

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИИ И РАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОЧНОСТНЫЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Бакинский государственный университет,
ул. 3. Халилова, 23, AZ1148, г. Баку, Республика Азербайджан, nanomaterials@bsu.az,
mamed_r50@mail.ru

Введение

Полимерные композиции с наполнителем в виде ультрадисперсных частиц (или кластеров) полупроводника (с размером частиц ~1 нм) перспективны для применения в качестве новых проводящих, фотолюминесцентных, магнитных, каталитических и других материалов, совмещающих свойства полимерной среды и полупроводникового наполнителя. Преимущество подобных структур в том, что можно получать как системы с низкими концентрациями невзаимодействующих наночастиц в полимерной матрице, так и системы с высокими концентрациями взаимодействующих частиц.

Эти материалы привлекают внимание исследователей прежде всего уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника – от десяти до нескольких тысяч. Хорошо известно, что свойства частиц нанометровых размеров отличны от свойств микрочастиц. Создавая композиционные материалы, включающие в состав наночастицы, и управляя размерами и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики (оптические, магнитные, механические), отличающиеся от характеристик обычных материалов.

Композиции на основе полимер-наночастица под действием электрического разряда и термообработки меняют физические структуры (НМС, окисление полимерных цепей и др.), а это меняет межфазные взаимодействия между компонентами композитов. В результате окисления полимерных цепей увеличивается концентрация центров локализации зарядов и число локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы, которые сопровождаются увеличением межфазных взаимодействий. Увеличение зарядов, накопленных на границе раздела фаз, между компонентами наноконпозиции, в процессе поляризации может привести к увеличению межфазных взаимодействий, следовательно, к изменению фотолюминесцентных свойств наноконпозиций.

Однако для получения высокоэффективных матричных фотолюминесцентных наноконпозиций необходимо оптимизировать технологию получения, позволяющую целенаправленно варьировать их фотолюминесцентные, эксплуатационные (прочностные) и теплофизические характеристики, электронное состояние и электрические свойства границы раздела фаз.

В данной работе изучено влияние электротермополяризации и разрядной обработки на зарядовое состояние, прочностные и фотолюминесцентные свойства наноконпозиций на основе ПП+CdS.

Методика эксперимента

Исследовались фотолюминесцентные свойства в интервале длин волн $\lambda=300-1000$ нм и прочностные свойства наноконпозиций на основе полипропилена (ПП) с CdS наполнителем. В качестве матрицы использовались порошки ПП с размером частиц 0,5–1,0 мкм. Для повышения активности по отношению к ионам Cd^{2+} полимер подвергали обработке электрическим разрядом в воздухе в различных интервалах времени.

Обработку порошков осуществляли на установке, представляющей собой кварцевую пробирку диаметром 15 мм с толщиной стенки 1 мм, на поверхность которой нанесен заземленный электрод. Высоковольтный электрод диаметром 2 мм пропущен в пробирку через фторопластовую втулку. Зазор между электродом и внутренней поверхностью пробирки заполняют порошками ПП со средним диаметром 50 мкм. Наноконпозиции полимер+CdS получали путем перемешивания определенного количества порошков ПП магнитной мешалкой в растворе $CdCl_2$ различной концентрации в течение 30 мин, после чего порошок отфильтровывали и промывали водой для удаления слабо связанных

ионов Cd^{2+} . Затем этот порошок обрабатывали в растворе Na_2S различной концентрации. Полученные композитные порошки сушили в течение суток.

Методом горячего прессования при температуре плавления ПП из этих порошков готовили пленки нанокомпозиций ПП+CdS. Спектры фотолюминесценции в области длин волн 300–1000 нм измеряли на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Для электротермополяризации исследуемых образцов нанокомпозицию сначала нагревают до температуры поляризации T_p , затем прикладывают постоянное электрическое поле поляризации E_p и выдерживают в течение времени t_p в поле, после чего, не снимая поле, охлаждают до комнатной температуры. Электротермополяризация проводилась в воздушной среде при атмосферном давлении.

Результаты и обсуждение

Исследовано влияние электротермополяризации на электрическую и механическую прочности нанокомпозиций ПП+CdS и установлено, что для образцов нанокомпозиций после электротермополяризации они существенно меняются.

