

UOT: 678.017.620.17

POLİVİNİLDENFLÜORİD VƏ DƏMİR NANOHISSƏCİKLƏRİ ƏSASINDA POLİMER MAQNİT NANOKOMPOZİTLƏRİNİN ALINMA TEKNOLOGİYASI VƏ QURULUŞU

SULTANOVA C.R.

Milli Aerokosmik Agentliyi, Ekologiya institutu
cevranrehmetova@mail.ru

Təqdim olunan işdə polivinildenflüorid polimeri və dəmir nanohissəcikləri əsasında yeni nanokompozit materiallar sintez olunmuşdur. Alınmış nanokompozitlərin identifikasiyası və quruluş xassələrinin tədqiqi Rentgen difraktoqramma (XRD), İQ, UB spektroskopiyası və skanedici elektron mikroskopiyası (SEM) üsulu ilə yerinə yetirilmişdir. PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərinin quruluşunun İQ spektroskopiyaya metodu ilə tədqiqi göstərdi ki, Fe nanohissəciklərinin polivinildenflüorid matrisinə daxil edilməsi ilə polimer matrisinin kimyəvi quruluşunda heç bir dəyişiklik baş vermir, yalnız onun kristallik morfolojiyasında müəyyən dəyişikliklər müşahidə olunur. SEM analizi göstərir ki, polimer matrisədə Fe nanohissəciklərin əsas klasterlərinin ölçüləri 45-130 nm tərtibindədir və polimer matrisinin həcmində yerləşməklə bərabər həm də üst molekulyar quruluş formalaşdırıcısı (kristallaşma mərkəzi) rolunu oynayır.

Açar sözlər: polivinildenflüorid, dəmir nanohissəcikləri, nanokompozit strukturlar, polimer nanokompozitlər.

GİRİŞ:

Müasir materialşünaslıq yeni və artıq tədqiq edilmiş materiallara nanoquruluş səviyyəsində yanaşaraq “klassik” strukturun gizli potensialını eləcə də onların tətbiq sahələrini müəyyən edir. Nanomaterialların makroskopik strukturlardan əsas fərqi onların gizli qalan xassələrindən istifadə edərək sensorlar texnikası üçün unikal baza rolunu oynayır və onların tətbiq sahələri texnikada, nanoelektronikada böyük perspektivə malikdir. Onlar perspektiv spintronika qurğuları, intellektual qəbuledicilər və nanosensordlardan tutmuş, yaddaş, məntiq qurğularını və biomühəndisliyi əhatə edə bilər. Son zamanlar iş prinsipi ayrı-ayrı elementləri arasında spin cərəyanının yaranmasına əsaslanmış qurğuların yaradılması istiqamətində əhəmiyyətli işlər görülmüşdür. Belə ki, ilk növbədə otaq temperaturunda işləyən, yəni yüksək Kuri temperaturuna malik materiallara maraq artmışdır. İnformasiya maqnit yazısının həcmnin artırılması tələbi yükdaşıyıcılarda informasiya bitlərinin nanometr səviyyəsinə keçidini zəruri edir ki bu da mütəxəssis-texnoloqları yeni maqnit materialların axtarışına sövq edir. Son illərin tədqiqatı bu sahədə ferro- və ferrimaqnit polimer nanokompozitlərin perspektivli ola biləcəyini düşünməyə əsas verir [1,2]. Müasir tədqiqatların icmalı əsasında qeyd edə bilərik ki, maqnit hissəciklər daxil edilmiş polimer nanokompozitlərin alınma metodlarının işlənilməsi onların nanoelektronika eləcə də tibbi texnologiyada tətbiqini aktual edir.

Təqdim olunan işdə polivinildenflüorid və dəmir nanohissəcikləri əsasında polimer maqnit nanokompozitlərin alınma texnologiyası və quruluşu tədqiq edilmişdir.

Nanokompozitlərin sintezi və tədqiqat metodları.

