

FİZİKA

УДК 620.197.6.547.1.13

ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СУЛЬФИДА ЦИНКА**А.М.МАГЕРРАМОВ, М.А.РАМАЗАНОВ, А.Х.КЕРИМОВА*****Бакинский Государственный Университет
nanomaterials@bsu.az, mamed_r50@mail.ru***

Методом матричной изоляции с помощью химических реакций получены наноконпозиции с регулируемой концентрацией наночастиц сульфида цинка (ZnS) в полимерной матрице полипропилена (ПП). Перед иммобилизацией наночастиц сульфида цинка порошок ПП предварительно был подвергнут γ -облучению при различных дозах. Методом горячего прессования при температуре плавления ПП были получены образцы наноконпозиции ПП+ZnS в виде пленки с дальнейшим охлаждением – медленном режиме ($\beta=2$ гр/мин.), помещением изготовленных пленок в смеси лед-вода ($\beta=20$ гр/мин.) и в жидкую азотную среду ($\beta=2000$ гр/мин.). Исследовано влияние γ -облучения, концентрации наночастиц и режима охлаждения на флуоресцентные свойства образцов.

Ключевые слова: полимерные наноконпозиции, полупроводниковые наночастицы, флуоресценция.

Нанотехнология как основа будущей технологической революции все чаще и чаще становится предметом фундаментальных и технологических исследований. В этой огромной области исследования, направленные на создание функциональных наноконпозитных материалов, привлекают особое внимание ученых. Такие материалы могут быть созданы за счет включения в полимер органических, металлических, полупроводниковых или углеродных наноструктур. Интерес к таким композиционным материалам связан с возможностью сочетания в материале свойств полимера и свойств наноструктуры. Варьируя размер или состав наноструктуры, можно менять как фазовое состояние, так и строение наноструктуры, изменяя тем самым многие ее свойства, в которые входит и эффективность люминесценции. Показано, например, что максимум полосы люминесценции наночастиц CdSe при уменьшении размеров от 3.3 нм до

2.5 нм сдвигается в коротковолновую область на ~50 нм [1]. Исследования люминесценции наноструктур имеют и практический интерес, поскольку на их основе могут быть созданы электролюминесцентные композитные материалы для светодиодов и материалы для сенсорных элементов химических сенсоров.

Предметом данной работы является полупроводниковые наноструктуры, синтезированные в полимерной матрице (полимерные нанокompозитные системы) и исследование их флуоресцентных свойств. В изучении свойств полупроводников беспрецедентно важную роль играла и играет оптическая спектроскопия. Свет является во многих отношениях идеальным агентом, посредством которого можно не только оказывать контролируемое воздействие на электронную подсистему полупроводника, но и выносить из него информацию о происходящих в ней процессах.

Целью настоящей работы является исследование флуоресцентных свойств полупроводниковых нанообъектов-наночастиц, синтезированных в полимерной матрице.

Экспериментальная часть

Для получения наноструктурного материала использовался метод матричной изоляции. Данная система формируется в результате процессов наномодификации полимерной матрицы при введении неорганической добавки. В рассматриваемом двухкомпонентном по составу нанокompозите в качестве наполнителя мы имеем полупроводниковое вещество, а полимер выступает матрицей и своеобразной оболочкой, не образующей химических связей с наномодификатором. Важным является то, что мы имеем возможность изменения люминесцентных свойств вариацией концентрации и размеров полупроводниковых наночастиц. Способ наноструктурирования позволяет комбинировать свойства полимерных и кристаллических веществ.

Фактически, нанокompозит – это конденсированная среда из нанокристаллов неорганического вещества, равномерно распределенных в полимерном материале. Так как нанокристаллы имеют малые размеры, то при однородном их распределении в полимере они не искажают падающую световую волну, и рассеяние света ими в матрице минимально.

