

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОГО РЕЖИМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, Ф.В. Гаджиева, С.Г. Алиева

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

Введение

В последние десятилетия стремительно развиваются исследования по разработке новых полимерных композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы (НРЧ) металлов их оксидов или сульфидов [1–5]. Это обусловлено потребностями нанотехнологий в самых различных областях: от медицины до телекоммуникационных систем. Актуальность проблемы синтеза таких нанокomпозитов в значительной мере связана с перспективностью создания на их основе разнообразных устройств, в частности оптического назначения, миниатюрных переключателей, сенсоров, модуляторов, высокоскоростных оптических приборов, компонентов так называемых «случайных» лазеров, а также устройств для трехмерной оптической записи информации.

Известно, что в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации композиции меняется их физическая структура, а это меняет межфазные взаимодействия между компонентами композиций [6, 7].

В данной работе нами изучено влияние температурно-временного режима кристаллизации композиции на структуру, прочностные и фотолюминесцентные свойства нанокomпозитов на основе ПП+CdS.

Методика эксперимента

Образцы нанокomпозитов ПП+CdS получены следующим образом. В качестве полимерной матрицы использовались порошки ПП с размером частиц 0,5–1,0 мкм для повышения активности по отношению к ионам переходного металла, в частности Cd^{2+} полимерный порошок подвергали обработке в электрическом разряде на воздухе в течение различного времени по технологии [8]. Обработку порошка проводили в кварцевой пробирке диаметром 15 мм с толщиной стенки 1 мм, на ее поверхности располагался заземленный электрод. Второй электрод диаметром 2 мм, на который подавалось высокое напряжение, через фторопластовую трубку вводился в пробирку. Зазор между электродом и внутренней поверхностью пробирки заполнялся порошком ПП со средним диаметром 50 мкм. Нанокomпозиты 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. Нанокomпозитные порошки сушили в течение суток. Образцы выдерживаются 3–5 мин при $T_{пл}$ полимера под небольшим давлением, а затем при этой же температуре давление медленно поднимается до 15 МПа, и в таком состоянии образец выдерживается 10–15 мин. Далее снимается давление и композиция охлаждается.

С целью получения образцов с различными надмолекулярными структурами использовали два режима: в первом случае образцы, полученные горячим прессованием, охлаждали медленно до комнатной температуры со средней скоростью 2 град/мин. Эти образцы называются «медленно охлажденные» (МО). Во втором случае композиции охлаждали до комнатной температуры со скоростью 50 град/мин. Эти образцы называются «быстро охлажденные».

Результаты и обсуждение

Изучены рельефы образцов нанокomпозитов ПП+CdS, полученных при различных температурно-временных режимах кристаллизации методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 1 приведены АСМ изображения нанокomпозитов ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» и медленное охлаждение. АСМ исследование рельефа образцов нанокomпозитов ПП+CdS, полученных при различных температурно-временных режимах кристаллизации, показывает, что на

поверхности образцов меняются структурные элементы нанокomпозиций. Видно, что при медленно охлажденных образцах рельеф нанокomпозиций становится более упорядоченным, чем при быстро охлажденных. Известно, что при медленном охлаждении полимеров и композиций на их основе увеличиваются надмолекулярные структуры композитных материалов, то есть крупносферолитные образования намного увеличиваются по сравнению с быстро охлажденными. Уменьшение упорядоченных областей в образцах нанокomпозиций, полученных в режиме быстрого охлаждения, видимо, связано с мелкими хаотическими кристаллическими структурами. Согласно АСМ исследованию образцов с изменением температурно-временного режима кристаллизации размеры наночастиц CdS в ПП изменяются.

На рис. 2 показаны анализ свойств поверхности и гистограмма значений элементов изображений нанокomпозиций ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» (1) и медленное охлаждение (2). Отмечено, что среднеквадратичная шероховатость поверхности нанокomпозиций ПП+CdS в зависимости от режима получения меняется, то есть для образцов, полученных в режиме «закалка в воде», шероховатость составляет 10–20 нм, а для образцов, полученных в режиме медленного охлаждения, – 20–40 нм.