PVDF+Fe əsaslı nanokompozisiya materialının alınması aşağıdakı qaydada aparılmışdır: polivinildenflüorid tozları üzvi həlledicisi olan dimetilformamiddə (DMF) otaq temperaturunda həll edilmişdir. Daha sonra həll olunmuş polimer sisteminə hissəciklərinin ölçüləri 20-100 nm olan Fe nano hissəcikləri əlavə edilmiş və 30-40°C temperaturda 2 saat ərzində maqnit qarışdırıcıda intensiv şəkildə qarışdırılmışdır [3]. Alınmış polimer və nanohissəcik məhlulu 1 sutka ərzində həlledicini buxarlandırılaraq nanokompozit külçələr əldə edilmişdir. Həlledicini polimer matrisin həcmindən tam buxarlandırmaq məqsədi ilə

nanokompozitlər vakuum sobasında 1 sutka ərzində qurudulmuşdur. Alınan nanokompozit külçələrdən PVDF-in ərimə temperaturunda 10 MPa təzyiq altında müxtəlif qalınlıqlı nanokompozit təbəqələri alınmışdır.

Polivinildenfüorid və dəmir nanohissəcikləri əsasında nanokompozitlərinin rentgenstruktur analizi Rigaku Mini Flex 600 XRD difraktometrində aparılmışdır. Cu rentgen borusundan (15mA və 30 kV gücündə) Cu K α şüalanmasından istifadə olunmuşdur. Nümunələrin skanı **2 θ bucağında 20-70 ° C diapazonunda aparılmışdır.**

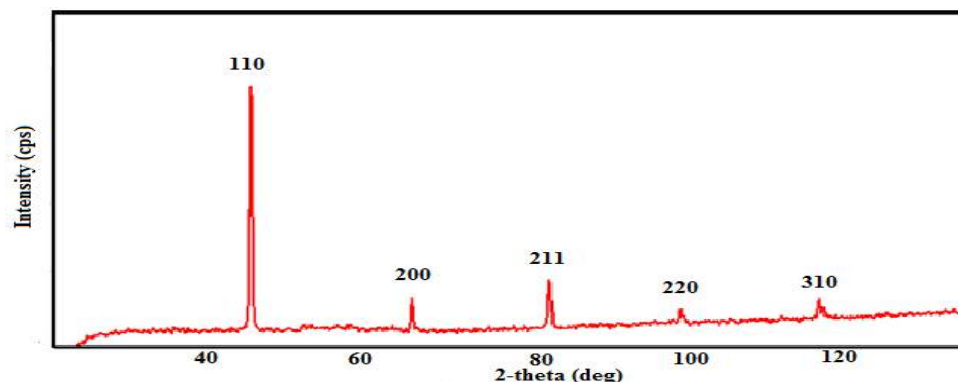
PVDF+Fe nanokompozitlərinin quruluşu İQ spektroskopiyaya metodu ilə (Varian 3600 FT-IR spektrometri) 4000-400 cm^{-1} oblastında və otaq temperaturunda tədqiq edilmişdir.

Tədqiq olunan nümunələrin UB spektrləri Specord 250 Plus spektrofotometrində 200-700 nm və otaq temperaturu şəraitində qeydə alınmışdır.

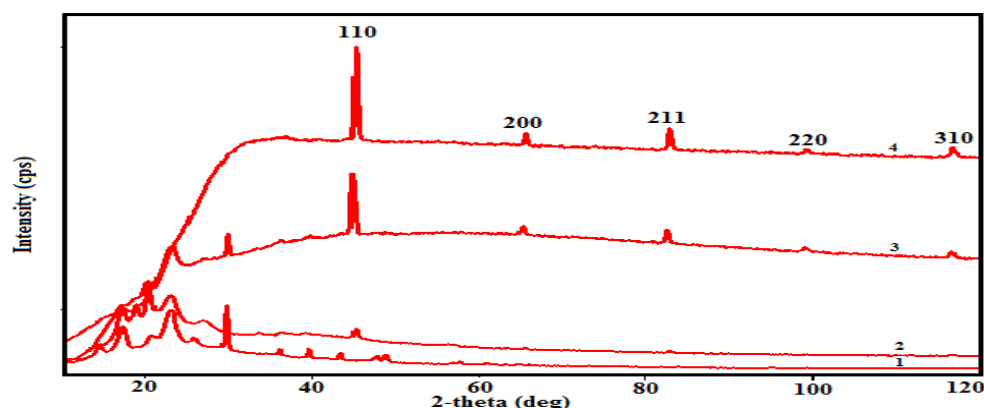
PVDF+Fe nanokompozitlərinin analizi skanedici elektron mikroskopunda (Jeol JSM-7600 F) SEİ rejimində 15 keV enerji və 4,5 mm işçi məsafəsində aparılmışdır.