В качестве матрицы использовался порошок полипропилена (ПП), а в качестве наномодификатора - сульфид цинка (ZnS). Полимеры, содержащие хотя бы один атом водорода на каждый атом углерода главной цепи (полиэтилен, полипропилен, полистирол, лавсан и т.д.) под действием γ -облучения преимущественно «сшиваются». Поперечное «сшивание» обусловлено из-за возникновения поперечных химических связей, между линейными макромолекулами приводящие их укрупнению [2]. Так как применение полимеров с меньшим размером макромолекул может привести к агрегации наночастиц и выпадению осадка. Перед иммо-

билизацией наночастиц сульфида цинка порошок полипропилена предварительно был подвергнут γ -облучению при дозах 20 кГр, 50 кГр и 100 кГр. Вначале под действием облучения молекула полимера теряет атом водорода, который имеет избыток энергии, достаточный для отрыва другого, находящегося поблизости, атома водорода. В результате выделяется молекула водорода и возникают два высокомолекулярных свободных радикала, находящиеся в непосредственной близости один от другого. Они соединяются - так происходит сшивание. В начальном акте процесса облучения не исключается тот факт, что происходит выделение атомов водорода, не несущий избытка энергии, то процесс заканчивается первой реакцией и получающиеся свободные радикалы могут существовать очень долгое время. Обладая неспаренным спином, такие радикалы являются эффективными центрами захвата как отрицательных, так и положительных зарядов. В нашем случае образовавшиеся новые ловушки (окислительные центры) в процессе γ -облучения обеспечивали эффективного и равномерного внедрения ионов металла по объему материала: ионы цинка - из раствора к окислительным группам в полимере, ионы серы - из раствора в объеме полимера к ионам цинка.

Синтез наноконпозиций ПП+ZnS в соответствии с методом матричной изоляции проводился в двух этапах:

1. Приготовление растворов сульфата цинка и сульфида натрия с концентрацией – 0,1 М, 0,5 М и 1 М;
2. Проведение обменных реакций в полимерной матрице (внедрение наночастиц в объем полимера непосредственно в момент их образования).

Такой способ получения полимерных наноконпозиций весьма эффективен и имеет целый ряд преимуществ. Во-первых, это внедрение частиц в объем полимерной матрицы непосредственно в момент их образования, возможность направленно менять средний размер наночастиц в процессе выращивания в широких пределах от десятков до нескольких сотен нанометров. Во-вторых, полученные наноконпозиции характеризуются высокой гомогенностью структуры и, наконец, важное преимущество рассматриваемого способа синтеза заключается так же в том, что формирование наночастиц происходит без участия стабилизаторов, которые адсорбируются на поверхности наночастиц и экранируют их.

В первую очередь, к определенному количеству порошка ПП было добавлено 50 мл раствора $ZnSO_4$ с концентрацией 0,1 М. Далее, колба помещалась в механическую мешалку на 30 мин. Использование механической мешалки обусловлено тем, что необходимо исключение образования пузырьков на поверхности в ходе интенсивного перемешивания, чего нельзя достичь обычным перемешиванием. Процесс интенсивного перемешивания проводился при комнатной температуре. После чего порошок фильтровался и осадок высушивался от раствора в течение суток.

На следующем этапе к полученному сухому порошку было добавлено 50 мл раствора Na_2S с концентрацией 0,1 М. После чего опять было помещено на 30 мин. в механическую мешалку. Фильтрация и высушивание повторялось тем же образом. Другие образцы порошка были получены с использованием растворов ZnSO_4 и Na_2S , соответственно, концентрацией 0,5 М и 1 М, и все описанные технологические факторы поддерживались постоянными для изучения влияния изменения концентраций исходных реагентов на свойства получаемых образцов. Порошкообразные продукты внешне отличались по цвету: от белого для малых концентраций ZnS до светло-серого для больших концентраций.

Методом горячего прессования при температуре плавления ПП под давлением 10 МПа в течение 5-7 мин из этих порошков были получены образцы наноконпозиций ПП+ ZnS в виде пленок, с дальнейшим охлаждением – медленном режиме ($\beta=2$ гр/мин.), помещением изготовленных пленок в смеси лед-вода ($\beta=20$ гр/мин.) и в жидкую азотную среду ($\beta=2000$ гр/мин.). Синтезированные наноконпозиции ПП+ ZnS с различным содержанием концентрации и размеров наночастиц полупроводника представляют собой тонкие прозрачные пленки толщиной $d \sim 100$ мкм.