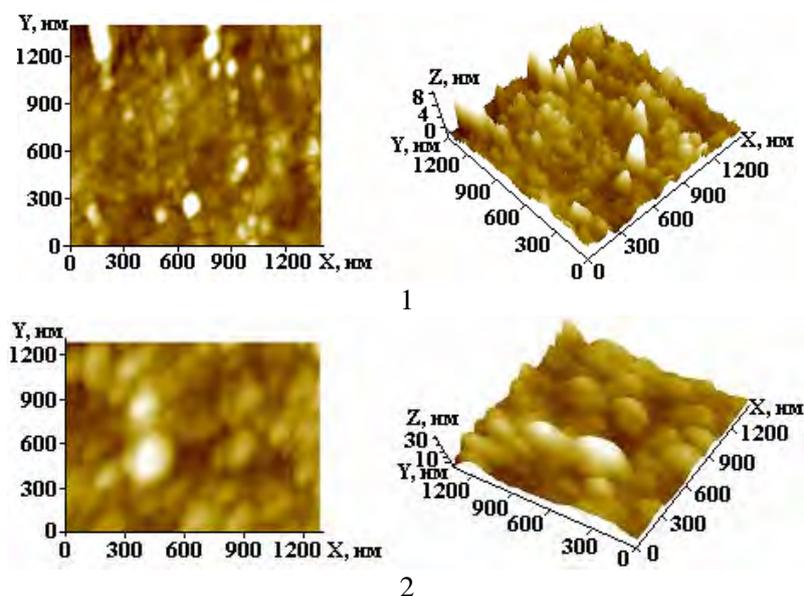


Рис. 1. АСМ изображения нанокomпозиций ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» (1) и медленное охлаждение (2)

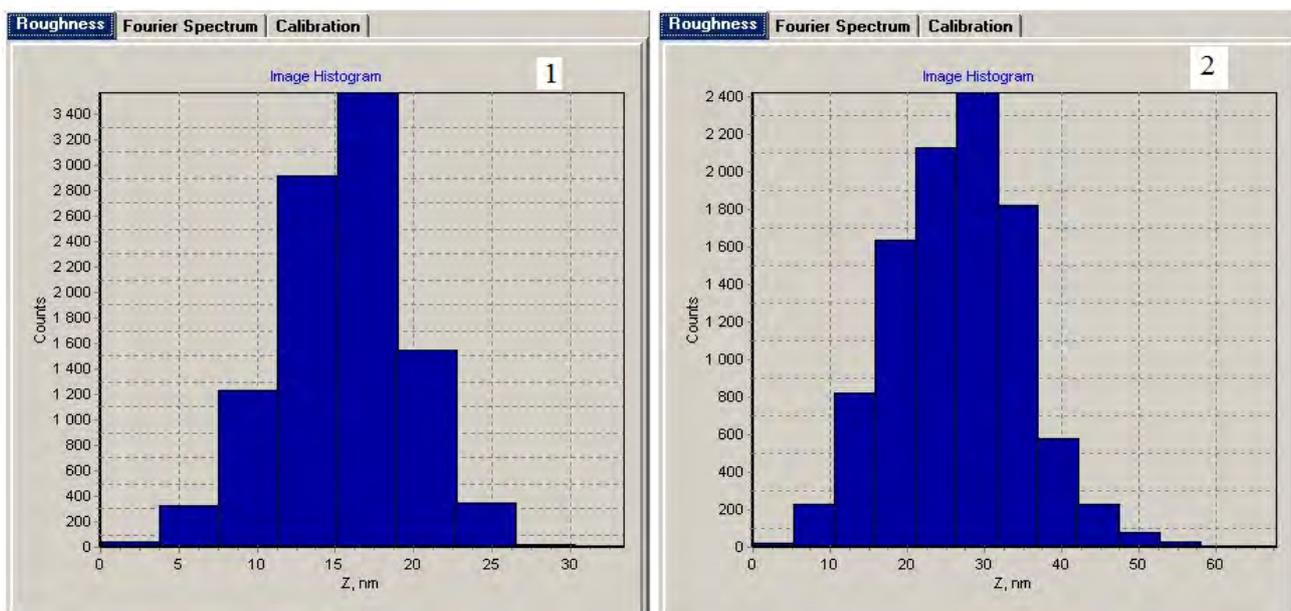
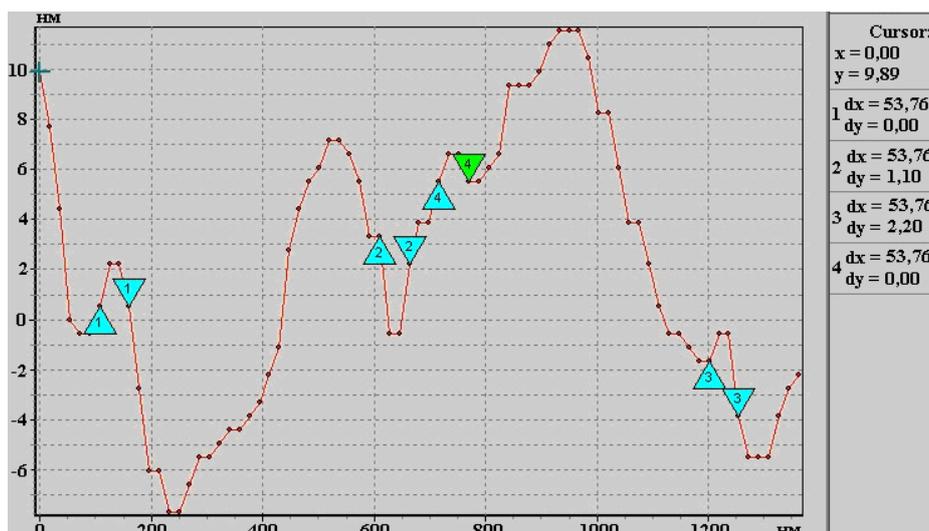


