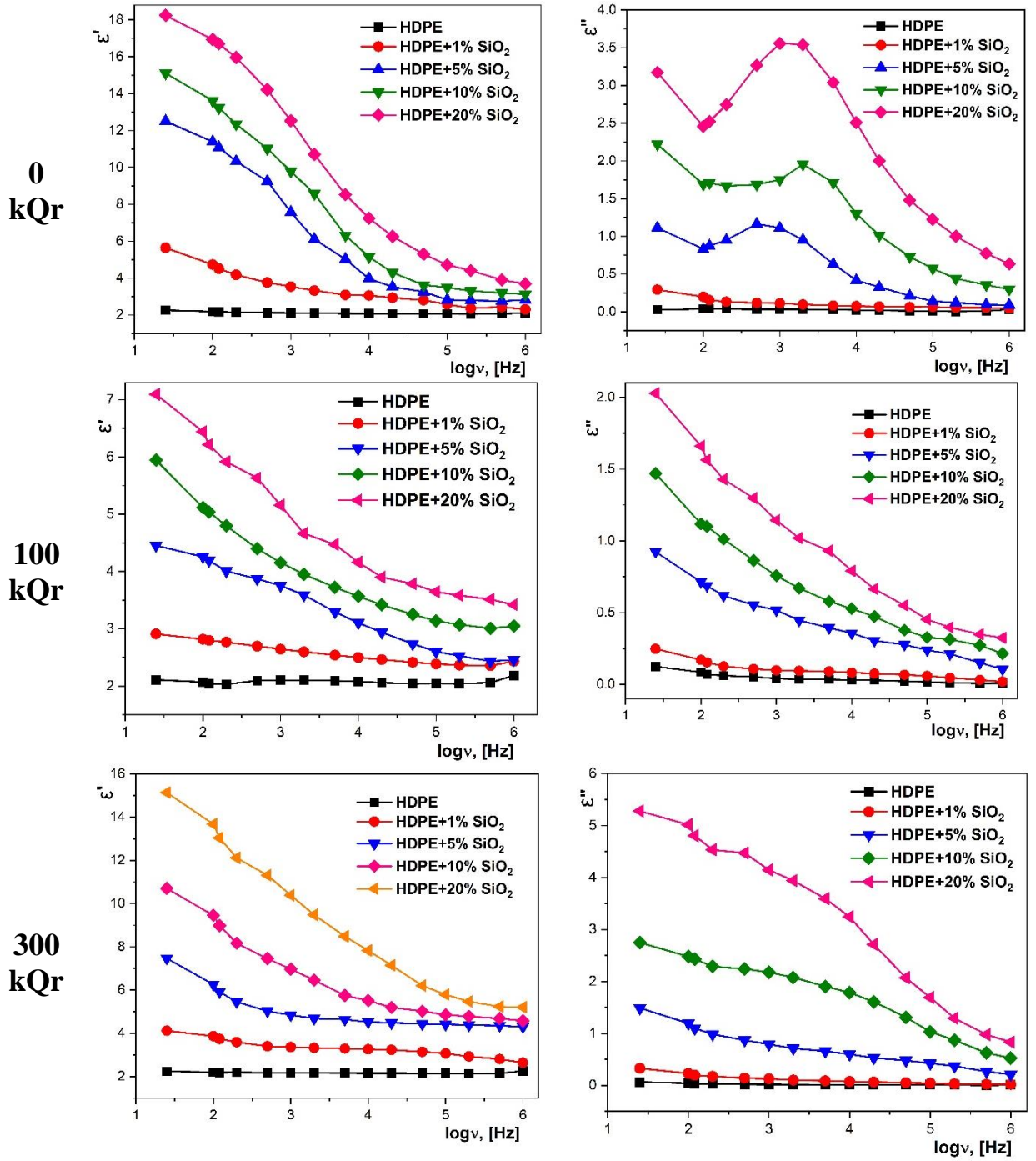
İlkin və şüalanmış kompozitlərin nəticələrindən görüldüyü kimi nano-ZrO<sub>2</sub> hissəciklərinin konsentrasiyası artıqca matrisanın makromolekul zəncirlərinin hərəkətliliyi aşağı düşür və relaksasiya piklərinin yüksək temperaturlara doğru sürüşməsi baş verir [57, s. 183-186]. Oxşar dəyişikliklər digər müəlliflərin də işlərində öz əksini tapmışdır. Ribes-Greus və Diaz-Calleja radiasiya ilə işlənmiş aşağı və yüksək sıxlıqlı bir neçə fərqli PE-nin dielektrik xassələrində dəyişikliyi öyrənmək üçün onların dielektrik relaksasiya spektrlərini sistemətik şəkildə tədqiq etmişlər [131, s. 1129-1143]. Onlar da, polimer və polimer nanokompozitlərdə radiasiyanın təsiri ilə baş verən müxtəlif struktur dəyişikliklərinin, makromolekul zəncirlərindəki oksidləşmə proseslərinin dərinədən tədqiqinə ehtiyac olduğunu göstərmişlər. Ümumiyyətlə, hesab edirik ki, radiasiyanın təsiri ilə baş verən struktur modifikasiyası, bəzi fundamental prosesləri və polimer nanokompozitlərin xüsusiyyətlərini öyrənmək üçün olduqca faydalı bir vasitədir [131, s. 1129-1143].

Bu istiqamətdə tədqiqatlar göstərir ki, müxtəlif xarici təsirlərin köməyi ilə polietilenin dielektrik parametrlərinin məqsədyönlü dəyişməsinə əldə etmək olar. Dielektrik xarakteristikalarının tezlik dispersiyasından alınan nəticələr göstərir ki,  $\gamma$  – radiasiya YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərin dielektrik-relaksasiya xassələrinə kəskin təsir edir.  $\gamma$  – şüalanmanın təsiri ilə makromolekul zəncir seqmentlərinin hərəkətliliyi kəskin dəyişir və radiasiya ilə işlənmiş nümunələrdə gedən oksidləşmə-destruksiya prosesləri səbəbindən polyar qrupların miqdarı artır, bu da nəticədə YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur.

#### **4.3. $\gamma$ – radiasiya ilə modifikasiya edilmiş YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin elektrofiziki xassələrinin və dielektrik relaksasiya proseslərinin tədqiqi**

İonlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda (100, 300 kQr) şüalandırılmış YSPE+%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun kompleks qiymətinin  $\varepsilon^*(\nu)$  həqiqi  $\varepsilon'(\nu)$  və xəyali hissələrinin  $\varepsilon''(\nu)$  şüalanmadan öncə və sonra otaq temperaturunda çəkilmiş tezlik dispersiyası tədqiq edilmişdir (Şəkil 4.3.1). Asılılıqlardan göründüyü kimi, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələrinin qiymətləri həm şüalanmadan öncə, həm də şüalanmadan sonra aşağı tezlik oblastlarında (100 Hz – 1 kHz) yüksək qiymətlər alır, lakin yuxarı tezlik oblastlarında isə, təqribən 5 kHz – dən başlayaraq kəskin azalır və daha sonra sabit qalır. Belə ki, müxtəlif dielektriklərdə, xüsusilə polimer əsaslı kompozit materiallarda tezliyin artması ilə dielektrik nüfuzluğunun azalması tendensiyası müxtəlif polyarizasiya mexanizmlərinə və relaksasiya effektlərinə, əsasən də fazalararası sərhəddə gedən Maksvel- Vaqner polyarizasiyası proseslərinə görə izah edilir [90, s. 7]. Qeyd edək ki, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiyməti ( $\varepsilon'$ ) fiziki mənada materialın polyarizasiya miqdarının ölçüsüdür və materialın özündə elektrik sahəsinin enerjisini toplama qabiliyyətini, yəni elektrik tutumunu xarakterizə edir. Dielektrik nüfuzluğunun xəyali qiyməti ( $\varepsilon''$ ) isə materialda toplanan elektromaqnit enerjisinin istilik enerjisinə çevrilən hissəsini, yəni vahid zamanda, vahid səthdən itirilən enerjini xarakterizə edir.

Göründüyü kimi, nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin qiymətləri həm şüalanmadan öncə, həm də şüalanmadan sonra təmiz polimerlə müqayisədə doldurucunun həcmi miqdarından asılı olaraq artır. Bu artımı hətta doldurucunun ən aşağı həcmi miqdarında (1%) belə müşahidə etmək olur. Tezliyin artması ilə bütün konsentrasiyalı kompozitlərdə dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələri azalır. Tezliyin artması ilə dielektrik nüfuzluğunun azalması polyarizasiya prosesi ilə bağlıdır. Belə ki, yüksək tezliklərdə kompozitin özündə olan relaksorların rəqs tezliyi xarici elektrik sahəsinin tezliyinə nisbətən fazaca ləngiyir və öz amplitud qiymətini ala bilmir, yəni tam polyarlaşa bilmir, bu isə dielektrik nüfuzluğunun azalması ilə nəticələnir. Dielektrik nüfuzluğunun qiymətində, asılılıqlardan da göründüyü kimi, şüalanma dozasının artması ilə kifayət qədər fərqli dəyişmələr müşahidə olunur. YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərindən fərqli olaraq, 100 kQr dozada işlənmiş YSPE/SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərində dielektrik nüfuzluğunun azalmasını, 300 kQr dozada işlənmiş nümunələrdə isə dielektrik nüfuzluğunun artmasını görürük. Fikrimizcə, 100 kQr dozada işlənmiş YSPE/SiO<sub>2</sub> nümunələrin dielektrik nüfuzluğunun azalmasının səbəbi radiasiyanın təsiri ilə polimerin üstmolekulyar strukturunda baş verən fiziki dəyişikliklər, xüsusilə polimer zəncirləri arasında tikilmə prosesinin yüksək olmasıdır. Zəncirlərarası tikilmə molekulyar mütəhərrikliliyi azaldaraq polyarlaşma prosesinin zəifləməsinə və dielektrik nüfuzluğu və itkilərinin aşağı düşməsinə səbəb olur. 300 kQr dozada işlənmiş YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərdə isə dielektrik nüfuzluğunun və itkilərinin artmasının səbəbi, şüalanma prosesinin açıq atmosferdə aparıldığından kompozitdə oksidləşmə prosesinin güclənməsi və destruksiya prosesinin artması ilə yaranan polyar qrupların konsentrasiyasının artmasıdır. Dediklərimizi infraqırmızı spektroskopiyadan alınmış nəticələr də təsdiq edir (III fəsil). Bundan başqa, yuxarıda dediyimiz kimi, kiçik bucaqlardan neytron səpilməsinin nəticəsinə görə YSPE/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlərində fazalar arasında zona yarandığı halda, YSPE/SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərində fazalararası sərhəd yaranır, yəni hissəciklə polimer arasında kifayət qədər normal kontakt yaranmış olur. Belə olan halda, bu iki kompozitdən YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində dielektrik parametrlərinin fərqlərini başa düşmək olur.

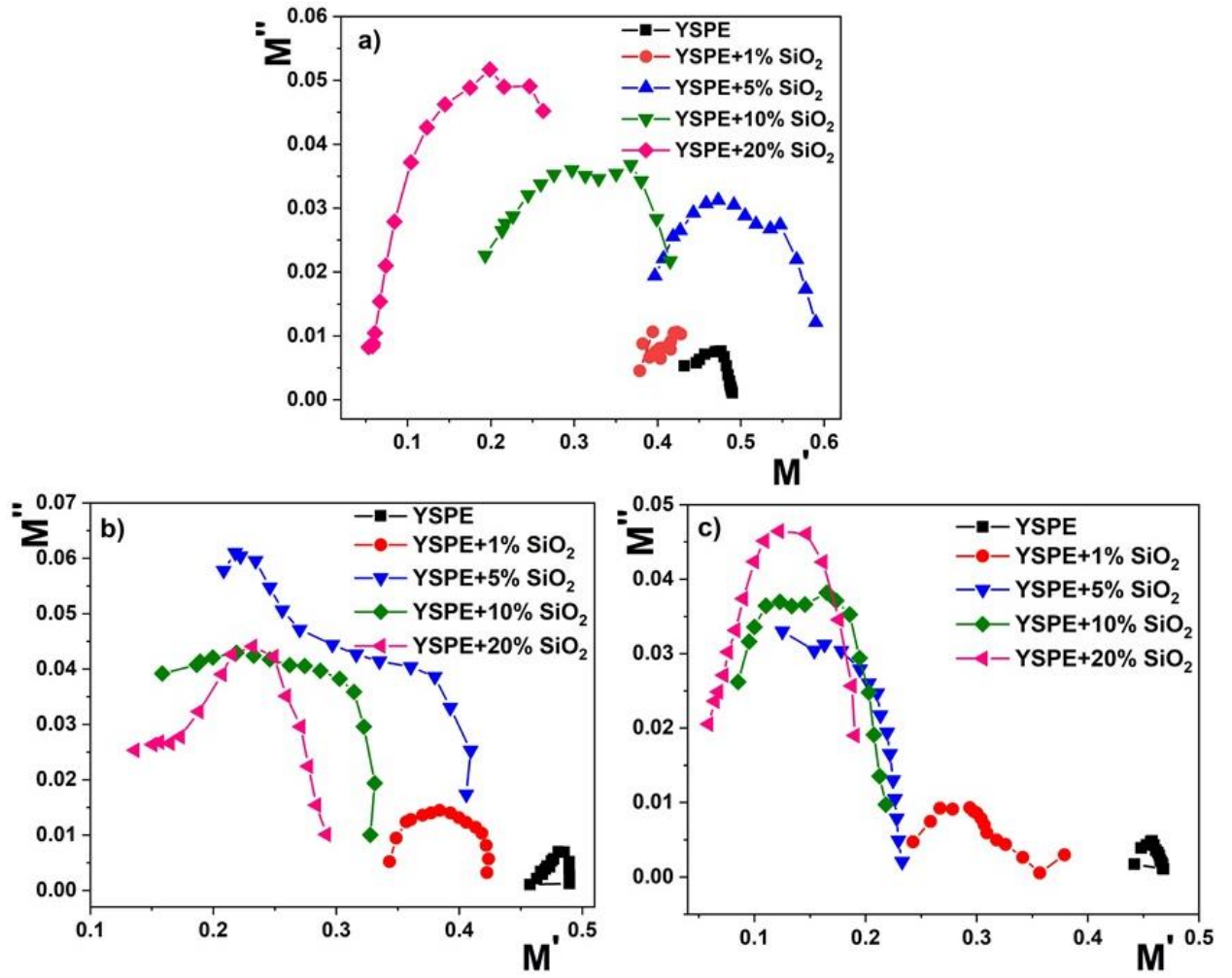


**Şəkil 4.3.1. İlk və  $\gamma$  –şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi  $\epsilon' = f(\nu)$  və xəyali  $\epsilon'' = f(\nu)$  hissələrinin tezlik asılılığı**

YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində fazalararası yüksək qarşılıqlı təsir Maksvel-Vaqner polyarizasiyasının və uyğun olaraq dielektrik parametrlərinin də yüksək olmasına səbəb olur. Bu dielektrik kompozitlərin tətbiqi məsələlərinin təhlili zamanı onların xarakterik parametrlərinin dielektrik relaksasiyası prosesləri böyük önəm

daşıyır. YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik relaksasiyası proseslərini dielektrik nüfuzluğunun kompleks qiymətinin  $\varepsilon^*(\nu)$ , həqiqi  $\varepsilon'(\nu)$  və xəyali  $\varepsilon''(\nu)$  hissələrinin tezlik və ya temperatur asılılıqlarını analiz etməklə öyrənmək olar. Lakin bu asılılıqlarda relaksasiya maksimumları çiyin şəklində təzahür etdiyindən maksimumlara uyğun tezlikləri kifayət qədər dəqiqliklə təyin etmək çətinliyi ilə üzləşirik. Bu çətinliyi aradan qaldırmaq üçün kompleks  $M^*$  elektrik modulu formalizmindən istifadə edilməsi məqsədəuyğun hesab olunur. Fazalararası polyarizasiyanı təhlili zamanı elektrik modulundan istifadə olunması tezlik asılılıqlarında dielektrik nüfuzluğu və itkilərinin relaksasiyasının müşahidəsinə maneçilik törədən elektrodların materialının, kontaktların omikliyin, həcmi yüklərin injeksiyasının təsirindən yaranan çətinlikləri aradan qaldırır [164, s. 2027], [5, s. 68], [79, s. 2].

Aşağıda ilkin və şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin  $M'$  həqiqi və  $M''$  xəyali hissələrinin qiymətləri arasında  $M''=f(M')$  asılılıqları təsvir edilmişdir (Şəkil 4.3.2). Göründüyü kimi, ilkin və radiasiyanın təsirindən sonra alınmış asılılıqlarda kifayət qədər dəyişikliklər var. İlkin və şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin asılılıqları maksimumlara uyğun tezliklərə görə biri birindən fərqlənirlər. Bu fərqləri bilavasitə  $M''=f(M')$  asılılıqlarından müşahidə etmək çətinlik törətdiyindən maksimumlara uyğun tezliklərin və bu tezliklərə uyğun relaksasiya müddətinin hesablanmış qiymətlərini cədvəl 4.3.1-də əyani şəkildə vermişik. Cədvəldəki verilənləri analiz etsək udulan dozanın artması ilə maksimumlara uyğun tezliyin və uyğun relaksasiya müddətinin əvvəl azalmasını (100 və 300 kQr) və sonda (500 kQr) artmasını görürük. Bu qanunauyğunluqdan kənara çıxma ancaq YSPE/5%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində müşahidə olunur. Belə ki, şüalanmadan sonra relaksasiya maksimumları aşağı tezliklərə tərəf sürüşür və uyğun olaraq relaksasiya müddətinin qiymətləri hər üç dozada eyni qalır.



**Şəkil 4.3.2. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış ilkin və şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin  $M''=f(M')$  asılılıqları: a – 0 kQr; b – 100 kQr; c – 300 kQr**

Hesab edirik ki, bu nəticənin səbəbi nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin YSPE/5%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinin alınması zamanı matrisanın həcmində daha bircins paylanmasıdır. Doldurucunun matrisanın həcmində bircins paylanması udulmuş dozanın matrisaya təsirini azaldaraq tikilmə proseslərinin stimullaşmasına və destruksiyanın ləngiməsinə səbəb olur ki, bunu da YSPE/5%SiO<sub>2</sub> nanokompozit materialının radiasiyaya davamlılığının artması kimi qiymətləndirə bilərik. Cədvəldə verilmiş relaksasiya müddətlərinin ( $\tau$ ) müqayisəli analizi digər kompozitlərə nisbətən qamma şüalarla modifikasiya olunmuş YSPE/5%SiO<sub>2</sub> nanokompoziti üçün bu parametrin daha yüksək olduğunu və millisaniyələrlə ölçüldüyünü göstərmişdir.

Cədvəl 4.3.1.

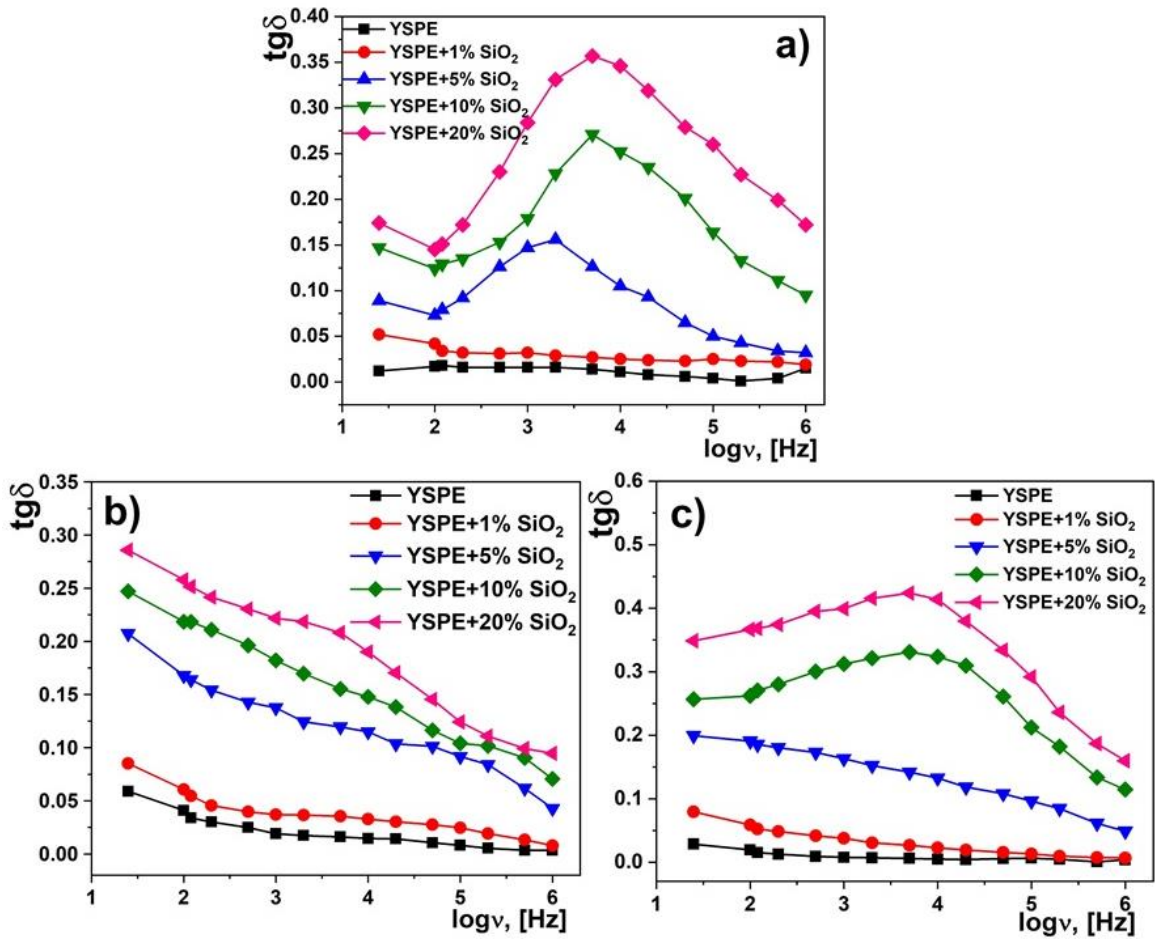
Müxtəlif həcm nisbətində alınmış, ilkin və şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin  $M''=f(M')$  asılılıqlarından təyin olunmuş maksimumlara uyğun tezliklərin və bu tezliklərə uyğun relaksasiya müddətinin hesablanmış qiymətləri

| $\omega$ ,<br>həcm. % | 0             |                       | 1             |                       | 5             |                       | 10            |                       | 20            |                       |
|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| D,<br>kQr             | $\nu$ ,<br>Hz | $\tau$ ,<br>$\mu$ san | $\nu$ ,<br>Hz | $\tau$ ,<br>$\mu$ san | $\nu$ ,<br>Hz | $\tau$ ,<br>$\mu$ san | $\nu$ ,<br>Hz | $\tau$ ,<br>$\mu$ san | $\nu$ ,<br>Hz | $\tau$ ,<br>$\mu$ san |
| 0                     | 1000          | 160                   | 5000          | 32                    | 2000          | 80                    | 5000          | 32                    | 100000        | 1.6                   |
| 100                   | 500           | 320                   | 2000          | 80                    | 100           | 1600                  | 500           | 320                   | 10000         | 16                    |
| 300                   | 200           | 800                   | 500           | 320                   | 120           | 1300                  | 500           | 320                   | 20000         | 8                     |
| 500                   | 500           | 320                   | 1000          | 160                   | 100           | 1600                  | 1000          | 160                   | 20000         | 8                     |

Bu da YSPE/5%SiO<sub>2</sub> nanokompozitində şüalanma zamanı tikilmə prosesinin daha intensiv getdiyindən və polimer- doldurucu qarşılıqlı təsirinin artdığından xəbər verir. Bunun da səbəbi hesab edirik ki, doldurucunun YSPE matrisada daha bircins paylanması və nəticədə fazalararası effektiv səthin optimal qiymətə yaxınlaşması olmuşdur. Təqdim etdiyimiz növbəti asılılıq şüalanmadan öncə və sonra müxtəlif həcmi miqdarlı YSPE/SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərinin dielektrik itki bucağının tezlikdən  $tg\delta = f(\nu)$  və doldurucunun konsentrasiyasından  $tg\delta = f(\Phi)$  asılılığı olmuşdur (Şəkil 4.3.3). Asılılıqlardan görüldüyü kimi, bütün tezliklərdə doldurucunun konsentrasiyasının artması ilə dielektrik nüfuzluğu artır. Təbii ki, bu artım xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə polimer matrisa ilə doldurucu arasındakı fazalararası sərhəd layında toplanan yüklərin polyarizasiyası nəticəsində, daha dəqiq desək Maksvell – Vagner – Sillars effekti hesabına baş verir [57, 79, 131, 164].

Qeyd edək ki, belə yük toplanması laylı və ya heterogen kompozit sistemlərinə xas xüsusiyyətdir. Maksvell – Vagner polyarizasiyası adətən müxtəlif keçiricilikli və dielektrik nüfuzluğuna malik iki və ya daha çox fazalı heterogen sistemlərin fazalararası sərhəd layında baş verir. Qeyd edək ki, fazalararası polyarizasiyanın baş verməsi digər polyarizasiya növlərindən fərqli olaraq daha uzun müddətli olur. Maksvell – Vagner polyarizasiyasında relaksasiya adətən, dipol tipli polyarizasiyada relaksasiyanın baş verdiyi tezliklərə nisbətən daha aşağı tezliklərdə yaranır. Bu onlarda polyarlaşma prosesinin fərqli relaksorlar hesabına baş verməsi ilə əlaqədardır. Maksvell-Vagner polyarizasiyası zamanı relaksasiya müddəti millisaniyə tərtibində, dipol tipli polyarizasiyada isə, mikrosaniyə və daha kiçik səviyyədə olur [90, s. 6].