Nəticələr və müzakirəsi

Rentgen struktur analizi maddə strukturunun dəşifrə edilməsində əsas metodlardan biridir. Şək.1 və 2 -də təmiz Fe nanohissəciklərinin və eləcə də PVDF+Fe nanokompozitlərinin XRD difraktoqramı göstərilmişdir. Difraktoqramlardan görüldüyü kimi (Şək.1), 44.72 (110), 65.10 (220), 82.42 (211), 116.43 (310)-də olan əsas piklər dəmir nanohissəciklərinə aiddir və dəmir nanohissəcikləri kristallik quruluşa malikdir.



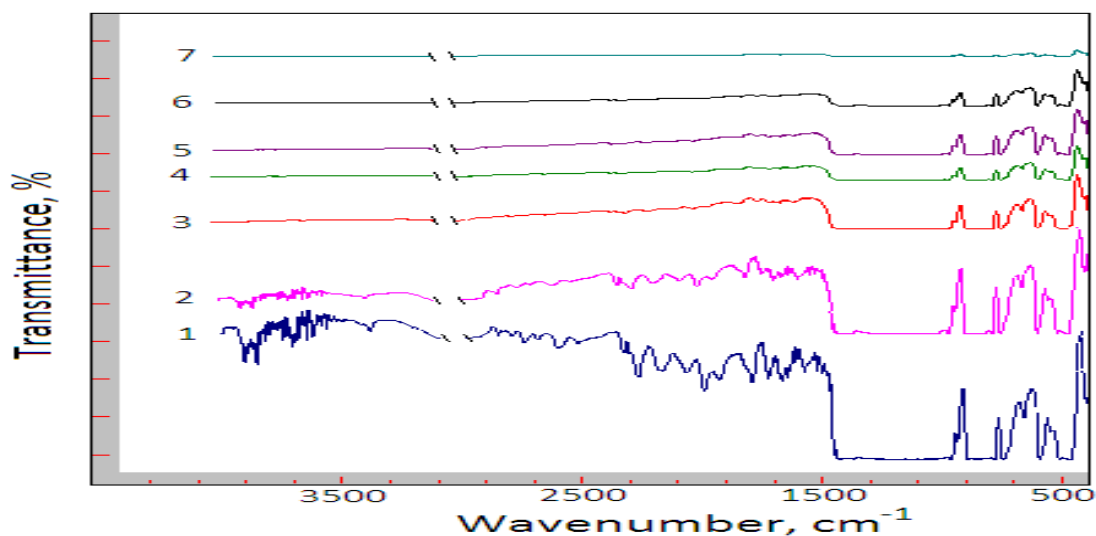
Şək. 1. Fe nanohissəciklərinin XRD difraktoqramı.



Şək. 2. PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin XRD difraktoqramı:
1)PVDF, 2) PVDF+0.1%Fe, 3)PVDF+5%Fe, 4)PVDF+10%Fe.

Şəkil 2-də PVDF+Fe əsaslı polimer nanokompozitlərin XRD difraktoqramları göstərilmişdir. Görüldüyü kimi Fe nanohissəciklərinə məxsus əsas piklər PVDF+Fe

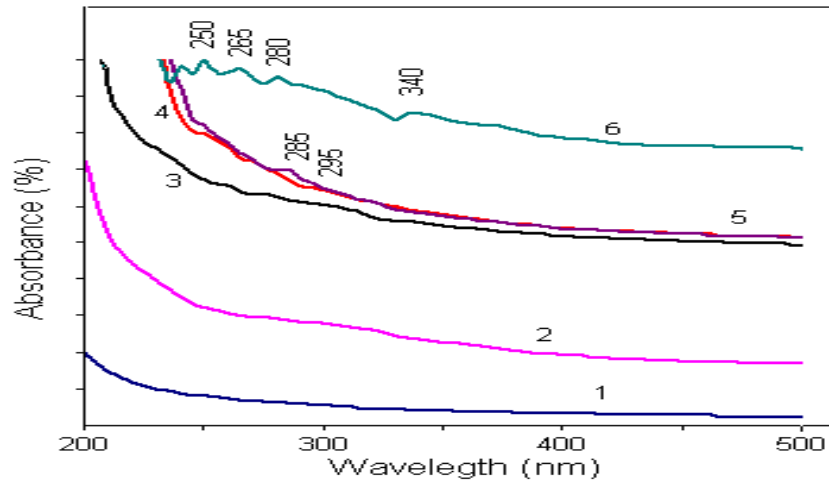
nanokompozitlərində də müşahidə olunur və doldurucunun polimerdə həcmi miqdarı artdıqca nanokompozitlərin kristallaşma dərəcəsi artır [6].



