

UOT. 537. 226. 83

PVDF+ZnS ƏSASLI NANOKOMPOZİTLƏRİN FORMALAŞMA QANUNAUYĞUNLUQLARI, QURULUŞU VƏ OPTİK XASSƏLƏRİ.

A.M.Məhərrəmov, M.Ə.Ramazanov, A.H.Mustafayeva, K.Ş.Cabbarova

Bakı Dövlət Universiteti, AZ 1148, Bakı şəhəri, Akademik Zahid Xəlilov küçəsi-23,
e-mail: mamed_r50@mail.ru

Matrisada izolyasiya metodu vasitəsilə polivinilidenflüorid (PVDF) və kimyəvi reaksiyalar hesabına qatılığı idarə oluna bilən sink sulfid nanohissəcikli polimer nanokompozitlər alınmışdır. Sintez olunmuş nanokompozitlərin struktur tədqiqi atom qüvvə mikroskopu metodu ilə aparılmış və ölçüləri 25-40nm olan sink sulfid klasterlərinin mövcudluğu təsdiq edilmişdir. Təmiz PVDF və ilkin məhlulların qatılığından asılı olaraq PVDF+ZnS nanokompozisiya nümunələrinin UB udulma spektrləri tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: polimer nanokompozitlər, polivinilidenflüorid, ZnS nanohissəcikləri, atom qüvvə mikroskopu metodu.

Son dövrlərdə nanohissəcik, nanosistemlərin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində tədqiqatçıların daima artan marağını xüsusi qeyd etmək lazımdır. Nanohissəciklərin sintezinə [1, 2] və xassələrinin öyrənilməsinə dair [3, 4] çoxsaylı maraqlı işlər mövcuddur. Bu elmi araşdırmalar sırasında polimer əsasında metal və ya yarımkeçirici nanohissəcikli kompozitlərin alınması problemi olduqca aktual məsələlərdən

sayılır. Yalnız yarımkeçirici hissəciyin son dərəcə kiçik ölçüsü ilə deyil, polimer matrisanın quruluş xüsusiyyəti ilə də şərtlənən belə nanokompozitlər unikal xassələrə malik olurlar. Belə materiallarda optik, elektrik, katalitik, struktur xassələrinin nanohissəciyin ölçüsündən asılılığı və onun dəyişilməsi ilə qeyd olunan xassələrin idarə olunması aşkar edilmişdir.

TƏCRÜBƏNİN METODİKASI

İşdə nanokompozisiya materialının alınması üçün matrisada izolyasiya metodundan istifadə edilmişdir. Belə ki, polimer matrisada ZnS nanohissəciklərinin formalaşması kimyəvi reaksiyaların hesabına baş vermişdir. Nanokompozitlərin bu üsulla alınması olduqca effektivdir və bir sıra üstünlüklərə malikdir. Birincisi, polimer matrisa həcminə hissəciklərin yeridilməsi onların bilavasitə alınması anında baş verir, nanohissəciklərin qatılığı asanlıqla idarə oluna bilər. İkincisi, alınmış nanokompozitlər yüksək təmizliyi ilə fərqlənir və sonda, metodun ən əsas üstünlüyü onunla bağlıdır ki, nanohissəciklərin formalaşması səthə adsorbsiya olunan və nanohissəciklərin səthini ekranlaşdıran stabilləşdiricilərin iştirakı olmadan baş verir.

Matrisa kimi hissəciklərinin ölçüsü 0.5-1mkm olan polivinilidenflüorid (PVDF) tozundan istifadə edilmişdir. PVDF