На рис. 1 показаны электрическая и механическая прочности в зависимости от концентрации нанофазы CdS в полипропилене ПП+CdS до и после электротермополяризации. Для нанокомпозиций ПП+CdS в зависимости от концентрации CdS они меняются с экстремумом. Рост электрической и механической прочностей нанокомпозиций до 0,6% об.сод. концентрации CdS связан со структурированием полимерной матрицы вокруг частиц CdS. До 0,6% об.сод. добавок CdS в полимерную матрицу наночастицы CdS играют роль центров кристаллизации зародышей для полимерных матриц. Дальнейшее уменьшение электрической и механической прочностей с увеличением концентрации наночастиц CdS связано с уменьшением доли полимерной матрицы и с разрушением структуры полимерной матрицы. Увеличение электрической и механической прочностей образцов нанокомпозиций после электротермополяризации связано со структурированием нанокомпозиций и увеличением межфазных взаимодействий между компонентами нанокомпозиций за счет поляризации и изменения толщины межфазного слоя.

Экспериментально установлено, что электротермополяризация увеличивает прочностные свойства нанокомпозиций ПП+CdS (рис. 1).

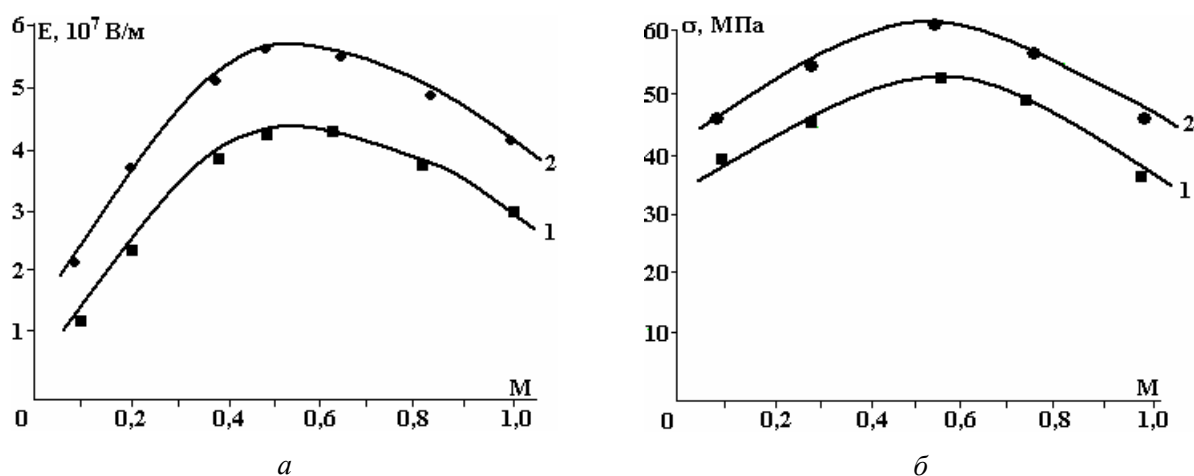


Рис. 1. Электрическая (а) и механическая (б) прочности нанокомпозиций ПП+CdS до (1) и после (2) электротермополяризации

На рис. 2 приведены зависимости электрической (E) и механической (σ) прочности нанокомпозиций ПП+CdS от продолжительности разрядной обработки порошков ПП.

Для образцов нанокомпозиций они увеличиваются, в зависимости от разрядной обработки меняется с экстремумом. Известно, что образование химической связи между атомами полупроводника и отдельными функциональными группами полимера приводит к высокой адгезионной прочности, тогда как лишь физическое взаимодействие посредством ван-дер-ваальсовых или электростатических сил сопровождается слабой адгезией. Адгезионная прочность фотоактивного полупроводника и полимерной матрицы определяется характером взаимодействия на межфазной границе. Предполагается, что разрядная обработка порошков ПП увеличивает образование активных центров, то есть образуются ловушки для зарядов, в результате ионы кадмия из раствора двигаются навстречу к ловушке, ионы серы из раствора в объеме ПП к иону кадмия. Обработка под действием разряда в ПП увеличивает комплексообразующую способность ПП и создает оптимальные условия для образо-

вания наночастиц CdS в свободном объеме полимерной матрицы. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки порошков полимера ПП увеличивает деструктивные процессы, в результате уменьшаются прочностные свойства нанокомпозиций.