Şək.3. PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin İQ spektrləri:
 1)PVDF, 2) PVDF+0.1%Fe, 3)PVDF+0.3%Fe,
 4)PVDF+0.5%Fe, 5)PVDF+1%Fe,6)PVDF+2%Fe,
 7)PVDF+5%Fe.

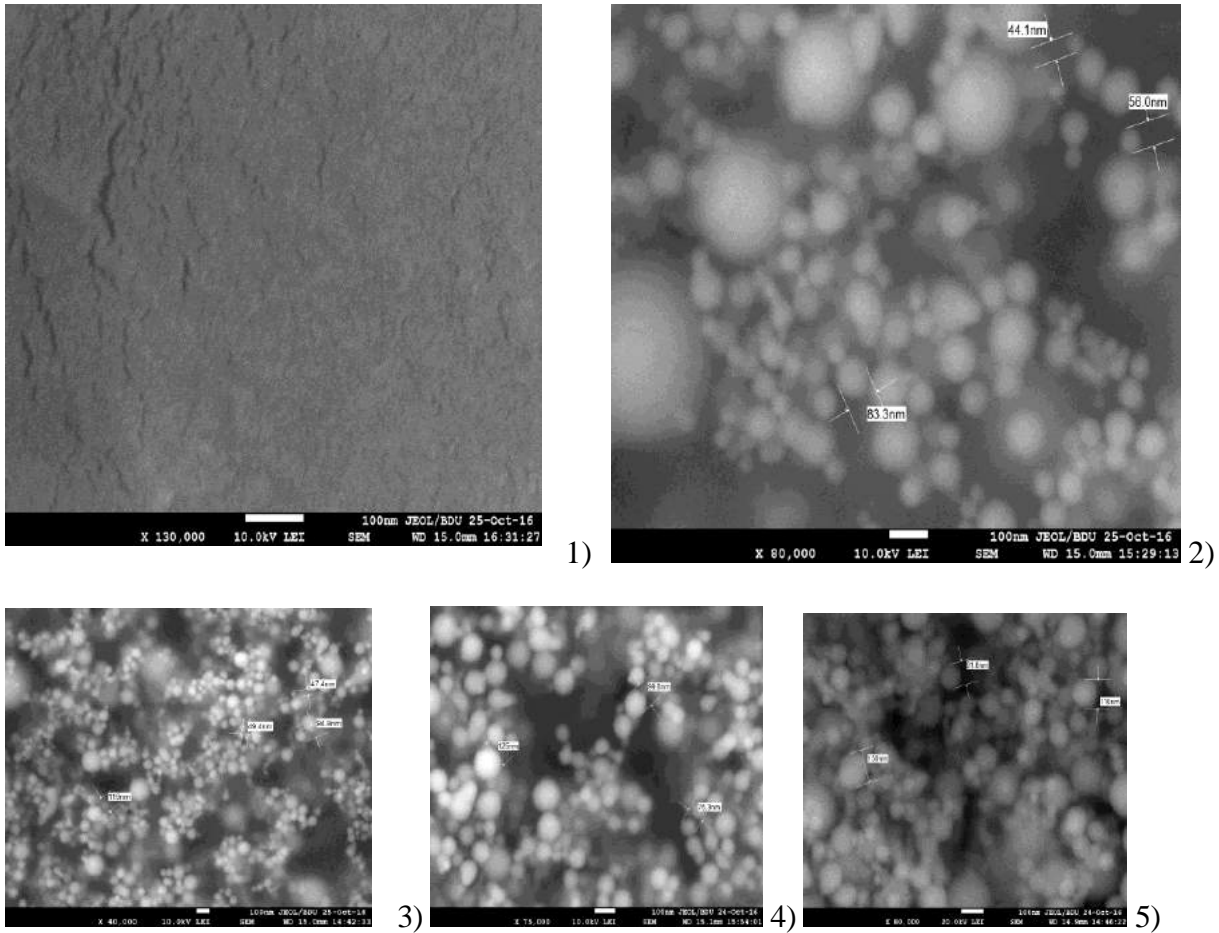
PVDF polimerinin kristallik fazası 3 polimorf modifikasiya ilə xarakterizə olunur: α , β , γ . Bunlardan α və β fazalarına daha çox rast gəlinir. Tədqiq etdiyimiz nümunələrin İK spektrləri şəkil 3. də verilmişdir. Buradan PVDF in α fazasına uyğun 3026 cm^{-1} ($\nu_a\text{ CH}_2$), 2986 cm^{-1} ($\nu_s\text{ CH}_2$), 975 cm^{-1} (ICH_2), 855 cm^{-1} (rCH_2), 796 cm^{-1} (rCH_2), 765 cm^{-1} ($\delta\text{CF}_2 + \delta\text{CCC}$), 614 cm^{-1} ($\delta\text{CF}_2 - \delta\text{CCC}$), 530 cm^{-1} (δCF_2), 410 cm^{-1} (rCH_2) dalğa uzunluqlu udma zolaqları, β fazasına uyğun isə 1430 cm^{-1} (δCF_2), 880 cm^{-1} ($\nu_s\text{ CF}_2 + \nu_s\text{ CC}$) dalğa uzunluqlu udma zolaqları müşahidə olunur. Şəkildən görüldüyü kimi dəmir nanohissəciklərinin polivinildenfluorid matrisinə daxil edilməsi ilə xarakterik piklərin udma zolaqlarının intensivliyi azalır. Belə ki, Fe nanohissəciklərinin polimer matrisədə həcmi miqdarı artdıqca amorf zolaqların (905 cm^{-1}) intensivliyin azalması onda amorf fazanın azalması və kristallik fazanın artması ilə izah oluna bilər ki, bu da PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin XRD analizi nəticələri ilə uzlaşır. Həmçinin İQ spektroskopiyası göstərdi ki, dəmir nanohissəciklərinin polivinildenfluorid matrisinə daxil edilməsi ilə polimer matrisinin kimyəvi quruluşunda heç bir dəyişiklik baş vermir, yalnız onun kristallik morfoloqiyasında müəyyən dəyişikliklər müşahidə olunur [4].