Şəkil 4.3.3 – də müxtəlif həcm nisbətində alınmış ilkin və şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik itki bucağı tangensinin tezlik asılılığı verilmişdir. İlkin nümunələr üçün  $tg\delta = f(\nu)$  asılılığında 1–5 kHz tezlik aralığında müşahidə olunan maksimumlar kompozit sistemində gedən proseslərin relaksasion təbiətini əyani sübut edir. Görünür ki, kompozitlərdə doldurucunun 5% həcmi miqdarından başlayaraq relaksasiya pikləri daha aydın nəzərə çarpır və yuxarı tezliklərə tərəf sürüşməklə yanaşı, daha geniş yarım enə malik olur. 100 kQr dozada şüalanmadan sonra tikilmə prosesləri relaksasiyanın nisbətən zəifləməsinə səbəb olur. 300 kQr dozadan sonra destruksiyanın tikilməni üstələməsi relaksorların və uyğun olaraq relaksasiya piklərinin yenidən artımı ilə nəticələnir. Maksimumların yaranmasında relaksor qismində hesab edirik ki, müxtəlif mütəhərrikiyə malik polimer zəncirinin struktur elementləri, kompozitlərin alınması zamanı yaranan bir sıra aşağı molekullu birləşmələr, polietilenin oksidləşmə məhsulu olan polyar C=O qrupları iştirak edir [8, s. 8-11], [85, s.105-114]. Radiasiyanın təsirindən bu relaksorların 100 kQr udulma dozası ətrafında tikilmələr səbəbindən konsentrasiyasının azalmasını, 300 kQr dozadan sonra isə destruksiyanın başlanması və radiasion oksidləşmənin artması ilə relaksorların konsentrasiyasının artmasını müşahidə edirik.



**Şəkil 4.3.3. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış ilkin və şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik itki bucağının tezlik  $tg\delta = f(v)$  asılılığı: a - ilkin; b - 100kQr; c - 300kQr.**

Məlumdur ki, relaksasiya müddəti dielektrikdə olan molekulların və ya relaksorların öz tarazlıq halına qayıtması üçün lazım olan zamana ekvivalent kəmiyyətdir. Elektrik sahəsinin tezliyi relaksasiya tezliyindən kiçik olduğu zaman polyarizasiya prosesi daha rahat baş verir və dielektrik itkiləri də nisbətən kiçik olur. Əgər xarici elektrik sahəsinin tezliyi artaraq relaksasiya tezliyinə bərabər olarsa bu zaman rezonans udulma baş verir və dielektrik itkiləri kəskin artaraq maksimum qiymət alır. Əgər xarici elektrik sahəsinin tezliyinin artması davam edərsə, bu halda polyarizasiyanın sürəti zəifləyir və dielektrik itkiləri və nüfuzluğu azalmağa başlayır.

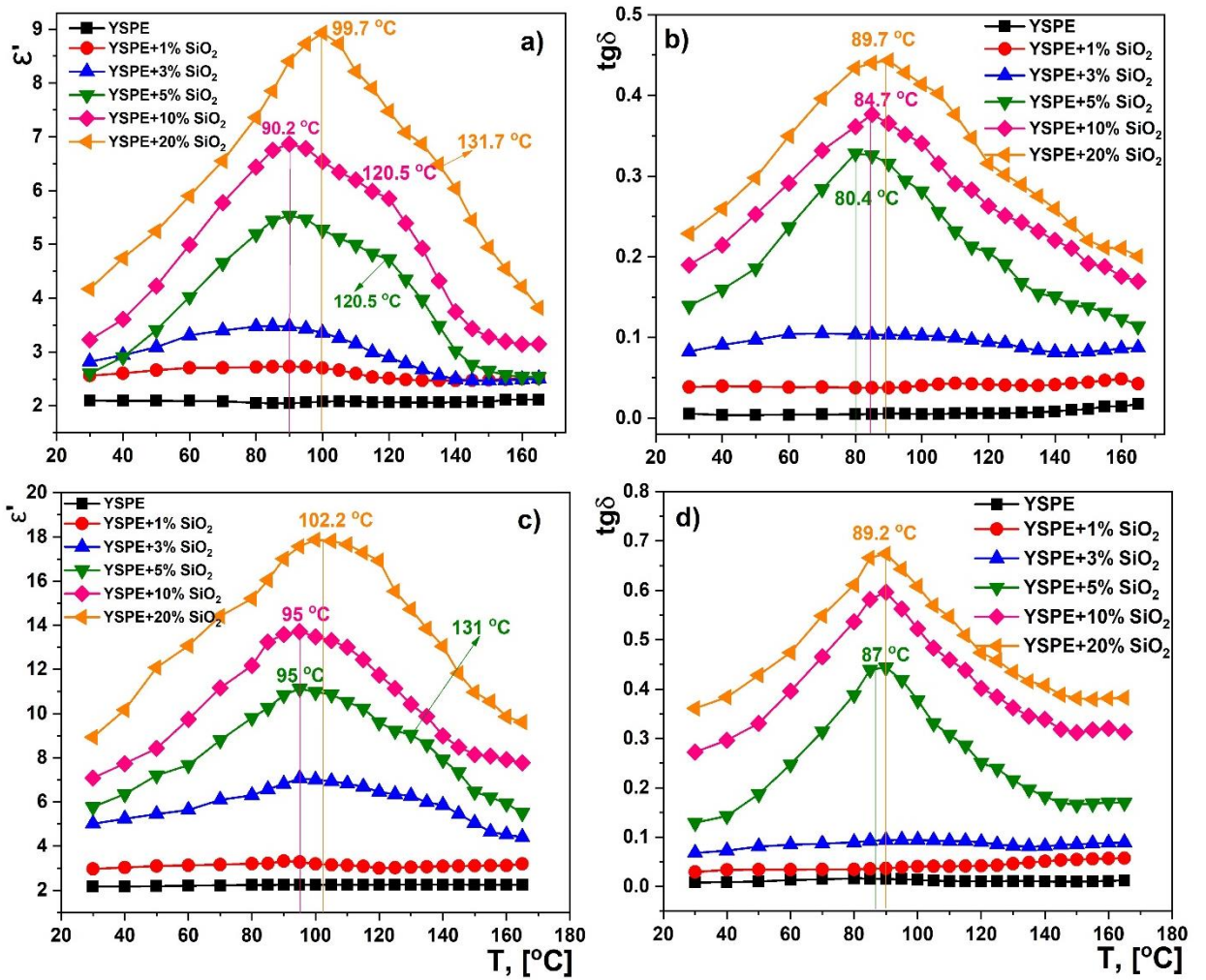
Kompozit materialların dielektrik parametrlərinin tezlik asılılığı ilə yanaşı temperatur asılılığı da böyük önəm kəsb edir. Məlumdur ki,  $\gamma$  – şüalanma zamanı

polimer matrisada yaranan sərbəst yüklər, ionlar, sərbəst radikallar, ion cütləri kompozit materialda tikilmə, destruksiya, oksidləşmə kimi fiziki proseslərin yaranmasına səbəb olmaqla strukturda və uyğun olaraq onun dielektrik xassələrində dəyişikliklərə səbəb olur. Tikilmə eninə molekullararası əlaqənin yaranması və ya formalaşmasıdır və materialın möhkəmlənməsinə, molekul daxili tikilmə isə kristal strukturun dağılmasına səbəb olur. Destruksiya isə əsas makromolekul zəncirlərinin və yan qruplarının qırılması prosesidir. Daha bir vacib məsələ modifikasiya olunmuş polimer dielektriklərin molekulyar və üstmolekulyar strukturunda baş verən dəyişikliklərin kinetikasının tədqiqidir. Bu vacib məsələlərin öyrənilməsi yeni materialların hazırlanması zamanı onların xassələrinin öncədən proqnozlaşdırılmasına imkan verir. Şüalanma zamanı dielektrik materialda yaranan həcmi yüklər müxtəlif strukturlu tələlərdə və radiasiya defektlərində stabilləşərək dielektrik parametrlərinin dəyişməsinə səbəb olur. Bu materialların dielektrik parametrlərinin temperatur asılılığının tədqiqi yüklərin termik relaksasiyasını izləmək imkanı verir. Bu məqsədlə də, ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya ilə fərqli dozalarda (100, 300 kQr) şüalandırılmış YSPE+%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğunun  $\epsilon=f(T)$  və dielektrik itki bucağının tangensinin  $\text{tg}\delta=f(T)$  temperatur dispersiyası təqdim edilmişdir (Şəkil 4.3.4). Dielektrik xarakteristikalarının temperatur asılılığını tədqiq etməkdə əsas məqsədimiz dielektrik relaksasiya proseslərinə termik aktivləşmənin təsirinin aydınlaşdırılması olmuşdur. Göründüyü kimi polimer matrisada doldurucunun 3% həcmi fraksiyasından başlayaraq həm dielektrik nüfuzluğunun qiymətlərində, həm də dielektrik itkilərində 70-100 °C və 100-130 °C temperatur intervalında iki relaksasiya maksimumları müşahidə edilir. Güman edirik ki, 70-100 °C intervalında müşahidə olunan maksimumlar, temperaturun təsiri ilə polimer matrisada kristallitlərin əriməsi və kristal-amorf fazalararası sərhəddə stabilləşən yüklərin relaksasiyası hesabına baş verir. Yuxarı temperatur oblastında (100-130 °C) yaranan maksimumlar isə polimer-nano-SiO<sub>2</sub> fazalararası sərhəd layında Makswell–Vagner polyarizasiyasına məxsus yüklərin relaksasiyası nəticəsində və aqreqatlararası oblastlarda fraktal polyarizasiyanın termiki deqredasiyası hesabına baş verir [103, s. 99], [11, s. 260]. Spektrlərdə, hər iki oblastdan göründüyü kimi, doldurucunun miqdarı artıqca

relaksasiya maksimumları yuxarı temperaturlara doğru sürüşür. Bu sürüşmə isə polimer matrisada doldurucunun miqdarı artıqca kompozitin həcmində polimer-doldurucu fazalararası effektiv səthin artması və fazalararası adgeziyanın güclənməsi ilə bağlıdır. Effektiv səthin optimal artımını YSPE/5%SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərində daha aydın müşahidə edə bilirik. Dediklərimizin doğru olduğunu YSPE-3%SiO<sub>2</sub> kompozitləri ilə YSPE-5%SiO<sub>2</sub> kompozitlərinə məxsus bütün asılılıqların müqayisəli analizi zamanı, maksimumlarda müşahidə olunan digər nümunələrdən fərqli böyük artım təsdiqləyir. Beləliklə məlum oldu ki, YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərində dielektrik nüfuzluğunun  $\epsilon=f(T)$  və dielektrik itki bucağının tangensinin  $tg\delta=f(T)$  temperatur dispersiyası zamanı müşahidə olunan relaksasiya prosesləri TSD ölçmələri zamanı aldığımız nəticələri bir daha təsdiq edir.

100 kQr dozada şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğu və itkilərinin temperatur dispersiyası göstərdi ki, polimer matrisada nano-SiO<sub>2</sub> hissəciklərinin artan konsentrasiyası relaksasiya piklərinin hündürlüyünə və mövqeyinə kəskin təsir edir. Yəni, doldurucunun konsentrasiyasının artması ilə kompozitin dielektrik nüfuzluğu və itkilərinin qiymətləri artır.  $tg\delta = f(T)$  dispersiyası göstərdi ki, 5%SiO<sub>2</sub> konsentrasiyasından başlayan kəskin relaksasiya konsentrasiyanın artması ilə yüksək temperaturlara doğru sürüşür. Bu kristallamellərin relaksasiyasıdır və  $\alpha$ -relaksasiya adlanır.  $\alpha$ -relaksasiya polimer matrisada olan kristallitlərin orta qalınlığından asılıdır. Lakin bu relaksasiyada iştirak edən karbonil [C=O] qruplarının faiz dərəcəsi şüalanma dozasının artması ilə artır.

100 kQr dozada işlənmiş nümunələrdə baş verən relaksasiya makromolekul zəncirləri arasında baş verən molekullararası tikilmələrin nəticəsidir. Bu dielektrik nüfuzluğu və itkilərinin qiymətlərinin azalmasında da özünü göstərir. Lakin, 300 kQr dozada şüalandırılmış YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozit təbəqələrin dielektrik nüfuzluğu və itkiləri qiymətlərinin dəfələrlə artması hesab edirik ki, yuxarıda da dediyimiz kimi, destruksiyanın başlanması ilə kiçikmolekullu strukturların və C-O tipli polyar qrupların konsentrasiyasının artmasının nəticəsidir.  $\alpha$ -relaksasiyanı kəskin gücləndirir.