homopolimeri möhkəmliyinə, şüalanmaya qarşı həssaslığına və fizioloji zərərsizliyinə görə kifayət qədər münasib matrisa hesab edilə bilər. Metal ionları ilə əlaqənin aktivliyi üçün tərkibində nanohissəciklərin yaranması və böyüməsi baş verən PVDF tozu ilkin olaraq 50kQr dozada γ şüalanmaya uğradılmışdır. PVDF+ZnS nanokompozisiyalarının alınması üçün ilk öncə PVDF tozunun müvafiq miqdarına 50ml 0.1M qatılıqlı ZnSO₄ məhlulu əlavə edilmişdir. Alınmış qarışıq 30dəq. müddətində mexaniki qarışdırıcıya yerləşdirilmişdir. İntensiv qarışdırılma prosesi otaq temperaturunda aparılmışdır. Daha sonra qarışıq filtr kağızı ilə süzülmüş və bir sutka ərzində qurudulmuşdur. Quru toz üzərinə 50ml 0.1M Na₂S məhlulu əlavə edilmiş və yenidən 30dəq. ərzində mexaniki qarışdırıcıda qarışdırılmışdır. Filtrlənmə və qurudulma eyni üsulla təkrarlanmışdır. Digər toz nümunələri ZnSO₄ və Na₂S maddələrinin müvafiq olaraq

0.5M və 1M qatılıqlı məhlullarının köməkliyi ilə eyni üsulla alınmışdır.

γ şüalanma prosesi zamanı karbon zəncirindən hidrogen atomunun ayrılması ilə yaranan funksional oksidləşdirmə mərkəzləri metal ionlarının materialın həcmi boyu effektiv və bərabər şəkildə yayılmasını təmin etmişdir: sink ionları - məhluldan polimerdəki oksidləşdirici qruplara, kükürd ionları - məhluldan polimer həcmindəki sink ionlarına doğru. $ZnSO_4$ və Na_2S məhlullarının qatılığını dəyişdirməklə polimer matrisada ZnS nanohissəciklərinin bərabər paylanmasına nail olmaq mümkündür. Dispers fazanın nümunə həcmində paylanma xarakterinə təsir edən parametrlərdən biri polimer matrisanın metal

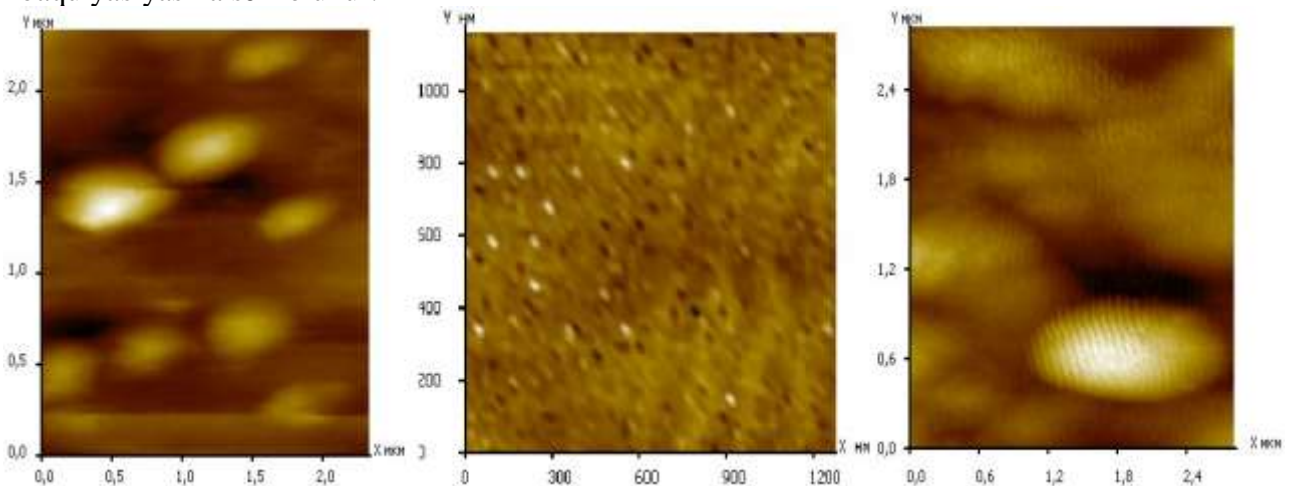
ionlarına qarşı γ şüalanma nəticəsində artan kompleksəmələgəlmə xüsusiyyətidir.