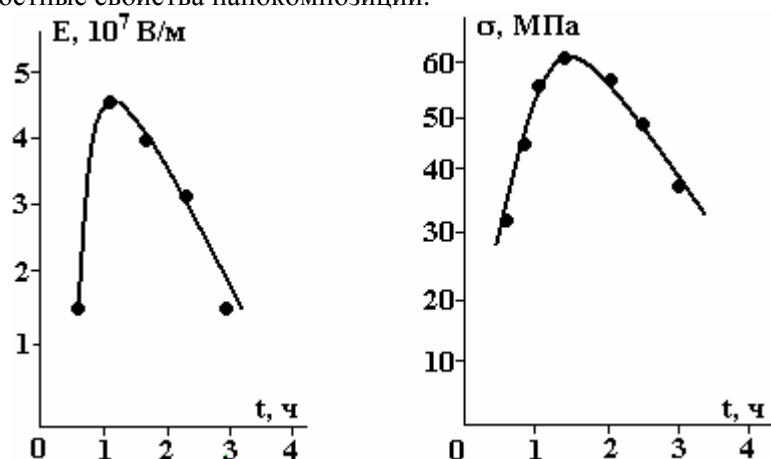


Рис. 2. Зависимость электрической и механической прочности нанокомпозиций ПП+CdS от продолжительности разрядной обработки порошков ПП

Известно, что величина и стабильность заряда, стабилизированного на границе раздела полимер-наночастица, в основном определяются свойствами полимерной матрицы и ее взаимодействием с поверхностью наполнителя, поскольку с ним связаны условия образования межфазного и граничного слоя полимера, следовательно, концентрация и глубина ловушек, локализованных в этом слое. Накопление заряда на границе раздела фаз полимер-наночастица создает сильное внутреннее локальное электрическое поле, а это в свою очередь снижает напряженность внешнего поля при пробое. Поэтому пробой происходит при более высоком напряжении, чем в отсутствие накопленного заряда на границе раздела фаз. На рис. 3 приведены кривые ТСД нанокомпозиций при различных напряженностях поля поляризации.

Из рис. 3 видно, что с увеличением напряженности поля поляризации заряды, накопленные в нанокомпозициях, увеличиваются, и эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с изменением прочностных свойств. Наблюдается корреляция между изменениями электрической и механической прочностей композиций и зарядами, накопленными на границе раздела фаз.

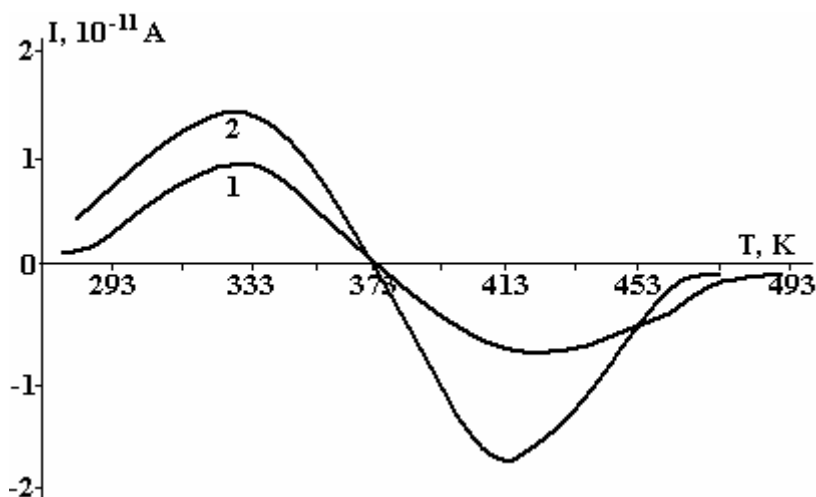


Рис. 3. Кривые ТСД нанокомпозиций ПП+CdS (0,1М), поляризованных при $T_n=373K$, t_n $E_n=3 \cdot 10^6$ В/м (1), $E_n=6 \cdot 10^6$ В/м (2)

Электротермополяризация композиций на основе полимер-наночастица меняет ее зарядовое состояние. Изменение прочностных и электрофизических свойств может происходить вследствие заряда, накапливаемого в нанокомпозициях при электротермополяризации. Исследованы фотолуминесцентные свойства образцов нанокомпозиций ПП+CdS до и после электротермополяризации на приборе Cary Eclipse (рис. 4). Для обоих образцов в спектрах люминесценции наблюдаются три основных максимума: $\lambda=534$ нм, $\lambda=627$ нм и $\lambda=809$ нм. После электротермополяризации увеличивается

амплитуда всех максимумов длин волн. Электротермополяризация меняет межфазные взаимодействия, в наночастицах CdS активизируются дополнительные люминесцентные центры, в результате амплитуда фотолюминесценции растет.