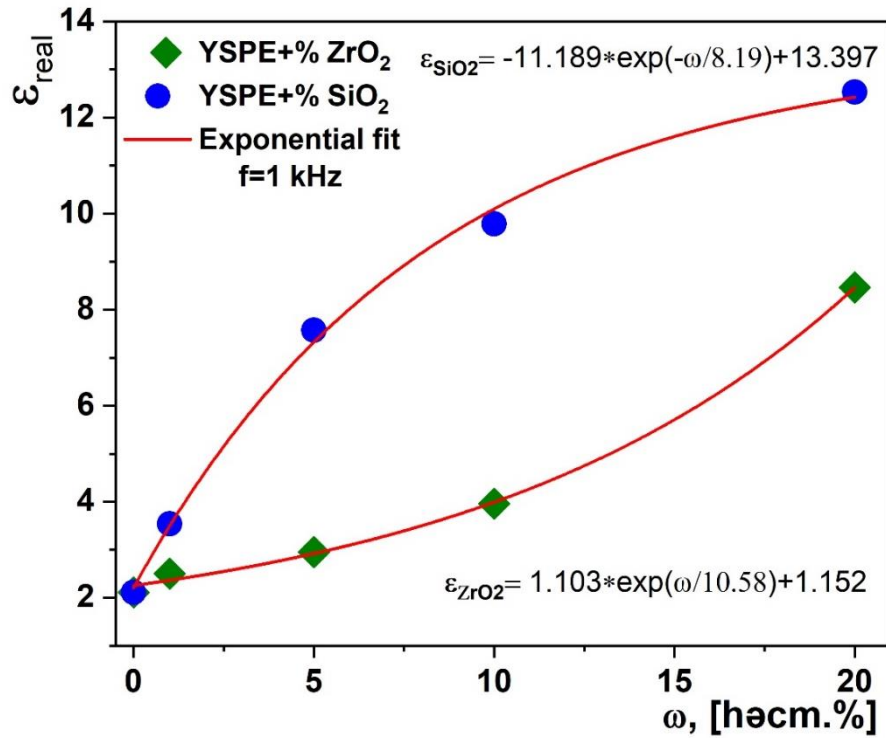


**Şəkil 4.3.4. YSPE/%SiO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərində dielektrik nüfuzluğunun  $\epsilon=f(T)$  və dielektrik itki bucağı tangensinin  $\text{tg}\delta=f(T)$  temperatur dispersiyası: a;b-100 kQr; c;d-300 kQr;**

Şüalanma dozasından asılı olaraq polimer matrisanın kimyəvi quruluşu və struktur morfolojiyası dəyişir. Lakin bu dəyişikliklər polietilenin növünə və radiasiya dozasına görə fərqlənir. Polimer matrisada qarşılıqlı əlaqədə olan ayrı-ayrı struktur elementlərinin xarakteri və onların qarşılıqlı yerləşməsi üstmolekulyar quruluşu təyin edir. Struktur elementləri ayı-ayrı zəncirlər, onların seqmentləri və makromolekullar ola bilər. Bu elementlər və onların hissələri fəzada müəyyən yerləşmə formalarına, yəni konfigurasiyaya malikdirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, radiasiya ilə modifikasiya prosesində polimer nanokompozitlərin xassələrinə təsir edən faktorlardan, doldurucunun səth morfolojiyası və xüsusi səth sahəsi, onların konsentrasiyası,

fazalararası hadisələr, həmçinin fazalararası zonanın həndəsi parametrləri və ionlaşdırıcı şüalanmanın rejimləri xüsusi rol oynayır.

Aşkar edildi ki, hər iki metal-oksüd hissəciklərinin konsentrasiyasının polimer matrisada artması kompozitin dielektrik xassələrini yaxşılaşdırır. Nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin polimer matrisaya əlavəsi kompozitin dielektrik nüfuzluğunu polietilenlə ( $\epsilon'=2.26$ ) müqayisədə  $\sim 3.8$  dəfə artırır ( $\epsilon'=8.5$ ). Nano-SiO<sub>2</sub> dolduruculu kompozitdə dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiyməti təmiz polimerlə ( $\epsilon'=2.26$ ) müqayisədə 5.6 dəfə artır ( $\epsilon'=12.6$ ). Bunu Şəkil 4.3.5-də sabit tezlikdə ( $f=1$  kHz) YSPE/%SiO<sub>2</sub> və YSPE/%ZrO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğunun real qiymətinin doldurucunun həcmi konsentrasiyasından  $\epsilon=f(\omega)$  asılılığında əyani görmək olur.



**Şəkil 4.3.5. Sabit tezlikdə ( $f=1$  kHz) YSPE/%SiO<sub>2</sub> və YSPE/%ZrO<sub>2</sub> polimer nanokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğunun real qiymətinin doldurucunun həcmi konsentrasiyasından  $\epsilon=f(\omega)$  asılılığı.**

Burada nano-ZrO<sub>2</sub> zərrəciklərinin yaxın ətrafında makromolekul zəncirləri arasında  $\sim 10$  nm qalınlıqlı aşağı sıxlıqlı fazalararası zona formalaşdığından kompozitin həcmi boyunca defekt zonaların miqdarı yüksək olur, bu zonalar özləri yükdaşıyıcı

mərkəz rolu oynadığından polyarizasiya dərəcəsi və onun sürəti yüksək olur. Bu səbəbdən dielektrik nüfuzluğu həqiqi qiyməti doldurucunun konsentrasiyasının artması ilə eksponensial qanunla monoton artır. Nanokompozit təbəqələrdə dielektrik relaksasiya proseslərinə doldurucunun, radiasiyanın və temperaturun təsiri aşkarlanmışdır. Müəyyən edildi ki, nano-ZrO<sub>2</sub> dolduruculu kompozit nano-SiO<sub>2</sub> dolduruculu kompozitlə müqayisədə güclü relaksasiya xarakterinə malikdir. Nano-SiO<sub>2</sub> hissəcikləri fərqli səth morfolojiyası səbəbindən həm dielektrik xarakteristikalarının temperatur tezlik dispersiyasına, həm də relaksasiya xassələrinə kəskin təsir göstərir. Məlum olmuşdur ki, nanodoldurucu polimer matrisanın struktur morfolojiyasını dəyişməklə onun dielektrik xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırmışdır.

Sonda deyə bilərik ki, qeyri-üzvi nano-SiO<sub>2</sub> doldurucunun fərqli həcm nisbətində polimer matrisaya əlavə edilməsilə alınmış YSPE/%SiO<sub>2</sub> nanokompozit sistemlərin dielektrik xassələrinə və relaksasiya proseslərinə ionlaşdırıcı  $\gamma$  – şüalanmanın təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nanokompozit materialın dielektrik xassələri doldurucunun miqdarının artması ilə önəmli dərəcədə dəyişir. Radiasiyanın təsiri ilə polimerin molekulyar strukturunda baş verən dəyişikliklərin materialın elektrofiziki xassələrində ciddi rolunu öz əksini tapmışdır. Bundan əlavə kompozitlərin dielektrik xarakteristikalarının temperatur asılılığında doldurucunun 3% həcm fraksiyasına qədər nəzərəçarpan dəyişikliklər müşahidə edilməmişdir. Lakin, 5% həcm fraksiyasından sonra kompozitlərdə 90-130 °C temperatur oblastında kəskin relaksasiya pikləri yaranmışdır. Bundan əlavə məlum olmuşdur ki, kompozitlərdə dielektrik relaksasiya prosesləri polimerin stukturunda molekulyar və morfoloji dəyişikliklərlə eyni zamanda, polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində qamma radiasiyanın yaratdığı dəyişikliklərlə bağlıdır. Həmçinin məlum olmuşdur ki, nano-SiO<sub>2</sub> doldurucusunun polietilenə əlavə edilməsi və qamma radiasiya ilə işlənməsi YSPE+%SiO<sub>2</sub> kompozitinin elektrofiziki xassələrinin müəyyən diapazonda idarə edilməsinə imkan verir (materialın radiasiya davamlılığını da artırır).

## ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Kiçik-bucaqlı neytron səpilməsi metodu əsasında təcrübi olaraq ilk dəfə müəyyən olunmuşdur ki, YSPE/%ZrO<sub>2</sub> kompozitlərində polimer-nanodoldurucu sərhəddində  $\sim 10 \pm 1$  nm qalınlıqlı, matrisa ilə müqayisədə aşağı-sıxlıqlı fazalararası zona, YSPE/%SiO<sub>2</sub> kompozitlərində isə polimer-nanodoldurucu sərhəddində  $\sim 3 \pm 1$  nm qalınlıqlı fazalararası lay formalaşır. SANS və SAXS tədqiqatlarının nəticələri ilə təsbit olunmuşdur ki, inert və hamar səth morfolojiyasına malik nano-ZrO<sub>2</sub> hissəcikləri matrisada əsasən kütlə fraktal strukturu (SAXS,  $D \sim 4,08$ ; SANS,  $D \sim 4,12$ ), aktiv və kələ-kötür səth morfolojiyasına malik nano-SiO<sub>2</sub> hissəcikləri isə əsasən səth fraktal strukturu (SAXS,  $D \sim 3,8$ ; SANS,  $D \sim 3,7$ ) formalaşdırır.
2. Müəyyən edilmişdir ki, YSPE+5% nano-SiO<sub>2</sub> kompozitinin optimal polimer-doldurucu fazalararası effektiv səthi qamma şüalanmanın matrisaya təsirini azaldaraq radiasiya tikilmələrinin stimullaşmasına və destruksiyanın ləngiməsinə səbəb olur ki, bu da kompozitin kristallıq dərəcəsinin, radiasiya və termik davamlılığının ( $\sim 20$  °C), artması ilə nəticələnir. YSPE+nano-ZrO<sub>2</sub> kompozitlərində isə polimer-doldurucu sərhəddində formalaşan aşağı sıxlıqlı fazalararası zona və nanohissəciklərin qeyri-aktiv səthi matrisada gedən kristallaşma və radiasiya tikilmələri proseslərini ləngidərək relaksasiya müddətinin azalmasına səbəb olur.
3. Aşkar edilmişdir ki, ionlaşdırıcı  $\gamma$  – radiasiya hər iki metal-oksüdolduruculu nanokompozitin ərimə və kristallaşma kinetikasına təsir edir, onların ərimə, kristallaşma temperaturunun və lamelyar qalınlığının şüalanma dozasının artması ilə azalmasına, matrisanın isə termiki-destruksiyaının sürətlənməsinə səbəb olur.
4. Müəyyən edilmişdir ki, YSPE/ZrO<sub>2</sub> və YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin TSD spektrlərində müşahidə olunan aşağı temperaturlu (20-80°C) maksimumlar səthi tələlərdə stabilləşmiş, yuxarı temperaturlu (100-130°C) maksimumlar isə matrisanın kristal-amorf və polimer-nanohissəcik fazalararası sərhəddində stabilləşmiş, qamma şüalanma və polyarlaşma zamanı yaranan həcmi yüklərin relaksasiyası nəticəsində baş verir.

5. İlkın və (300 kQr dozaya qədər) şüalanmış nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğu və itkilərinin temperatur-tezlik asılılığından təsbit edilmişdir ki, nanohissəciklərin və radiasiya tikilmələrinin konsentrasiyası artdıqca matrisanın makromolekul zəncirlərinin mütəhərriqliyi azalır və relaksasiya piklərinin yüksək temperaturlara doğru sürüşməsi baş verir, bu da kompozitin dielektrik relaksasiyası prosesinin zəifləməsinin göstəricisidir.
6. Müəyyən edilmişdir ki, bircins paylanmaya və fazalararası optimal effektiv səthə malik YSPE/5%SiO<sub>2</sub> nanokompozitinın qamma şüalanmadan sonra dielektrik relaksasiyası müddətinin ( $\tau$ ) artmasının ( $\tau=1600$  msan) səbəbi, nanokompozitdə 100 - 300 kQr doza intervalında tikilmə prosesinin güclənməsi və polimer-doldurucu qarşılıqlı təsirinin artmasının nəticəsidir.
7. YSPE/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlərinin İQ - Furiya spektrlərində müşahidə olunan Si-O-Si (1083sm<sup>-1</sup>), Si-O-C (1069, 1086 sm<sup>-1</sup>) və Si-O, Si-C (803 sm<sup>-1</sup>) əlaqələri onun YSPE/ZrO<sub>2</sub> ilə müqayisədə daha effektiv radiasiya modifikasiyası qabiliyyətinə malik olduğunun göstəricisidir.