Şəkil 4.də PVDF və Fe nanohissəciklərinin müxtəlif həcmi miqdarlarında PVDF+Fe əsaslı nanokompozitlərin UB spektrləri verilmişdir. PVDF təbəqəsinin UB spektrində heç bir xarakterik udulma piki müşahidə edilməmişdir. PVDF+Fe nanokompozitlərinin doldurucunun kiçik konsentrasiyalarında (0.3 və 0.5 %) zəif və intensivliyi böyük olmayan 250, 265, 280 nm dalğa uzunluğunda udulma pikləri müşahidə olunur ki, konsentrasiya artdıqca (1 və 5 %) bu piklərin intensivliyi də artır. Fe nanohissəciklərinin həcmi miqdarı artdıqca kompozitlərin udulma piklərinin intensivliyinin tədricən artması doldurucunun polimer matrisində homogen paylanmasını göstərir. Digər tərəfdən müəyyən olunmuşdur ki konsentrasiyanın 5% həcmi miqdarında 340 nm dalğa uzunluğunda yeni udulma piki yaranır, bunu da yuxarı konsentrasiyalarda nanohissəciklərin aqlomerasiyası və ölçülərin dəyişməsi ilə polimer matrisinin morfoloqiyasının dəyişməsi ilə izah etmək olar.