Спектры флуоресценции исследовались на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры регистрировались в диапазоне длин волн $\lambda=330$ -600 нм при длине волны возбуждения $\lambda=320$ нм.

Обсуждение результатов

Интерпретация спектров наночастиц в матрице дополнительно усложняется взаимодействием частица-частица, частица-матрица, а также широким распределением частиц по размерам [3]. Более высокая интенсивность спектра флуоресценции чистого ПП по сравнению со спектрами люминесценции наноконпозитов свидетельствует об их гетерогенном строении и значительном фазовом контрасте (разности плотностей двух компонентов).

Из рисунка видно, что с увеличением концентрации исходных растворов наблюдается изменение в спектрах флуоресценции наноконпозиций ПП+ ZnS . Установлено, что с увеличением концентрации ZnS в ПП в наноконпозиции образуются новые максимумы, т.е. при концентрации 0,1 М исходных растворов помимо основного максимума ПП при $\lambda=382$ нм наблюдается также максимум при $\lambda=394$ нм, причем дальнейшее увеличение концентрации приводит к сдвигу в сторону больших длин волн. Видно, что новые максимумы, связанные с ZnS сдвигаются в сторону больших длин волн, т.е. при концентрациях исходных растворов 0,5 М $\lambda=401$ нм, а при концентрациях 1 М $\lambda=408$ нм. Спектральный сдвиг флуоресценции в результате изменения размеров наночастиц обнаружен для многих полупроводников и связан с существованием, так называемо-

го, кванторазмерного эффекта [4]. С увеличением концентрации и, соответственно, размеров наночастиц в спектре флуоресценции также наблюдается убывание интенсивности. Это явление относится к группе процессов называемых концентрационным тушением. Обычно концентрационное тушение или самотушение объясняется образованием слабо- или нефлуоресцирующих ассоциатов, а также переносом энергии возбуждения при неупругих столкновениях молекул [5].

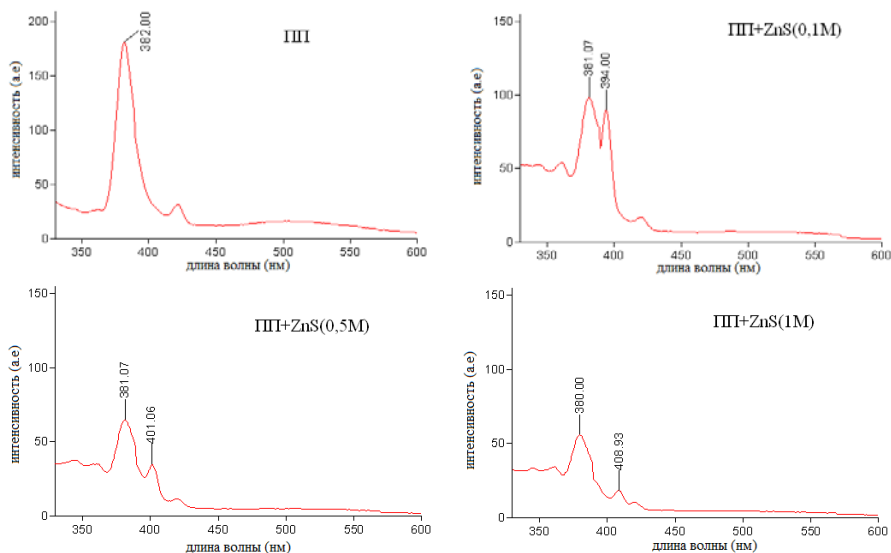


Рис. 1. Спектры флуоресценции ППИ и нанокomпозиций ППИ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов.

Зависимость интенсивности флуоресценции пленок ППИ+ZnS и облученного (20 кГр, 50 кГр) полипропилена с наночастицами ZnS при концентрации исходных растворов 0, 5 М от длины волны представлены на рис. 2. Отметим, что в режиме отображения спектра была выбрана команда Zero.