## **DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ ÜZRƏ ÇAP OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI**

1. A.M. Maharramov, M.M. Kuliyeu, R.S. Ismayilova, A.A. Nabiyev, The Spectrum of Thermally Stimulated Current of  $\gamma$ - Irradiated in Polyethylene Nanocomposites // VII Eurasian Conference “Nuclear Science and its Application” 21-24 October, – 2014, Baku, Azerbaijan, – p.105-106.
2. M.M. Кулиев, P.C. Исмаилова, A.A.Набиев, A.A. Имамалиева, Диэлектрические Свойства Композиционного Материала: Нано частицы Диоксида Кремния в Матрице Сверх Высокомолекулярного Полиэтилена // Республиканская научная конференция на тему «Химия макромолекул, органический синтез и композитные материалы» посвященное 50-летию Института полимерных материалов НАНА, 20 – 21 октябрь – 2016, Сумгаит, Азербайджан – с. 97-98.
3. Nabiyev A.A., Islamov A.Kh., Maharramov A.M., Nuriyev M.A., Ismayilova R.S., Doroshkevic A.S., Pawlukojs A., Linnik D.S, Kuklin A.I. A Study of Thermally Stimulated Depolarization Current of  $\gamma$ - Irradiated in the HDPE+%ZrO<sub>2</sub> Polymer Nanocomposites // Международная научная конференция студентов и молодых ученых, 17–20 октября – 2017 г., г. Донецк, Материалы конференции, Том 2, – с.327-329.
4. Nabiyev A.A., Islamov A.Kh., Maharramov A.M., Ismayilova R.S., Doroshkevic A.S., Olejniczak A., Pawlukojs A., Kuklin A.I., Structural Studies of HDPE+%ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites by Small-Angle Neutron Scattering // International Conference «Condensed Matter Research at the IBR-2» 9-12 October, – 2017, Dubna, Russia, – p.124-125.
5. Nabiyev A.A., Islamov A.Kh., Maharramov A.M., Ismayilova R.S., Doroshkevic A.S., Olejniczak A., Pawlukojs A., Rulev M.I., Kuklin A.I. Influence of gamma-ray irradiation on structural and dielectric properties of high-density polyethylene zirconium dioxide nanocomposites // 3rd International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft

- Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", Dubna, 28 - 30 June, – 2017, – p.51-52.
6. Asif Nabiyeu, Akhmed Islamov, Arif Maharramov, Andrzej Pawlukoic, Dmitry Linnik, Musa Nuriyeu, Aysel Imamalieva, Tatyana Zelenyak, Alexander Doroshkevich, Alexander Kuklin // Effect of  $\gamma$ -Irradiation on the Structural and Thermal Properties of  $ZrO_2$  Nanoparticles Reinforced High-Density Polyethylene, The 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July, – 2018, Constanta, Romania, – p. 65-66.
  7. A.A. Nabiyeu, A.Kh. İslamov, D.S. Linnik, A.S. Doroshkevich, A. I. Kuklin, Investigation of the Structure and Morphology of HDPE+ $ZrO_2$  Polymer Nanocomposites by SANS and SAXS Methods // The Conference on Neutron Scattering in Condensed Matter NSCM-2018, 17- 21 September, – 2018, St. Petersburg, Peterhof, Russia, – p.163.
  8. Asif Nabiyeu, Arif Maharramov, Andrzej Pawlukoic, Maria Balasoiu, Madalin Bunoiu, Dmitry Linnik, Musa Nuriyeu, Rafiga İsmayılova, Aysel Imamalieva, Aysel Nabiyeva, Andrzej Olejniczak, Olexander Ivankov, Alexander Kuklin, Studies on the structural – morphological properties of HDPE+% $SiO_2$  nanocomposites // 19th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 16-19 July, – 2019, Constanta, Romania, – p. 57.
  9. A.A. Nabiyeu, A.M. Maharramov, A.A. Shukurova, M.A. Nuriyeu, Influence of Nanoparticle Weight Fraction on Morphology and Thermal Properties of HDPE/ $SiO_2$  Composite Films // Second International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences Dedicated to the 75th anniversary of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan, 03 - 06 March, – 2020. – p. 274.
  10. A.A. Nabiyeu, A. Pawlukoic, A.Kh. Islamov, D.V. Soloviov, O.I. Ivankov, O.Yu. Ivanshina and A.I. Kuklin, Fractal Aggregates Structure of HDPE/ $SiO_2$  Polymer Nanocomposite Films // International Conference "Condensed Matter

- Research at the IBR-2", 12-16 October, – 2020, Dubna, Moscow region, Russia, – p. 133-134.
11. Nabiyev A.A., Islamov A.Kh., Olejniczak A., Ivankov O., Bălăsoiu M., Zhigunov A., Shukurova A.A., Kuklin A.I., Interfacial effects in polymer-nanoparticle composite films by small-angle scattering methods // 74th International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", 19-23 April, – 2021, Timisoara, Romania, – p.130-131.
  12. М. М. Кулиев, А. М. Маггерамов, Р. С. Исмаилова, А. А. Набиев, Нанокompозитные короноэлектреты на основе полиэтилена высокой плотности и диоксида кремния // Перспективные Материалы, – 2015, № 9, – с. 17-22.
  13. М. М. Guliyev, R. S. Ismayilova, A. A. Shukurova, A. A. Nabiyev, G.A. Akhundova, Influence of  $\gamma$ -Irradiation on Properties of Composite Structure UHMWPE+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> // Journal of Radiation Research, – 2016, vol.3, №1, – p.14-23.
  14. A.A. Nabiyev, A.Kh. Islamov, A.M. Maharramov, R.S.Ismayilova, M.N. Mirzayev, A.S. Doroshkevic, V.A. Turchenko, M.I. Rulev, A.I. Kuklin, A Study of Structural and Thermal Properties of HDPE+ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites by X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis (DTA) // Conference Proceedings Modern Trends In Physics, – 2017, – p. 43-45.
  15. A.A. Nabiyev, A.Kh. Islamov, A.M. Maharramov, M.A. Nuriyev, R.S. Ismayilova, A.S. Doroshkevic, A. Pawlukojs, V.A. Turchenko, M.İ. Rulev, V. Almasan, A.I. Kuklin, Structural Studies of dielectric HDPE+ZrO<sub>2</sub> polymer nanocomposites: filler concentration dependences // Journal of Physics: Conf. Series, – 2018, 994 012011.
  16. A.A. Nabiyev, A.M. Maharramov, M.A. Nuriyev, Charge State and Relaxation Processes of Polyethylene/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites Modified by  $\gamma$ -Radiation // Transactions of Azerbaijan National Academy of Sciences, Physics and Astronomy, –2019, №2, – p. 23-30.

17. A.M. Maharramov, R.S. Ismayilova, M.A. Nuriyev, A.A. Nabiyeu, Dielectric properties of nanocomposites based on ultra-high molecular weight polyethylene and  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> // Пластические массы, № 1-2 (2019), – p. 6-8.
18. A.A. Nabiyeu, D.S. Linnik, Y.E. Gorshkova, A.M. Maharramov, M. Balasoiu, A. Olejniczak, A.I. Ivankov, YU.S. Kovalev, A.I. Kuklin, Influence of Gamma Irradiation on The Morphological Properties of HDPE+%ZrO<sub>2</sub> Polymer Nanocomposites // Romanian Journal of Physics, – 2019, Volume 64, Number 5-6, 603, – p. 1-8.
19. A.A. Nabiyeu, Influence of Gamma Radiation on Electrophysical Properties of Nanocomposites Obtained on the Basis of High-Density Polyethylene and Nano-Size SiO<sub>2</sub> // Journal of Radiation Researches, vol. 6, №2, – 2019, – p. 97-104.
20. A.A. Nabiyeu, Influence of nanoparticle weight fraction on morphology and thermal properties of HDPE/SiO<sub>2</sub> composite films // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials, – 2020, 4 (1), – p. 38-49.
21. A.A. Nabiyeu, A. Olejniczak, A. Pawlukojs, M. Balasoiu, M. Bunoiu, A.M. Maharramov, M.A. Nuriyev, R.S. Ismayilova, A.K. Azhibekov, A.M. Kabyshev, O.I. Ivankov, T. Vlase, D.S. Linnik, A.A. Shukurova, O.Yu. Ivanshina, V.A. Turchenko, and A.I. Kuklin, Nano-ZrO<sub>2</sub> filled high-density polyethylene composites: structure, thermal properties, and the influence  $\gamma$ -irradiation // Polymer Degradation and Stability, – 2020, Vol. 171, – p. 1-12.

## İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı

1. Nəbiyev, A.A.  $\gamma$ - Radiasiya ilə Modifikasiya Edilmiş YSPE+ZrO<sub>2</sub> Polimer Nanokompozitlərinin Yük Halı və Relaksasiya Prosesləri / A.A. Nəbiyev, A.M. Məhərrəmov, M.A.Nuriyev // AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASININ XƏBƏRLƏRİ, Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya, – 2019, №2, – p. 23-30.
2. Андрианов, А.Ю. Оценка Прироста Радиационно-Защитных Свойств Композитов на Основе Полидисперсных Наполнителей / А.Ю.Андрианов, Е.А. Джур, Ю.А.Крикун // Вопросы Атомной Науки и Техники, Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, – 2007, (90), – с. 220–225.
3. Гордиенко, В.П. Влияние Наноразмерного Диоксида Титана и УФ-Облучения на Структуру и Свойства Линейного Полиэтилена / В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, Г.Н.Ковалева // Украинский химический журнал, – 2013. Т. 79, № 8, – с.117-122.
4. Ефимова, А.И. Инфракрасная спектроскопия наноструктурированных полупроводников и диэлектриков / А.И.Ефимова, – Москва: Физический факультет МГУ, – 2014, – с. 17-23.
5. Кудряшов, М.А. Диэлектрические свойства нанокомпозитов Ag/ПАН / М.А.Кудряшов, А.И.Машин, А.А.Логунов [и др.] // Журнал технической физики, – 2014, том 84, вып. 7, – с. 67-71.
6. Кулиев, М.М. Нанокомпозитные короноэлектреты на основе полиэтилена высокой плотности и диоксида кремния / М.М.Кулиев, А.М.Магеррамов, Р.С. Исмаилова [и др.] // Перспективные Материалы, – 2015, № 9, с. 17–22.
7. Кулиев, М.М. Температурно-частотная дисперсия диэлектрических характеристик композитов на основе полиэтилена с включениями TlInS<sub>2</sub> / М.М.Кулиев, О.А.Самедов, Р.С. Исмаилова // Электронная обработка материалов, – 2013, 49(2), – с. 1–7.
8. Гужова, А. А. Влияние гамма-облучения на электретные свойства полиэтилена / А.А. Гужова, М. Ф. Галиханов // Электронная обработка материалов, – 2017, 53(3), – с. 6–11.

9. Кулиев, М.М., Исмаилова, Р.С., Набиев, А.А., Имамалиева, А.А., Диэлектрические Свойства Композиционного Материала: Нано частицы Диоксида Кремния в Матрице Сверх Высокомолекулярного Полиэтилена // Республиканская научная конференция на тему «Химия макромолекул, органический синтез и композитные материалы» посвященное 50-летию Института полимерных материалов НАНА, – Сумгаит, Азербайджан, – 20 – 21 октябрь, – 2016, – с. 97-98.
10. Магеррамов, А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных и пьезоэлектрических свойств полимерных композитов // –Баку: Изд. “ЭЛИМ”, – 2001, –327 с.
11. Набиев, А.А., Магеррамов, А.М., Нуриев, М.А., Гусейнова, С.А., Рамазанов, Ш.Д., Особенности Диэлектрических Потерь  $\gamma$ -Облученных Нанокompозитов Полиэтилен-SiO<sub>2</sub> // Актуальные Проблемы Химии Высоких Энергий, – Москва, – 20-22 октября, – 2015 г. – с. 259-261.
12. Abdalsalam, A. H. Investigation of gamma ray attenuation features of bismuth oxide nano powder reinforced high-density polyethylene matrix composites / Alyaa H. Abdalsalam, Erdem Şakar, Kawa M. Kaky [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, – 2020, (168), 108537.
13. Abdel Moeza, A. Effect of gamma radiation on low-density polyethylene (LDPE) films: optical, dielectric and FTIR studies / A.Abdel Moeza, S.S.Aly, Y.H.Elshaer // Spectrochimica Acta Part A, – 2012, (93), – p. 203–207.
14. Abuali Galehdari, N. Effect of neutron radiation on the mechanical and thermophysical properties of nano engineered polymer composites / N. Abuali Galehdari, A.D.Kelkar // Journal of Materials Research, – 2017, 32 (02), – p. 426–434.
15. Affatato, S. The use of Raman spectroscopy in the analysis of UHMWPE uni-condylar bearing systems after run on a force and displacement control knee simulators / S.Affatato, E.Modena, S.Carmignato [et al.] // Wear, – 2013, (297), – p. 781–790.
16. Alghamdi, M.N. Effect of Filler Particle Size on the Recyclability of Fly Ash Filled HDPE Composites / M.N. Alghamdi, // Polymers, – 2021, (13), 2836.

17. Al-Hamadani, Najiba Abdullah Dielectric Properties of ZrO<sub>2</sub>/PMMA Nanocomposites / Najiba Abdullah Al-Hamadani, Noor Dhaief Al-Shwak // IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP), – 2015, 7 (1), – p. 55-58.
18. B. Singh, N. Sharma, Mechanistic implications of plastic degradation / B.Singh, N. Sharma // Polymer Degradation and Stability, –2008, (93), – p. 561-584.
19. Bailey, E.J. Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: A review. / E.J. Bailey, K.I. Winey // Progress in Polymer Science, – 2020, (105), 101242.
20. Beesetty, P. Mechanical behavior of additively manufactured nanoclay/HDPE nanocomposites / P. Beesetty, A. Kale, B. Patil [et al.] // Composite Structures, – 2020, (247), 112442.
21. Behera, K. Graphene Nanoplatelet-Reinforced Poly (vinylidene fluoride)/High Density Polyethylene Blend-Based Nanocomposites with Enhanced Thermal and Electrical Properties / K. Behera, M. Yadav, F.C. Chiu [et al.] // Nanomaterials, – 2019, (9), 361.
22. Bozeyya, A. Thermal and Structural Properties of High-Density Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposites: A Comparison Study / A. Bozeyya, Y. Makableh, R. Abu-Zurayk [et al.] // Chemosensors, – 2021, (9), 136.
23. Carmen, A. HDPE/HA composites obtained in solution: Effect of the gamma radiation / A.Carmen, K.Arquimedes, P.Rosestela [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, – 2006, (247), – p. 331–341.
24. Carpentieri, I. Post-irradiation oxidation of different polyethylenes / I. Carpentieri, V.Brunella, P.Bracco [et al.] // Polymer Degradation and Stability, – 2011, (96), – p. 624–629.
25. Cerrato, G. Surface characterization of monoclinic ZrO<sub>2</sub>: I. Morphology, FTIR spectral features, and computer modelling / G. Cerrato, S. Bordiga, S. Barbera [et al.] // Applied Surface Science, – 1997, (115), – p. 53-65.
26. Cherny, A.Yu. Scattering from surface fractals in terms of composing mass fractals, Journal of Applied Crystallography, – 2017, 50 (3), – p. 919 – 931.