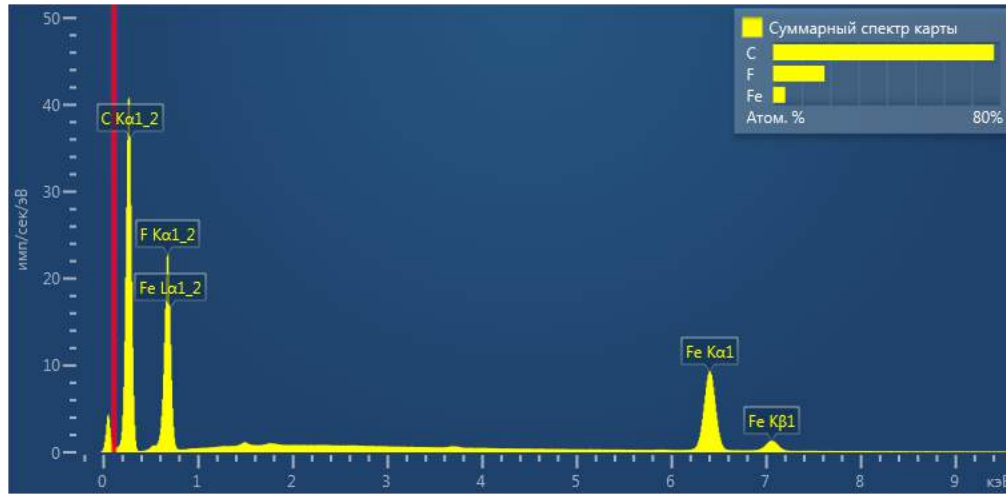
Şək. 4. PVDF və PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin UB spektrləri:
 1) PVDF, 2) PVDF+0.1%Fe, 3)PVDF+0.3%Fe, 4)PVDF+0.5%Fe
 5)PVDF+1%Fe, 6)PVDF+5%Fe

PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin səthinin morfolojiyası skanedic elektron mikroskopu vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Şəkil 5-də PVDF+Fe nanokompozitlərinin SEM təsvirləri verilmişdir.



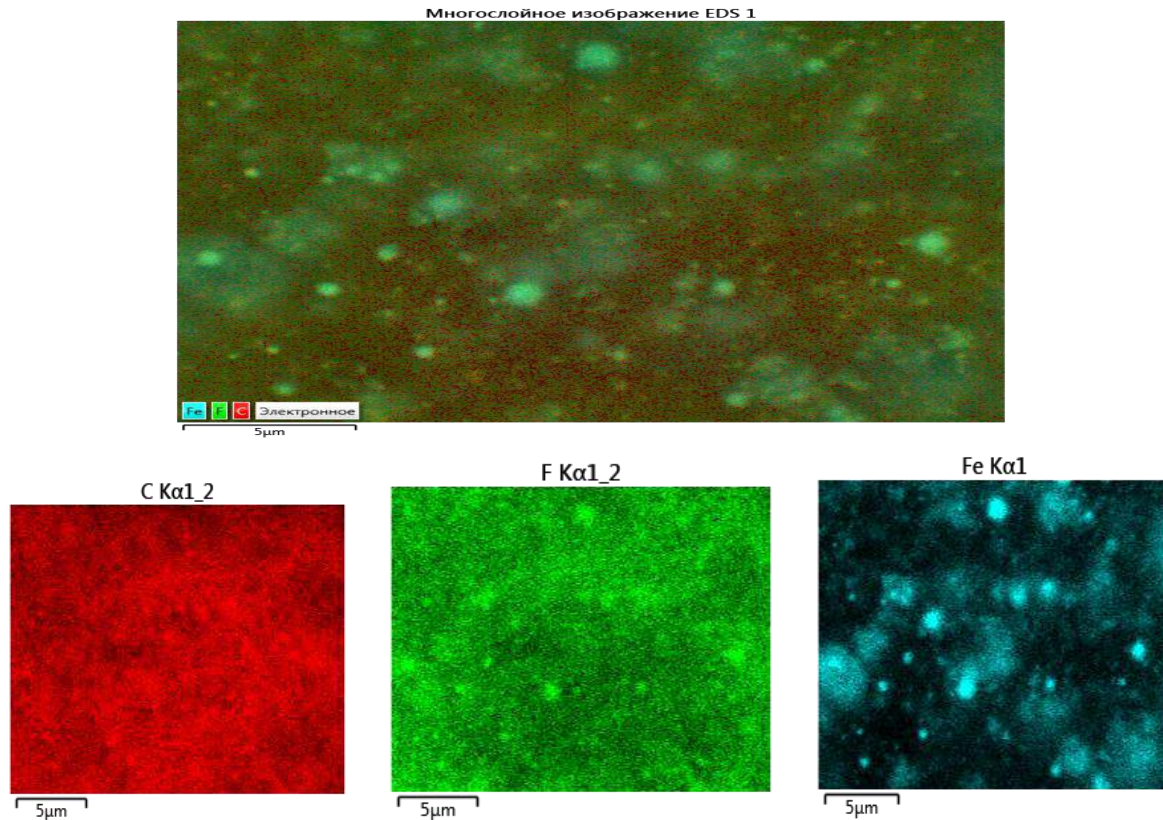
Şək 5. PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin SEM təsviri 1) PVDF,
 2) PVDF+0.3% Fe, 3) PVDF +2%Fe, 4)PVDF+7%Fe, 5)PVDF+10%Fe.