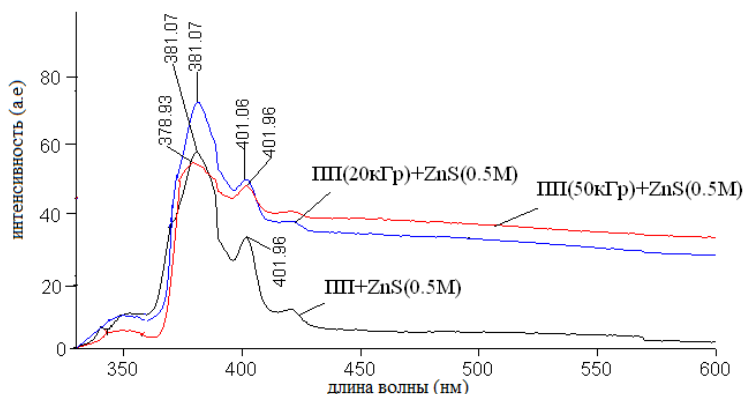


Рис. 2. Спектры флуоресценции нанокomпозиций ППИ+ZnS и ППИ (20 кГр, 50 кГр)+ZnS при концентрации исходных растворов 0,5 М.

Как видно из рисунка, спектр флуоресценции ПП+ZnS (0,5 М) характеризуются более низкой интенсивностью в области длин волн $\lambda=384-600$ нм по сравнению с образцами, полученными в облученной полимерной матрице. Это можно связывать образованием в полимерном материале в процессе γ -облучения ловушек, в роли которых выступают радикалы, отличающиеся от исходных молекул большим электронным сродством. Такие радикалы являются эффективными центрами захвата как отрицательных, так и положительных зарядов. В нашем случае эти центры обеспечивали эффективное внедрение ионов металла и серы в объем материала, и следовательно полученные нанокomпозиции характеризовались более высокой интенсивностью флуоресцентных свойств. Пик при $\lambda=401$ нм в спектре пленчатого образца ПП (50 кГр)+ZnS (0,5 М) характеризуется низкой интенсивностью по сравнению с образцом ПП (20 кГр)+ZnS (0,5 М). Это может быть связано с образованием при повышении дозы γ -облучения, главным образом, таких радикалов, у которых неспаренный электрон располагается на каком-либо из внутренних углеродных атомов полимерной цепи.

Из порошкообразных образцов ПП (100 кГр)+ZnS не удалось получить пленки методом горячего прессования, так как в полипропилене густота пространственной сетки (сшивание полимера) увеличивается при дозе облучения 100 кГр. Возрастание доли поперечных связей приводит к разрушению кристаллического строения полипропилена. Сшивание молекул полипропилена приводит к сильному искривлению его цепей. Это затрудняет их плотную упаковку, свойственную кристаллическому состоянию, т.е. облучение нарушает кристалличность. Изделия из такого материала не образуют пленчатую форму, теряют пластичность и становятся хрупкими.

На рис. 3 изображены спектры флуоресценции пленок полимерных нанокomпозиций ПП+ZnS (0,5 М), полученных при различных режимах охлаждения.

Более высокая интенсивность спектра люминесценции в области длин волн $\lambda \sim 330-430$ нм наблюдается в образце, полученном с дальнейшим охлаждением в медленном режиме ($\beta=2$ гр/мин.). Было установлено, что технологический режим охлаждения полимерных нанокomпозиционных пленок при их синтезе существенно не влияет на расположение максимумов на спектрах флуоресценции.

Таким образом, установлено, что вследствие γ -облучения полимерных материалов в матрице образуются свободные радикалы, которые играют роль зародышей для формирования наночастиц сульфида цинка (ZnS). Показано, что доза облучения, концентрация наночастиц и температурно-временной режим кристаллизации пленок нанокomпозиций существенно влияет на состав и структуру нанокomпозиций.