İstidə presləmə üsulu ilə PVDF polimerinin ərimə temperaturunda 15MPa təzyiqlə altında 8-10dəq. müddətində sonradan soyudulma üsulu ilə toz nümunələrindən PVDF+ZnS nanokompozisiya plyonka nümunələri alınmışdır. Soyudulma hazır plyonkaların buz-su qarışığına salınması ilə baş vermişdir. Sintez olunmuş PVDF+ZnS nanokompozitləri qalınlığı ~130mkm olan rəngli təbəqədir. Plyonkaların rəngi sink sulfid nanohissəciklərinin qatılığı atdıqca açıq qəhvəyi rəngdən tünd qəhvəyi rəngə qədər dəyişilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Məlumdur ki, polimer matrisa həcmində nanohissəciyin xassəsi bütünlüklə nanokompozitin xassəsini müəyyən edir. Bu xassələrdən ən vacibləri sırasına nanohissəciyin ölçüsü, forması və ölçüyə görə paylanması daxildir. Polimer matrisa həcmində əmələ gələn nanohissəciyin ölçüsü və paylanmasının öyrənilməsi üçün atom qüvvə mikroskopundan istifadə edilmişdir [5]. Təcrübi nəticələr göstərmişdir ki, ilkin məhlulların konsentrasiyası artdıqca PVDF-də ZnS nanohissəciklərinin ölçüsü artır, yəni klasterlərin formalaşması prosesində ZnS nanohissəciklərinin kristallaşma rüşeyminə birləşməsi baş verir.

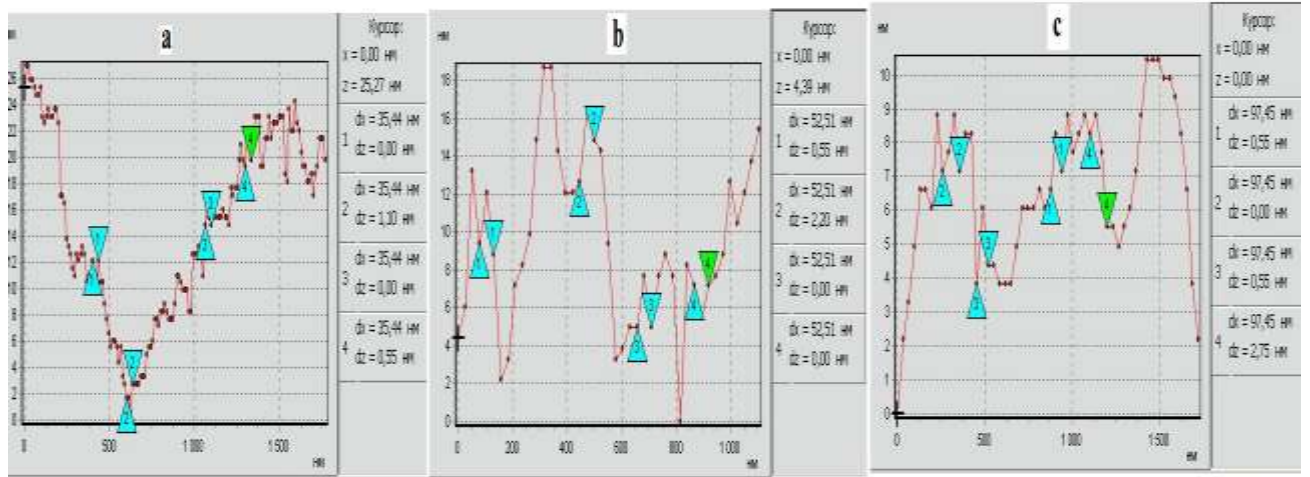
Şək. 1-də 0.1M, 0.5M və 1M $ZnSO_4$ və Na_2S məhlullarından alınan PVDF+ZnS nanokompozisiyalarının AFM təsvirləri verilmişdir. Fikrimizcə, məhlulların qatılığı artdıqca Zn^{2+} və S^{2-} ionlarının əksər hissəsi yeni rüşeymlərin əmələ gəlməsinə deyil, ilkin hissəciklərin koagulyasiyasına sərf olunur.