Şəkilədən görüldüyü kimi polimer matrisada nanohissəciklərin həcmi miqdarı artdıqca nanohissəciklərin və onların aqlomertalarının həm sayı , həm də ölçüləri artır. Belə ki, polimer matrisada 0.3% həcmi miqdarında dəmir nanohissəciklərinin orta ölçüsü 44-84 nm, 2% həcmi miqdarında 47-119 nm, 7% həcmi miqdarında 75-125 nm, 10% həcmi miqdarında isə 91-130 nm təşkil edir.



Şək. 6. PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin enerji dispersiv spektri.

Şəkil 6-də PVDF+Fe əsəsindəki nanokompozitlərin enerji dispersi spektri verilmişdir. Şəkilədən görüldüyü kimi maddə, polimer matrisa və təmiz Fe nanohissəciklərindən ibarətdir. Şəkil 7-də PVDF+Fe nanokompozitlərinin elementlər üzrə xəritələnmə təsvirləri verilmişdir. Xəritələnmədən aydın görünür ki, nanokompozit C, F və Fe elementlərindən ibarətdir [5,6].



Şək. 7. PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərin xəritələnmə təsvirləri.

SEM tədqiqatlarından göründüyü kimi matrisada Fe nanohissəciklərin əsas klasterlərinin ölçüləri (45-130) nm tərtibindədir. Hissəciklərin ölçülərinin matrisada dəyişməsi nanohissəciklərin polimer tozu ilə qarışdırılması zamanı yüksək səth enerjisinə malik Fe nanoklasterlərin bir-biri ilə aqlomerasiyası (birləşməsi) ilə izah edilir. Nanohissəciklər polimer matrisada formalaşarkən onlar polimerin sərbəst həcmində yerləşməklə bərabər həm də polimer matrisanın üst molekulyar quruluşunun formalaşdırıcı mərkəzi kimi (kristallaşma mərkəzi kimi) iştirak edir [5,7].

NƏTİCƏ:

Eksperimental olaraq PVDF polimeri və Fe nanohissəcikləri əsasında yeni nanokompozit quruluşlar polimer məhlulunda qarışdırma üsulu ilə alınmış və quruluş xassələri Rentgen difraktoqramma (XRD), İQ, UB spektroskopiyası və skanedici elektron mikroskopiyası (SEM) üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Alınmış nanokompozitlərin XRD analizi metodu ilə identifikasiyası zamanı polimer matrisada Fe nanohissəciyinin bütün həcmi miqdarlarında Fe-a məxsus piklər müşahidə olunmuş və doldurucunun həcmi miqdarının artması ilə kristallaşma dərəcəsinin artması müəyyən olunmuşdur. Həmçinin PVDF+Fe əsasında nanokompozitlərinin quruluşunun İQ spektroskopiya metodu ilə tədqiqi göstərdi ki, Fe nanohissəciklərinin polivinildenflüorid matrisinə daxil edilməsi ilə polimer matrisanın kimyəvi quruluşunda heç bir dəyişiklik baş vermir, yalnız onun kristallik morfoloqiyasında müəyyən dəyişikliklər müşahidə olunur. UB spektroskopiyası, Fe nanohissəciklərinin həcmi miqdarı artdıqca kompozitlərin udulma piklərinin intensivliyinin tədricən artmasını göstərir. Digər tərəfdən müəyyən olunmuşdur ki konsentrasiyanın 5% həcmi miqdarında 340 nm dalğa uzunluğunda yeni udulma piki yaranır, bunu da yuxarı konsentrasiyalarda nanohissəciklərin aqlomerasiyası və ölçülərin dəyişməsi ilə polimer matrisanın morfoloqiyasının dəyişməsi ilə izah etmək olar. SEM analizi göstərir ki, polimer matrisada Fe nanohissəciklərin əsas klasterlərinin ölçüləri 45-130 nm tərtibindədir və həcmində yerləşməklə bərabər həm də polimer matrisanın üst molekulyar quruluş formalaşdırıcısı (kristallaşma mərkəzi) rolunu oynayır.