27. Cherny, A.Yu. The structure of deterministic mass and surface fractals: theory and methods of analyzing small-angle scattering data / A.Yu.Cherny, E.M.Anitas, V.A.Osipov [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019, (21) – p. 12748–12762.
28. Chiu, F.-C.; Yen, H.-Z.; Lee, C.-E. Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers / F.-C.Chiu, H.-Z.Yen, C.-E.Lee, [et al.] // *Polymer Testing*, – 2010, (29), – p. 397–406.
29. Ciprari, D. Characterization of Polymer Nanocomposite Interphase and Its Impact on Mechanical Properties / D.Ciprari, K.Jacob, R.Tannenbaum // *Macromolecules*, – 2006, (39), – p. 6565-6573.
30. Crawford, M.K. Chain Conformation in Polymer Nanocomposites with Uniformly Dispersed Nanoparticles / M.K.Crawford, R.J.Smalley, G.Cohen [et al.] // *Physical Review Letters*, – 2013, (196001), – p. 1–5.
31. Dang, Z.M. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage / Z.M.Dang, J.K.Yuan, S.H.Yao [et al.] // *Adv. Mater.*, – 2013, (25), – p. 6334–6365.
32. Dang, Zhi-Min Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites / Zhi-Min Dang, Jin-Kai Yuan, Jun-Wei Zha [et al.] // *Progress in Materials Science*, –2012, (57), – p. 660–723.
33. Darshan, T.G. Poly(butylene succinate)/high density polyethylene blend-based nanocomposites with enhanced physical properties–Selectively localized carbon nanotube in pseudo-double percolated structure / T.G.Darshan, S.Veluri, B.Kartik [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*, – 2019, (163), – p. 185–194.
34. Donato, K.Z. Tuning the interphase adhesion in high-density polyethylene-silica nanocomposites with ionic liquids / K.Z.Donato, R.K.Donato, A.Zhigunov [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2018, (136), 47366.
35. Eltohamy, R. Elsharkawy Effect of Gamma Irradiation on the Structural and Properties of High: Density Polyethylene (HDPE) / R. Elsharkawy Eltohamy, M. Hegazi Elham, A.A. Abd El-megeed // *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, – 2015, 1(3), – p. 384-387.

36. Fei, P. Thermal properties and crystallization behavior of bamboo fiber/high-density polyethylene composites: Nano-TiO<sub>2</sub> effects / P.Fei, B.Fei, Y.Yu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Sciences*, – 2014, (131), 39846, – p. 1–10.
37. Feigin, L.A. *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering* / L.A.Feigin, D.I. Svergun – New York: Plenum press, – 1987. – 335 p.
38. Feihua, Liu Poly(methyl methacrylate)/boron nitride nanocomposites with enhanced energy density as high temperature dielectrics / Liu Feihua, Li Qi, Li Zeyu // *Composites Science and Technology*, – 2017, (142), – p. 139–144.
39. Felix, Jorlandio F. Effect of gamma radiation on the electrical properties of Polyaniline/silicon carbide heterojunctions / Jorlandio F. Felix, Diego L. da Cunha, Mohsin Aziz [et al.] // *Radiation Measurements*, – 2014, (71), – p. 402-406.
40. Fouad, H. Thermo-mechanical, Wear and Fracture Behavior of High-density Polyethylene/Hydroxyapatite Nano Composite for Biomedical Applications: Effect of Accelerated Ageing / H.Fouad, R.Elleithy, O.Y.Alothman // *J. Mater. Sci. Technol.*, – 2013, (29), – p. 573–581.
41. Franke, D. ATSAS 2.8: A comprehensive data analysis suite for small-angle scattering from macro-molecular solutions / D.Franke, M.V.Petoukhov, P.V.Konarev [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*, – 2017, (50), – p. 1212–1225.
42. Fu, S. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review / S. Fu, Z. Sun, P. Huang [et al.] // *Nano Materials Science*, – 2019, (1), – p. 2–30.
43. Fu, S.Y. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites / S.Y.Fu, X.Q.Feng, B. Lauke [et al.] // *Composites Part B: Engineering*, – 2008, (39), – p. 933–961.
44. Gall, M. The laser-Raman spectrum of polyethylene: The assignment of the spectrum to fundamental modes of vibration / M.Gall, P.Hendra, O.Peacock [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, – 1972, 28 A, – p. 1485–1496.
45. Gao, X. Nanoparticle Enlarged Interfacial Effect on Phase Transition of 1 Octadecanol/Silica Composites / X. Gao, B. Xie, Y. Su [et al.] // *J. Phys. Chem. B*, – 2015, (119), – p. 2074–2080.

46. Genix, A.N. Modeling of intermediate structures and chain conformation in silica-latex nanocomposites observed by SANS during annealing / A.N.Genix, M.Tatou, A.Imaz [et al.] // *Macromolecules*, – 2012, (45), – p. 1663–1675.
47. Ghafoor, B. Influence of  $\gamma$ -ray modified MWCNTs on the structural and thermal properties of high-density polyethylene / B.Ghafoor, M.S.Mehmood, U.Shahid [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*, – 2016, (125), – p. 145–150.
48. Gouda, O.E. Measurements of dielectric properties of High Density Polyethylene-Nano-Composites. / O.E.Gouda, A.S.Haiba // *Measurement*, – 2019, (134), – p. 624–633.
49. Grabowski, C.A. Dielectric Breakdown in Silica–Amorphous Polymer Nanocomposite Films: The Role of the Polymer Matrix / C.A.Grabowski, S.P.Fillery, N.M.Westing [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, – 2013, (5), – p. 5486–5492.
50. Grigoriadou, I. HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced mechanical and UV stability properties / I.Grigoriadou, K.Paraskevopoulos, M.Karavasili [et al.] // *Composites Part B: Engineering*, – 2013, (55), – p. 407–420.
51. Guillet, A. Fabrication and characterization of multi-filament copper matrix–polyethylene fibres composite wire / A.Guillet, E.Dargent, L.Delbreilh [et al.] // *Composites Science and Technology*, – 2009, (69), – p. 1218–1224.
52. Guinier, A. “X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies”; W. H. Freeman and Company: San Francisco, CA, USA, – 1963, – p. 300–304.
53. Guliyev, M.M. Influence of  $\gamma$ -Irradiation on Properties of Composite Structure UHMWPE+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> / M. M. Guliyev, R. S. Ismayilova, A. A. Shukurova [et al.] // *Journal of Radiation Research*, – 2016, vol.3, №1, – p. 14-23.
54. Guliyev, M.M. The gamma-radiation effect on the spectrum of thermally stimulated current in polyethylene of high density / M.M.Guliyev, R.S.Ismayilova // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, – 2010, Vol. 46, №5, – p. 447 – 451.
55. Gulmine, J.V. Polyethylene characterization by FTIR / J.V.Gulmine, P.R.Janissek, H.M.Heise [et al.] // *Polymer Testing*, – 2002, (21), – p. 557–563.

56. Hassanzadeh-Aghdam, M.K. Effect of nanoparticle aggregation on the creep behavior of polymer nanocomposites / M.K.Hassanzadeh-Aghdam, R.Ansari, M.J.Mahmoodi [et al.] // *Composite Science and Technology*, – 2018, (162), – p. 93-100.
57. Hoffman, John D. Analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: Dielectric and mechanical properties / J.D. Hoffman, G.Williams, E.Passaglia // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, – 1966, Volume14, – p. 173–235.
58. Horodecka, S. Meltable copolymeric elastomers based on polydimethylsiloxane with multiplets of pendant liquid-crystalline groups as physical crosslinker: A self-healing structural material with a potential for smart applications / S.Horodecka, A.Strachota, B.Mossety-Leszczak [et al.] // *European Polymer Journal*, – 2020, (137), 109962.
59. Hsissou, R. Polymer composite materials: A comprehensive review / R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri // *Composite Structures*, – 2021, (262), 113640.
60. Huang, J. Synthesis and Properties of Polyimide Silica Nanocomposite Film with High Transparent and Radiation Resistance / J.Huang, G.Zhang, B.Dong [et al.] // *Nanomaterials*, – 2021, (11), 562.
61. Hussain, F. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto [et al.] // *Journal Composite Materials*, – 2006, (40), – p. 1511–1575.
62. Ilona Pleșa Properties of Polymer Composites Used in High-Voltage Applications / Ilona Pleșa, Petru V. Notingher, Sandra Schlögl [et al.] // *Polymers*, – 2016, (8), – p. 1–63.
63. Ilona Plesa, Traian Zaharescu, Effects of Gamma Irradiation on Resistivity and Absorption Currents in Nanocomposites Based on Thermoplastic Polymers // *The 8th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering, Bucharest, Romania*, – 23-25 May, – 2013, – p. 1-6.
64. Inci, Bora Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: Pushing the limits toward longer run lengths / Bora Inci, Kenneth B. Wagener // *J. Am. Chem. Soc.*, – 2011, (133), – p. 11872–11875.

65. Jafarzadeh, Y. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on structure and properties of high density polyethylene membranes prepared by thermally induced phase separation method / Y. Jafarzadeh, R. Yegani, S.B. Tantekin-Ersolmaz // *Polym. Adv. Technol.*, – 2015, (26), – p. 392–398.
66. Jancar, J. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites / J. Jancar, J. Douglas, F. Starr [et al.] // *Polymer*, – 2010, (51), – p. 3321–3343.
67. Jongsomjit, B. Effect of nanoscale SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene / B.Jongsomjit, J.Panpranot, P.Praserttham // *Materials Letters*, – 2007, (61), – p. 1376–1379.
68. Jumeau, Richard Identification of LDPE Grades Focusing on Specific CH<sub>2</sub> Raman Vibration Modes / Richard Jumeau, Patrice Bourson, Michel Ferriol [et al.] // *International Journal of Spectroscopy*, – 2013, – p. 1–6.
69. K. Makuuchi, S. Cheng, *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*; John Wiley and Sons, Inc., – Hoboken, NJ, USA, – 2011, ISBN 9780470587690.
70. Kaczmarek, H. Piezoelectric Films Based on Polyethylene Modified by Aluminosilicate Filler / H. Kaczmarek, B. Królikowski, M. Chylińska [et al.] // *Polymers*, – 2019, (11), 1345.
71. Kanagaraj, S. Mechanical properties of high-density polyethylene/carbon nanotube composites / S. Kanagaraj, F.R. Varanda, T.V. Zhil'tsova [et al.] // *Composite Science and Technology*, – 2007, (67), – p. 3071–3077.
72. Kango, S. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites–A review / S.Kango, S.Kalia, A.Celli [et al.] // *Prog. Polym. Sci.*, – 2013, (38), – p. 1232–1261.
73. Keith Nelson, J. Overview of Nanodielectrics: Insulating Materials of the Future // *Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, Toronto, ON, Canada, – 11-14 June, – 2006, – p. 229–235.

74. Khonakdar, H.A. Effect of electron irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high density polyethylene / H.A.Khonakdar, S.H.Jafari, U.Wagenknecht [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*, – 2006, (75), – p. 78-86.
75. Kida, T. Deformation mechanism of high-density polyethylene probed by in situ Raman spectroscopy / T.Kida, T.Oku, Y.Hiejima [et al.] // *Polymer*, – 2015, (58), – p. 88-95.
76. Kida, Takumitsu Raman spectroscopic study of high-density polyethylene during tensile deformation / T.Kida, Y.Hiejima, K.Nitta // *International Journal of Experimental Spectroscopic Techniques*, – 2016, 1(1), – p. 1–6.
77. Konarev, P.V. MASSHA - a graphic system for rigid body modelling of macromolecular complexes against solution scattering data / P.V.Konarev, M.V.Petoukhov, D.I.Svergun // *Journal of Applied Crystallography*, – 2001, (34) – p. 527–532.
78. Kontou, E. Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO<sub>2</sub> nanocomposites / E. Kontou, M.Niaounakis // *Polymer*, – 2006, (47), – p. 1267–1280.
79. Kudryashov, M.A. Dielectric dispersion of Ag/PAN nanocomposites / M.A.Kudryashov, A.A.Logunov, L.A.Mochalov // *Journal of Physics: Conference Series*, – 2021, (1967), 012046, – p. 1-7.
80. Kuklin, A.I. Neutronographic investigations of supramolecular structures on upgraded small-angle spectrometer YuMO / A.I.Kuklin, A.V.Rogachev, D.V.Soloviov [et al.] // *IOP Conf. Series: Journal of Physics*, – 2017, (848), 012010.
81. Kuklin, A.I. Scientific Reviews: Two-Detector System for Small-Angle Neutron Scattering Instrument / A.I. Kuklin, A.K.Islamov, V.I. Gordeliy // *Neutron News*, – 2005, (16), – p. 16–18.
82. Lee, D.W. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications / D.W.Lee, B.R.Yoo // *Journal Industrial Engineering Chemistry*, – 2016, (38), – p. 1–12.
83. Li, D. Crystallographic texture evolution in high-density polyethylene during uniaxial tension / D.Li, H.Garmestani, S.R. Kalidindi [et al.] // *Polymer*, – 2001, (42), – p. 4903–4913.
84. Liu, Jing Thermal Conductivity of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Crystal: Defect Effect Uncovered by 0 K Limit Phonon Diffusion / Jing Liu, Zaoli Xu, Zhe Cheng [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*, – 2015, (7), – p. 27279–27288.