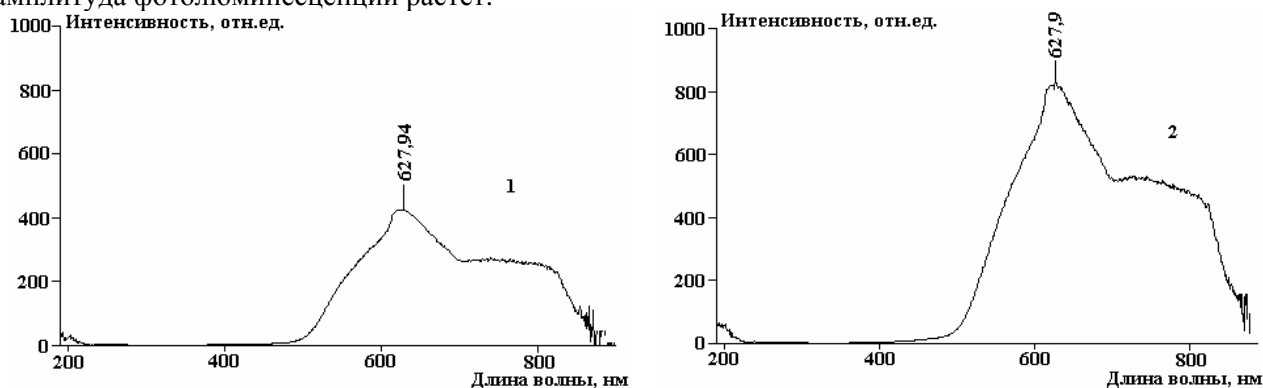


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПП+CdS (1М) до и после электротермополяризации ($T_n=373K$, $E_n=5 \cdot 10^6 V/m$, $t_n=1$ час)

Заклучение

Экспериментальные результаты показывают, что предварительная разрядная обработка порошков полимера, электротермополяризация и другие технологические факторы изменяют надмолекулярную структуру полимера, межфазные взаимодействия между компонентами композиции и толщину межфазного слоя, в результате чего изменяются прочностные и фотолюминесцентные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Бакинского государственного университета «50+50».

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд У.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 671 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во Московского университета, 2003. 286 с.
3. Magerratov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V. Photoluminescence in the polymer nanocomposites on the basis of PP+CdS // The Journal of American Science, v.3, The Journal of American Science, v. 3, № 4, 2007, p.62.
4. Магерратов А.М., Рамазанов М.А., Гаджиева Ф.В. Структура и фотолюминесценция полимерных нанокomпозиций с сульфидом кадмия и полипропиленом // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 1. С. 71–74.
5. Magerratov A.M., Ramazanov M.A., Gadjiyeva F.V. Role of phase interactions in formation of photoluminescent and dielectric properties of polymeric nanocomposites // Journal Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications, v.3 № 12-2009.
6. Magerratov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. Properties and structure formation of cadmium sulfide nanocomposites with polypropylene Journal Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications, v. 2, № 11. 2008. С. 743–746.
7. Рамазанов М.А. Фотолюминесценция в нанокomпозитах на основе поливинилденфторида и наполнителя CdS // Прикладная физика. 2007. № 6. С. 8–11.

Поступила 28.04.10

Summary

In present work has been investigated the influence of electrothermopolarization on the strength and photoluminescent properties nanocompositions on the basis of cadmium sulphide and polypropylene, which treated by electrical discharge in air quality. Has been shown that after electrothermopolarization amplitude of maximum increases at length of the waves $\lambda=534$ nm, $\lambda=627$ nm and $\lambda=809$ nm for nanocomposition PP+CdS. Electrothermopolarization changes phase interactions, in nanoparticles CdS are activated additional luminescent centres, as a result amplitude of photoluminescence grows. Has been established that discharge treatment of polymeric powder, electrothermopolarization and other technological factors change supramolecular structure of the polymer, interphase interaction between components of the compositions and thickness interphase layer.