-
1. *Lin, Y. Y.; Hui, C. Y. J // Polym Sci Polym Phys 2002, 40, 772*
 2. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.*
 3. *Shan, G. F.; Yang, W.; Tang, X. G.; Yang, M. B.; Xie, B. H.; Fu Q. J // Polym Sci Polym Phys 2007, 45,1217*
 4. *Ramazanov M.A., Maharramov A.M., Sultanova J.R., Hajiyeva F.V., Hasanova U.A. “The magnetic polymer nanocomposite materials based on polypropylene and iron nanoparticles: synthesis and structure” // Journal of Ovonic Research Vol. 12, No. 4, July - August 2016, p. 193 – 200*
 5. *Maharramov A.M., Ramazanov M.A., Sultanova J.R., Hajiyeva F.V., Hasanova U.A. “The structure and dielectric properties of nanocomposites based on isotactic polypropylene and iron nanoparticles” // Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials Vol. 8, Issue 3, July - September 2016 p. 113 – 118*
 6. *Ramazanov M.A., Alizade R.A., Maharramov A.M., Hajiyeva F.V., Sultanova J.R., Shirinova H.A. Theoretical and Experimental Study of the Magnetic Properties and Size of Distribution of ПВДФ+Fe Based Nanocomposites. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0863>*
 7. *Ramazanov M.A., Maharramov A.M., Hajiyeva F.V., Sultanova J.R. Thermal and mechanical properties of PP+Fe and ПВДФ+Fe based nanocomposites. Journal of // Optoelectronics and Biomedical Materials Vol. 10, No. 3, July-September 2018 p. 83 – 90.*

СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛДЕНФТОРИДА И НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

СУЛТАНОВА ДЖ.Р.

В данной работе разработаны новые нанокпозиционные структуры на основе поливинилденфторида и наночастиц железа и исследована структура нанокпозиитов при помощи Рентгенодифракционного анализа, ИК, УФ-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). ИК-исследования показали, что введение наноразмерных наполнителей в полимерную матрицу не меняет ее химическую структуру, а происходит изменение надмолекулярной структуры полимера. СЭМ исследования показывают, что введение наночастиц железа в матрицу полимера меняет ее надмолекулярную структуру и с увеличением объемного содержания наночастиц железа происходит изменение надмолекулярной структуры полимера и увеличение размеров этих частиц в полимере.

Ключевые слова: поливинилденфторид, наночастицы железа, нанокпозиционные структуры, полимерные нанокпозииты.

THE MAGNETIC POLYMER NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON POLY(VINYLENE FLUORIDE) AND IRON NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND STRUCTURE

SULTANOVA J.R.

In the paper, we report of developing of new nanocomposites based on poly(vinylene fluoride) and iron nanoparticles and investigated its structure by XRD, IR, UV spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM). IR studies showed that the introduction of nanosized fillers in the polymer matrix does not change its chemical structure. SEM studies show that with increasing volume fraction of iron nanoparticles changes the supramolecular structure of the polymer and increase the size of the particles in the polymer. SEM studies also demonstrate that the introduction of iron nanoparticles in poly(vinylene fluoride) matrix influence on supramolecular structure of poly(vinylene fluoride).

Keywords: poly(vinylene fluoride), iron nanoparticles, nanocomposite structures, polymer nanocomposites.