85. Londono, Martha Elena Dielectric properties of poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing/thawing technique / Martha Elena Londono, Juan Manuel Jaramillo, Roser Sabater // Revista EIA, – 2012, (18), – p. 105–114.
86. Luo, H. Interface design for high energy density polymer nanocomposites / H. Luo, X.Zhou, C. Ellingford [et al.] // Chemical Society Reviews, – 2019, (48), – p. 4424–4465.
87. Maczka, M. Spectroscopic studies of dynamically compacted monoclinic ZrO<sub>2</sub>, / M. Maczka, E.T.G.Lutz, H.J.Verbeek [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids, – 1999, (60), – p. 1909–1914.
88. Magerramov, A.M. Electret Properties of  $\gamma$ -Irradiated Composites of Ultra High Molecular Weight Polyethylene/ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> / A.M.Magerramov, R.S.Ismayilova, M.M.Kuliev [et al.] //, Problems of Atomic Science and Technology ISSN 1562-6016. BAHT. – 2018. №5 (117), – p. 50-54.
89. Maghami, S. Characterization of the polymer/particle interphase in composite materials by molecular probing / S. Maghami, M. Shahrooz, A. Mehrabani-Zeinabad [et al.] Polymer, – 2020, (205), 122792.
90. Maharramov, A.M. Dielectric properties of nanocomposites based on ultra-high molecular weight polyethylene and  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> / A.M.Maharramov, R.S.Ismayilova, M.A.Nuriyev [et al.] // Пластические массы, – 2019, № 1-2, – p. 6-8.
91. Maharramov, A.M., Kuliyeu, M.M., Ismayilova, R.S., Nabiyeu, A.A., The Spectrum of Thermally Stimulated Current of  $\gamma$ - Irradiated in Polyethylene Nanocomposites // VII Eurasian Conference “Nuclear Science and its Application”, – Baku, Azerbaijan, – 21-24 October, – 2014, – p.105-106.
92. Mahshad, A. Preparation of High Surface Area ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles / Alaei Mahshad, Rashidi Ali Morad, Bakhtiari Iida // Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, – 2014, 33 (2), – p. 47-53.
93. Mallakpour, S. Polymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Production and applications / S. Mallakpour, M. Naghdi // Progress in Materials Science, – 2018, (97), – p. 409–447.

94. Manas, D. The Effect of Irradiation on Mechanical and Thermal Properties of Selected Types of Polymers / D.Manas, M.Ovsik, A.Mizera [et al.] // *Polymers*, – 2018, (10), 158, – p. 1-22.
95. Migler, Kalman B. Trans -Rich Structures in Early Stage Crystallization of Polyethylene / Kalman B. Migler, Anthony P. Kotula, Angela R. Hight Walker // *Macromolecules*, – 2015, (48), – p. 4555–4561.
96. Moez, A.A. Effect of gamma radiation on low density polyethylene (LDPE) films : Optical, dielectric and FTIR studies / A.A.Moez, S.S.Aly, Y.H.Elshaer // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, – 2012, (93), – p. 203–207.
97. Moreno-Bayona, D.A. Simultaneous bioconversion of lignocellulosic residues and oxodegradable polyethylene by *Pleurotus ostreatus* for biochar production, enriched with phosphate solubilizing bacteria for agricultural use / D.A.Moreno-Bayona, L.D.Go´mez-Me´ndez, A.Blanco-Vargas [et al.] // *PLoS ONE*, –2019, 14(5), e0217100, – p. 1–25.
98. Murray, K.A. The effects of high energy electron beam irradiation on the thermal and structural properties of low density polyethylene / K.A.Murray, J.E.Kennedy, B.McEvoy [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*, – 2012, (81), – p. 962-966.
99. Nabiyeu, A. Influence of Gamma Irradiation on The Morphological Properties of HDPE+%ZrO<sub>2</sub> Polymer Nanocomposites / A.Nabiyeu, D.S.Linnik, Y.E.Gorshkova [et al.] // *Romanian Journal of Physics*, – 2019, (64), 603.
100. Nabiyeu, A., Islamov, A. Arif Maharramov, Andrzej Pawlukoju, Dmitry Linnik, Musa Nuriyeu, Aysel Imamalieva, Tatyana Zelenyak, Alexander Doroshkevich, Alexander Kuklin, Effect of  $\gamma$ -Irradiation on the Structural and Thermal Properties of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles Reinforced High-Density Polyethylene, // *The 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science*, – Constanta, Romania, – 10-13 July, – 2018, – p. 65-66.
101. Nabiyeu, A., Maharramov, A., Pawlukoju, A., Balasoiu, M., Madalin, B., Linnik, D., Nuriyeu, M., İsmayılova, R., Imamalieva, A., Nabiyeu, A., Olejniczak, A., Ivankov, O., Kuklin, A., Studies on the structural – morphological properties of HDPE+%SiO<sub>2</sub>

- nanocomposites // 19th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, – Constanta, Romania, – 16-19 July, – 2019, – p. 57.
102. Abdel Wahab, E.A. Kh. S. Shaaban, Reda Elsaman, El Sayed Youse, Radiation shielding and physical properties of lead borate glass-doped  $ZrO_2$  nanoparticles / E.A. Abdel Wahab, Kh.S. Shaaban, Reda Elsaman, El Sayed Youse // Applied Physics A, – 2019, 125(869), – p.1-15.
103. Nabiyeu, A.A. Influence of Gamma Radiation on Electrophysical Properties of Nanocomposites Obtained on the Basis of High-Density Polyethylene and Nano-Size  $SiO_2$  // Journal of Radiation Researches, – 2019, vol. 6, №2, – p. 97–104.
104. Nabiyeu, A.A. Influence of nanoparticle weight fraction on morphology and thermal properties of HDPE/ $SiO_2$  composite films // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials, – 2020, 4(1), – p. 38-49.
105. Nabiyeu, A.A. Nano- $ZrO_2$  filled high-density polyethylene composites: structure, thermal properties, and the influence  $\gamma$ -irradiation / A.A.Nabiyeu, A.Olejniczak, A. Pawlukojc [et al.] // Polymer Degradation and Stability, – 2020, (171), 109042.
106. Nabiyeu, A.A. Structural Studies of dielectric HDPE+% $ZrO_2$  polymer nanocomposites: filler concentration dependences / A.A.Nabiyeu, A.Kh.Islamov, A.M.Maharramov [et al.] // IOP Conf. Series: Journal of Physics – 2018, (994) 012011 – p. 1-10.
107. Nabiyeu, A.A., Islamov, A.Kh., Linnik, D.S., Doroshkevich, A.S., Kuklin, A.I., Investigation of the Structure and Morphology of HDPE+ $ZrO_2$  Polymer Nanocomposites by SANS and SAXS Methods // The Conference on Neutron Scattering in Condensed Matter NSCM-2018, – St. Petersburg, Peterhof, Russia, – 17- 21 September, – 2018, – p.163.
108. Nabiyeu, A.A., Islamov, A.Kh., Maharramov A.M., Ismayilova R.S., Doroshkevich A.S., Olejniczak A., Pawlukojc A., Rulev M.I., Kuklin A.I. Influence of gamma-ray irradiation on structural and dielectric properties of high-density polyethylene zirconium dioxide nanocomposites // 3rd International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", – Dubna, Russia, – 28–30 June – 2017, – p. 51-52.

109. Nabiyeu, A.A., Islamov, A.Kh., Maharramov, A.M., Ismayilova, R.S., Mirzayev, M.N., Doroshkevic, A.S., Turchenko, V.A., Rulev, M.I., Kuklin, A.I. A Study of Structural and Thermal Properties of HDPE+ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites by X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Thermal Analysis (DTA) // Conference Proceedings Modern Trends In Physics, – Baku, Azerbaijan, 20 – 22 April, – 2017, – p. 43–45.
110. Nabiyeu, A.A., Islamov, A.Kh., Maharramov, A.M., Ismayilova, R.S., Doroshkevic, A.S., Olejniczak, A., Pawlukojs, A., Kuklin, A.I., Structural Studies of HDPE+%ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites by Small-Angle Neutron Scattering // International Conference «Condensed Matter Research at the IBR-2», – Dubna, Russia, – 9-12 October, – 2017, – p. 124-125.
111. Nabiyeu, A.A., Islamov, A.Kh., Maharramov, A.M., Nuriyev, M.A., Ismayilova R.S., Doroshkevic, A.S., Pawlukojs, A., Linnik, D.S, Kuklin, A.I. A Study of Thermally Stimulated Depolarization Current of  $\gamma$ - Irradiated in the HDPE+%ZrO<sub>2</sub> Polymer Nanocomposites // Международная научная конференция студентов и молодых ученых, – Донецк, – 17–20 октября, – 2017 г., Материалы конференции, Том 2, – с. 327-329.
112. Nabiyeu, A.A., Islamov, A.Kh., Olejniczak, A., Ivankov, O., Bălăsoiu, M., Zhigunov, A., Shukurova, A.A., Kuklin, A.I., Interfacial effects in polymer-nanoparticle composite films by small-angle scattering methods // 74th International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", – Timisoara, Romania, – 19-23 April, – 2021, – p. 130-131.
113. Nabiyeu, A.A., Maharramov, A.M., Baulin, A.A., Frequency Dispersion of Dielectric Losses in The HDPE/ZrO<sub>2</sub> Micro and Nanocomposites // VII Eurasian Conference “Nuclear Science and Its Application”, – Baku, Azerbaijan, – 21-24 October, – 2014, – p.121-122.
114. Nabiyeu, A.A., Maharramov, A.M., Shukurova, A.A., Nuriyev, M.A., Influence of Nanoparticle Weight Fraction on Morphology and Thermal Properties of HDPE/SiO<sub>2</sub> Composite Films // Second International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental

and applied sciences Dedicated to the 75th anniversary of Azerbaijan National Academy of Sciences, – Baku, Azerbaijan, – 03 - 06 March, – 2020, – p. 274.

115. Nabiyeu, A.A., Pawlukoic, A., Islamov, A.Kh., Solouioy, D.V., Iuankou, O.I., Iuanshina O.Yu., and Kuklin, A.I., Fractal Aggregates Structure of HDPE/SiO<sub>2</sub> Polymer Nanocomposite Films // International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", – Dubna, Moscow region, Russia, – 12-16 October, – 2020, –p. 133-134.
116. Nguyen, T.V. The Synergistic Effects of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Organic Photostabilizers for Enhanced Weathering Resistance of Acrylic Polyurethane Coating / T.V.Nguyen, T.A.Nguyen, T.H.Nguyen // Journal Composite Science, – 2020, (4), 23.
117. Numan, S. Thermoluminescence and photoluminescence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles / S. Numan, S.S.Habib, Z.H.Khan [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, – 2011, (80), – p. 923–928.
118. Ojeda, T. Degradability of linear polyolefins under natural weathering / T.Ojeda, A. Freitas, K. Birck [et al.] // Polymer Degradation and Stability, – 2011, (96), – p. 703-707.
119. Olejniczak, A. Solid phase extraction of tritiated contaminants from tritium-containing waste oils / A. Olejniczak, J.Fall, K.Olejniczak [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, – 2016, (310), – p.1085-1097.
120. Olesik, P. Structure and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene Composites Reinforced with Glassy Carbon / P. Olesik, M. Godzierz, M. Koziol [et al.] // Materials, – 2021, (14), 4024.
121. Onlayn mövcuddur: [www.ssnano.com](http://www.ssnano.com) (giriş olunub 28.10.2021).
122. Ostanovich, Y.M. Time-of-flight small-angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, – 1988, (15), – p. 91–103.
123. Perchacz, M. Cavitation in high density polyethylene/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites / M. Perchacz, A. Rozanski, H. Kargarzadeh [et al.] // Composite Science and Technology, – 2020, (199), 108323.