Şək.1 0.1M, 0.5M və 1M qatılıqlı $ZnSO_4$ və Na_2S məhlullarından alınan PVDF+ZnS nanokompozisiyaların AFM təsvirləri.

PVDF matrisasında ZnS nanohissəciklərinin ölçüsü atom qüvvə mikroskopu ilə tədqiq edilmişdir. Şək. 2-dən görüldüyü kimi

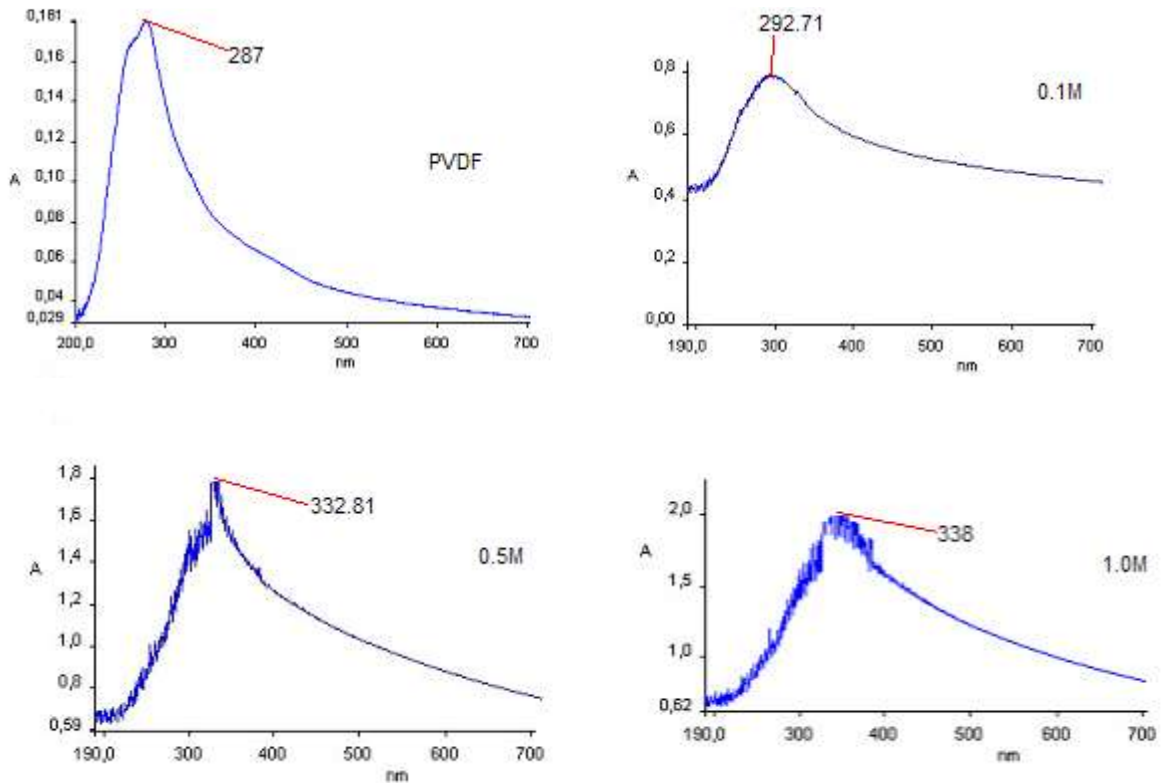
ZnS nanohissəciklərinin ölçüsü qatılıq artdıqca artmışdır.



Şək.2 0.1M (a), 0.5M (b) və 1M (c) qatılıqlı ZnSO₄ və Na₂S məhlullarından alınan PVDF+ZnS nanokompozisiyalarında ZnS nanohissəciklərinin ölçüsü.

Qeyd edək ki, ZnS nanohissəcikləri polimer matrisada bərabər paylanmışdır ki, bu da nanohissəciklərin aqreqasiyası prosesinin olma ehtimalını azaldır.