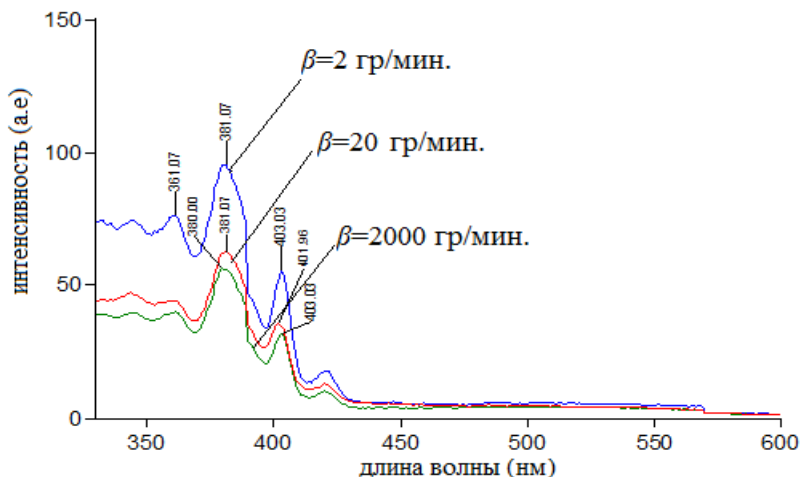


Рис. 3. Спектры флуоресценции нанокomпозиций ПП+ZnS (0,5 M) в зависимости от метода охлаждения в процессе получения пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Московский университет, 2009, 336 с.
2. Adurafimihan Abiona A., Gabriel Osinkolu A. Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene // International Journal of Physical Sciences. 2010, v. 5(7), p.960-967.
3. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. Photoluminescence in the polymer nanocomposites on the basis of PP+CdS // The Journal of American Science, 2007, v. 3, № 4, ISSN 1545-1003, p. 62-67.
4. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Усп. химии. 2000, т. 69, с. 899.
5. Бурштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений // Успехи физ. наук. 1984, т. 143, № 4, с. 553.

POLİPROPİLEN VƏ SİNK SULFİD ƏSASLI POLİMER NANOKOMPOZİSİYA QURULUŞLARININ FORMALAŞMASI VƏ FLUORESSENSİYA XASSƏLƏRİ

A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.Ə.RAMAZANOV, A.H.KƏRİMOVA

XÜLASƏ

Matrisada izolyasiya metodu ilə polipropilen (PP) və kimyəvi reaksiyalar hesabına qatılığı idarə oluna bilən sink sulfid (ZnS) nanohissəcikli polimer nanokompozisiyalar alınmışdır. Sink sulfid nanohissəciklərinin immobilizasiyasından öncə PP tozu müxtəlif dozalarda γ şüalanmaya məruz edilmişdir. İstidə presləmə üsulu ilə PP polimerinin ərimə temperaturunda sonradan soyudulma - asta rejimdə ($\beta=2$ dər/dəq.), su-buz qarışığına ($\beta=20$ dər/dəq.) və maye azot mühitinə ($\beta=2000$ dər/dəq.) salınma yolu ilə toz nümunələrindən PP+ZnS nanokompozisiya plyonka nümunələri hazırlanmışdır. γ şüalanma, nanohissəcik qatılığının və soyudulma rejiminin fluorescent xassələrə təsiri tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: polimer nanokompozisiyalar, yarımkəçirici nanohissəciklər, fluoressensiya

FORMATION OF STRUCTURE AND FLUORESCENT PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE AND ZINC SULFIDE

A.M. MAHARRAMOV, M.A. RAMAZANOV, A.H.KARIMOVA

SUMMARY

By the method of matrix isolation, by means of chemical reactions were obtained nanocomposite controlled concentrations of nanoparticles of zinc sulfide (ZnS) in the polymer matrix of polypropylene (PP). Before the immobilization of nanoparticles of zinc sulfide, powder PP was previously subjected to γ rays at different doses. By hot pressing at the melting temperature of PP, samples of PP+ZnS nanocompositions were obtained in the form of a film with further cooling - slow mode ($\beta=2$ g/min.), placing the produced films in a mixture of ice-water ($\beta=20$ g/min.) and a liquid nitrogen environment ($\beta=2000$ g/min.). The influence of γ -irradiation, the concentration of nanoparticles and cooling mode on the fluorescent properties of the samples have been investigated.

Keywords: polymer nanocomposites, semiconductor nanoparticles, fluorescence.

Поступила в редакцию: 29.04.2011 г.

Принята к печати: 05.03.2012 г.