124. Petrik, N.G. Interfacial Energy Transfer during Gamma Radiolysis of Water on the Surface of ZrO<sub>2</sub> and Some Other Oxides / N.G.Petrik, A.B.Alexandrov, I.Vall // Journal of Physical Chemistry B, – 2001, (105) – p. 5935-5944.
125. Pissis, Polycarpos Broadband Dielectric Relaxation Spectroscopy in Polymer Nanocomposites / Polycarpos Pissis, Daniel Fragiadakis, Athanasios Kanapitsas [et al.] // Macromolecular Symposia, – 2008, (265), – p. 12–20.
126. Prabha, K. Study the Frequency Dependence of Dielectric Properties of Gamma Irradiated PVA(1-x)PSx Polymer Blends / K.Prabha, H.S.Jayanna, // Open Journal of Polymer Chemistry, – 2015, (5), p. 47-54.
127. Prateek, Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects / Prateek, Vijay Kumar Thakur, and Raju Kumar Gupta // Chemical Reviews, – 2016, (116), – p. 4260–4317.
128. Qingliang, He Magnetic high density polyethylene nanocomposites reinforced with in-situ synthesized Fe@FeO core-shell nanoparticles / He Qingliang, Yuan Tingting, Zhu Jiahua [et al.] // Polymer, – 2012, (53), – p. 3642-3652.
129. Rathod, V.T. Polymer and ceramic nanocomposites for aerospace applications / V.T.Rathod, J.S.Kumar, A.Jain // Applied Nanoscience, – 2017, 7, (8), – p. 519–548.
130. Reyes-Acosta, M. Influence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and thermal treatment on the properties of PMMA/ZrO<sub>2</sub> hybrid coatings / M.Reyes-Acosta, A.Torres, M.A.Dominguez-Crespo [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, – 2015, (643), S150–S158.
131. Ribes- Greus, A. Dielectric relaxations of high and low density irradiated polyethylenes / A. Ribes- Greus, R.D.Calleja // Journal of Applied Polymer Science, – 1989, Vol. 38, – p. 1127–1143.
132. Richardson, M.J. Crystallinity Determination in Polymers and a Quantitative Comparison for Polyethylene // British Polymer Journal, – 1969, 1, – p. 132-137.
133. Riggs, B.C. Polymer nanocomposites for energy storage applications / B.C.Riggs, S.Adireddy, C.H.Rehm [et al.] // Materials Today: Proceedings, – 2015, (2), – p. 3853–3863.

134. Rittigstein, P. Polymer–Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites: Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging / P. Rittigstein, J.M.Torkelson // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, – 2006, (44), – p. 2935–2943.
135. Roth, O. Radiolysis of Water on ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles / O. Roth, B.Dahlgren, J.A.LaVerne // *Journal of Physical Chemistry C*, – 2012, 116 (33), – p. 17619–17624.
136. Rybak, A. Thermally Conductive Shape Memory Polymer Composites Filled with Boron Nitride for Heat Management in Electrical Insulation / A. Rybak, L. Malinowski, A. Adamus-Włodarczyk [et al.] // *Polymers*, – 2021, (13), 2191.
137. Sa´enz de Juano-Arbona, V. Chemical and Thermal Characterization of High and Low-Density Irradiated Polyethylenes / V. Sa´enz de Juano-Arbona, A. Valle´s-Lluch, L. Contat-Rodrigo [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2002, Vol. 86, – p. 1953–1958.
138. Saikia, B.J. Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO<sub>2</sub> based rocks / B.J.Saikia, G.Parthasaraty N.C.Sarmah // *Bull. Mater. Sci.*, – 2008, 31(5), – p. 775–779.
139. Samet, M. Interfacial polarization in composite materials with spherical fillers: characteristic frequencies and scaling laws / M.Samet, G.Boiteux, G.Seytre [et al.] // *Colloid Polymer Science*, – 2014, (292), – p. 1977–1988.
140. Schmidt, P. Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems // *Journal of Applied Crystallography*, – 1991, (24), – p. 414-435.
141. Seino, S. Enhancement of hydrogen evolution yield from water dispersing nanoparticles irradiated with gamma-ray / S.Seino, T.A.Yamamoto, R.Fujimoto [et al.] // *Journal of Nuclear Science and Technology*, – 2012, 38(8), – p. 633-636.
142. Shahrajabian, H. The investigation of alumina nanoparticles effects on the mechanical and thermal properties of HDPE/rPET/MAPE blends / H. Shahrajabian, F. Sadeghian // *Int. Nano Lett.*, – 2019, (9), – p. 213–219.
143. Shanthi, S. Green Synthesis of Zirconium Dioxide (ZrO<sub>2</sub>) Nano Particles Using Acalypha Indica Leaf Extract / S. Shanthi, S.Sri Nisha Tharani // *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, – 2016, 3(4), – p. 23-25.

144. Shimoga, Ganesh High-k Polymer Nanocomposite Materials for Technological Applications / Ganesh Shimoga, Sang-Youn Kim // Applied Sciences, – 2020, 10(12), 4249, – p. 1–18.
145. Shokr, F.S. Radiation induced modifications in the dielectric properties of nylon 6 and polystyrene blends / F.S. Shokr and S.A. Al-Gahtany // Journal of Applied Sciences Research, – 2012, 8(8) – p. 4384-4392.
146. Siddabattuni, Sasidhar Dielectric spectroscopy and stimulated current analyses of polymer-ceramic nanocomposites, Chapter 10, Spectroscopy of Polymer Nanocomposites / Sasidhar Siddabattuni, Thomas P. Schuman, – Elsevier Inc., – 2016, – p. 276–311.
147. Singh, B. Mechanistic implications of plastic degradation / B. Singh, N.Sharma // Polymer Degradation and Stability, – 2008, (93), – p. 561–584.
148. Skelnar, I. Complex effect of graphite nano-platelets on performance of HDPE/PA66 microfibrillar composites / I.Skelnar, Ü.Bal, A.Zhigunov [et al.] // Composites Part B: Engineering, – 2018, (144), – p. 220–228.
149. Skotnicki, K. Molecular hydrogen formation during water radiolysis in the presence of zirconium dioxide / K.Skotnicki, K.Bobrowski // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, – 2015, (304), – p. 473-480.
150. Soloviev, A.G. SAS program for two-detector system: seamless curve from both detectors / A.G.Soloviev, T.M.Solovieva, A.V.Stadnik [et al.] // Communication of JINR, – 2003, – P10-2003-86.
151. Soloviev, A.G. SAS program for two-detector system: seamless curve from both detectors / A.G.Soloviev, T.M. Solovjeva, O.I. Ivankov [et al.] // IOP Conf. Series: Journal of Physics, – 2017, (848) 012020.
152. Stephens, C.P. The effect of dose rate on the crystalline lamellar thickness distribution in gamma-radiation of UHMWPE / C.P.Stephens, R.S. Benson, M.Esther Martinez-Pardo [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, – 2005, (236), – p. 540-545.

153. Yongduk, O. Microwave dielectric properties of zirconia fabricated using Nano Particle Jetting™ / Y. Oha, V. Bharambea, B. Mummareddy [et al.] // Additive Manufacturing, – 2019, (27), – p. 586–594.
154. Strobl, G. Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene / G.Strobl, W.Hagedorn // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, – 1978, Vol. 16, – p. 1181–1193.
155. Suljovrujic Edin, Some aspects of structural electrophysics of irradiated polyethylenes // Polymer, – 2005, 46 (17), – p. 6353–6359.
156. Suljovrujic, E. Post-irradiation effects in polyethylenes irradiated under various atmospheres // Radiation Physics and Chemistry, – 2013, (89), – p. 43–50.
157. Sumiaki, F. Study on hierarchical structure of polyethylene by using USAXS, SAXS and WAXS / F.Sumaki, S.Nishitsuji, M.Takenaka [et al.] // Kobunshi Ronbunshu, – 2009, 66 (12), – p. 612-618.
158. Šupová, M. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A review / M.Šupová, G.S.Martynková, K.Barabaszová // Science of Advanced Materials, – 2011 (3), – p. 1–25.
159. Svergun, D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria // Journal of Applied Crystallography, – 1992, (25), – p. 495–503.
160. Teixeira, J. Introduction to Small Angle Neutron Scattering Applied to Colloidal Science. In Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution; Chen, S.H., Huang, J.S., Tartaglia, P., Eds.; NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences); Springer: Dordrecht, The Netherlands, – 1992, Volume 369, – p. 635–658.
161. Teixeira, J. Small-angle scattering by fractal systems // Journal of Applied Crystallography, – 1988, (21), – p. 781–785.
162. Thabet, A. Thermal Experimental Analysis for Dielectric Characterization of High Density Polyethylene Nanocomposites / A.Thabet, Y.Mobarak // Advances in Electrical and Electronic Engineering, – 2016, (14), – p. 295–303.

163. Tran Doan Huan, Advanced polymeric dielectrics for high energy density applications / T.D. Huan, S. Boggs, G.Teyssedre, [et al.] // Progress in Materials Science, – 2016, (83), – p. 236–269.
164. Tsangaris, G.M. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems / G.M.Tsangaris, G.C.Psarras, N. Kouloumbi // Journal of Materials Science, – 1998, 3, – p. 2027–2037.
165. Tung, L.J. The Effects of Molecular Weight on the Crystallinity of Polyethylene / L.J.Tung, S.Buckser // Journal of Physical Chemistry, – 1958, 62 (12), – p. 1530-1534.
166. Turnhout, van J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets // Polymer Journal, – 1971, Vol. 2, № 2, – p. 173-191.
167. Vu, Thi Thu Nga Maxwell–Wagner Effect in Multi-Layered Dielectrics: Interfacial Charge Measurement and Modelling / Thi Thu Nga Vu, Gilbert Teyssedre, Séverine Le Roy [et al.] // Technologies, – 2017, 5, 27, – p. 1-15.
168. Wang, H. Radiation-induced oxidation of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powder by gamma rays and electron beams: a clear dependence of dose rate / H.Wang, L.Xua, J.Hua [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, – 2015, (115), – p. 88-96.
169. Wang, P. Microstructure and Thermal-protective Property of CPED Coating with ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles Addition on Al-12Si Alloy / P.Wang, Q.Ma, B.Li [et al.] // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed., – 2019, (34), – p. 1187–1192.
170. Wang, Q. The Friction and Wear Properties of Nanometer ZrO<sub>2</sub>-Filled Polyetheretherketone / Q.Wang, Q.Xue, W.Shen [et al.] // Journal of Applied Polymer Science, – 1997, (69), – p. 135–141.
171. Wang, Y. Effect of Nanoparticles on the Morphology, Thermal and Electrical Properties of Low-Density Polyethylene after Thermal Aging / Y.Wang, C.Wang // Nanomaterials, – 2017, (7), 320, – p. 1–13.
172. Wang, Y. Effect of Nanoparticles on the Morphology, Thermal, and Electrical Properties of Low-Density Polyethylene after Thermal Aging / Y. Wang, C. Wang, Z. Zhang [et al.] // Nanomaterials, – 2017, (7), 320.

173. Yao, G. The influence of epitaxial crystallization on the mechanical properties of a high density polyethylene/reduced graphene oxide nanocomposite injection bar / G. Yao, T. Duan, M. An [et al.] // RSC Advances, – 2017, (7), – p. 21918–21925.
174. Zaki, M.F. The alterations in high density polyethylene properties with gamma irradiation The alterations in high density polyethylene properties with gamma irradiation / M.F.Zaki, Y.H.Elshaer, D.H. Taha // Radiation Physics and Chemistry, – 2017, (139), – p. 90–96.
175. Zhang, R. Small-angle x-ray scattering from lipid bilayers is well described by modified Caillé theory but not by paracrystalline theory / R.Zhang, S.Tristram-Nagle, W.Sun [et al.] // Biophysical Journal, – 1996, (70), – p. 349–357.
176. Zhu, Lei Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics // The Journal of Physical Chemistry Letters, – 2014, (5), – p. 3677–3687.
177. Ziaie, F. Effect of crystallinity on electrical properties of electron beam irradiated LDPE and HDPE / F.Ziaie, M.Borhani, G.Mirjalili [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, – 2007, (76), – p. 1684–1687.
178. Zong, R. Thermal Degradation Kinetics of Polyethylene and Silane-Crosslinked Polyethylene / R.Zong, Z.Wang, N.Liu [et al.] // Journal of Applied Polymer Science, – 2005, (98), – p. 1172–1179.
179. Zou, C. Wide temperature polyimide/ZrO<sub>2</sub> nanodielectric capacitor film with excellent electrical performance / C.Zou, D.Kushner, S.Zhang // Applied Physics Letters, – 2011, (98), 082905.
180. Zou, H. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties and Applications / H.Zou, S.Wu, J.Shen // Chemical Reviews, – 2008, (108), – p. 3893–3957.

## İXTİSARLARIN SİYAHISI

|                  |   |  |
|------------------|---|--|
| PE               | – | polietilen   |
| YSPE             | – | yüksək-sıxlıqlı polietilen                         |
| ASPE             | – | aşağı-sıxlıqlı polietilen                          |
| AGM              | – | Atom qüvvət mikroskopu                             |
| SEM              | – | Skanedici elektron mikroskop                       |
| PKM              | – | polimer kompozit materiallar                       |
| SANS             | – | Small-angle neutron scattering                     |
| SAXS             | – | Small-angle X-ray scattering                       |
| RDA              | – | Rentgen difraksiya analizi                         |
| TSDC             | – | termostimullaşdırılmış depolyarizasiya cərəyanları |
| ÜMQ              | – | üstmolekulyar quruluş                              |
| İQS              | – | infraqırmızı spektroskopiya                        |
| DSC              | – | differensial skanedici kalorimetriya               |
| TGA              | – | termogravimetrik analiz                            |
| DTG              | – | differensial termogravimetriya                     |
| ZrO <sub>2</sub> | – | Sirkonium oksid                                    |
| SiO <sub>2</sub> | – | Silisium oksid                                     |