Udulma spektrləri SF spektroskopiyaya Perkin-Elmer cihazında 190-700nm dalğa uzunluğu intervalında qeydə alınmışdır



Şək.3. Təmiz PVDF və ilkin məhlulların qatılığından asılı olaraq PVDF+ZnS nanokompozisiya nümunələrinin UB udulma spektrləri.

İlkin polimer və nanohissəciyin müxtəlif ölçü və qatılığında alınan təbəqələr üçün kvant ölçü səviyyələrindəki keçidlərə müvafiq olan xarakterik maksimumlar müşahidə edilmişdir. Udulma maksimumunun vəziyyətinin nanohissəciklərin ölçüsündən asılılığı müşahidə edilmiş və təbəqə nümunələrində kvantölçü effektlərinin saxlanılması təsdiq edilmişdir.

Udulma spektrlərinin müqayisəsindən görünür ki, burada müəyyən yerdəyişmələr mövcuddur. Belə ki, təmiz PVDF plyonka nümunəsində amplituda maksimumu 287nm

dalğa uzunluğundadır. 0.1M qatılıqlı PVDF+ZnS plyonka nümunəsi üçün bu göstərici 292nm, ilkin məhlulun 0.5M və 1M qatılığı üçün isə müvafiq olaraq 332nm və 338nm-dir.

Beləliklə, udulma spektrlərində amplituda göstəricisinin PVDF polimer matrisasında ZnS nanohissəciklərinin qatılığının artması ilə daha böyük qiymətlər alması klasterlərin formalaşması prosesində onların kristallizasiya rüşeym mərkəzinə birləşməsinə sübut edir.

ƏDƏBİYYAT

1. В.И. Ролдугин. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы. // Успехи химии. 69. 899. (2000).
2. Г.Б. Сергеев. Изменение реакционной способности оксидов металлов (ультрадисперсных порошков) в зависимости от способов получения и выдерживания на влажном воздухе. // Успехи химии. 70. 915. (2001).
3. В.И. Бахтияров, М.Г.Слинько. Металлические наносистемы в катализе. // Успехи химии. 70. 167. (2001).
4. И.П. Суздалев, П.И. Суздалев. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи химии. 70. 203. (2001).
5. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Mustafaeva A.Kh.. Photoluminescence in nanocomposites based on PVDF + ZnS // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2010. Vol. 46. No. 3. P. 281.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПВДФ+ZnS

А.М.Магеррамов, М.А.Рамазанов, А.Г.Мустафаева, К.Ш.Джаббарова

Методом матричной изоляции с помощью химических реакций получены нанокмпозиты с регулируемой концентрацией наночастиц сульфида цинка в полимерной матрице поливинилиденфторида. Структурные исследования синтезированных нанокмпозитов методом атомно-силовой микроскопии показали наличие кластеров сульфида цинка размером 25-40нм. Проведены исследования свойств полученных нанокмпозиционных полимерных материалов, включающие изучение УФ-спектров поглощения.

Ключевые слова: *полимерные нанокмпозиты, поливинилиденфторид, наночастицы ZnS, метод атомно-силовой микроскопии.*

GENERAL REGULARITIES OF FORMATION, STRUCTURE AND OPTIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF POLYVINYLENEDENFLUORINE AND ZnS

A.M.Magerramov, M.A.Ramazanov, A.H.Mustafayeva, K.Sh.Jabbarova

Using method of matrix isolation with the help of chemical reactions, there have been obtained nanocomposites with controllable concentration of ZnS nanoparticles in the polymeric matrix of polyvinylidenefluorine. Structural studies of synthesized nanocomposites through atomic-power microscopy method showed clusters of ZnS, 25-40 nm. Properties of obtained nanocomposites polymer materials have been studied, including research into absorption spectrum in ultra-violet range.

Key words: *polymeric nanocomposites, polyvinylidenefluorine, nanoparticles ZnS, the method atomic-power microscopy*