Рис. 2. Анализ свойств поверхности и гистограмма значений элементов изображений нанокomпозиций ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» (1) и медленное охлаждение (2)

Размеры пор в полимерной матрице и наночастиц CdS в матрице ПП изучены на сканирующем атомном силовом микроскопе и приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что размеры наночастиц CdS в ПП для образцов, полученных в режиме «закалка в воде», составляют 35–37 нм, а для образцов, полученных в режиме медленного охлаждения, – 55 нм.



a



б

Рис. 3. Размеры наночастиц CdS в матрице ПП, полученных в режимах «закалка в воде» (а) и медленное охлаждение (б)

Исследовано влияние температурно-временного режима кристаллизации на электрическую прочность полимерных нанокомпозиций ПП+CdS и установлено, что электрическая прочность образцов нанокомпозиций, полученных в режиме медленного охлаждения, больше, чем для образцов нанокомпозиций, полученных в режиме «закалка в воде» (рис. 4). Закономерность изменения электрической прочности нанокомпозиций в зависимости от объемного содержания CdS сохраняется. Увеличение электрической прочности нанокомпозиций образцов, полученных в режиме медленного охлаждения скорее всего связано с увеличением межфазных взаимодействий компонентов композиций. Рост электрической прочности нанокомпозиций до 0,6% об.сод. концентрации CdS, по нашему мнению, связан со структурированием полимерной матрицы вокруг частиц CdS. До 0,6% об.сод. добавок CdS в полимерную матрицу наночастицы CdS играют роль центра кристаллизации для полимерных матриц. Дальнейшее уменьшение электрической прочности с увеличением концентрации наночастиц CdS связано с уменьшением доли полимерной матрицы и с разрушением ее структуры. Увеличение электрической прочности образцов нанокомпозиций, полученных в режиме

медленного охлаждения, связано с увеличением межфазного взаимодействия компонентов композиций, а увеличение размеров наночастиц – с повышением вероятности коагуляции частиц CdS. Известно, что образование химической связи между атомами фотополупроводника 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 фотолюминесцентного полупроводника и полимерной матрицы определяется характером взаимодействия на межфазной границе. Так как наночастицы проявляют большую химическую активность, то степень взаимодействия для компонентов наноконпозиций больше, межфазные взаимодействия между компонентами наноконпозиций должны повлиять на фотолюминесцентные свойства наноконпозиций.

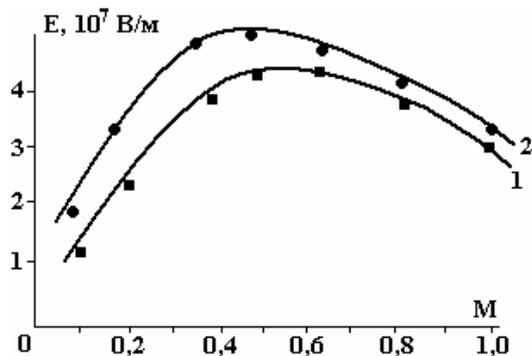


Рис. 4. Зависимость электрической прочности наноконпозиций ПП+CdS, полученных в режимах «закалка в воде» (1) и медленное охлаждение (2) от концентрации исходных растворов

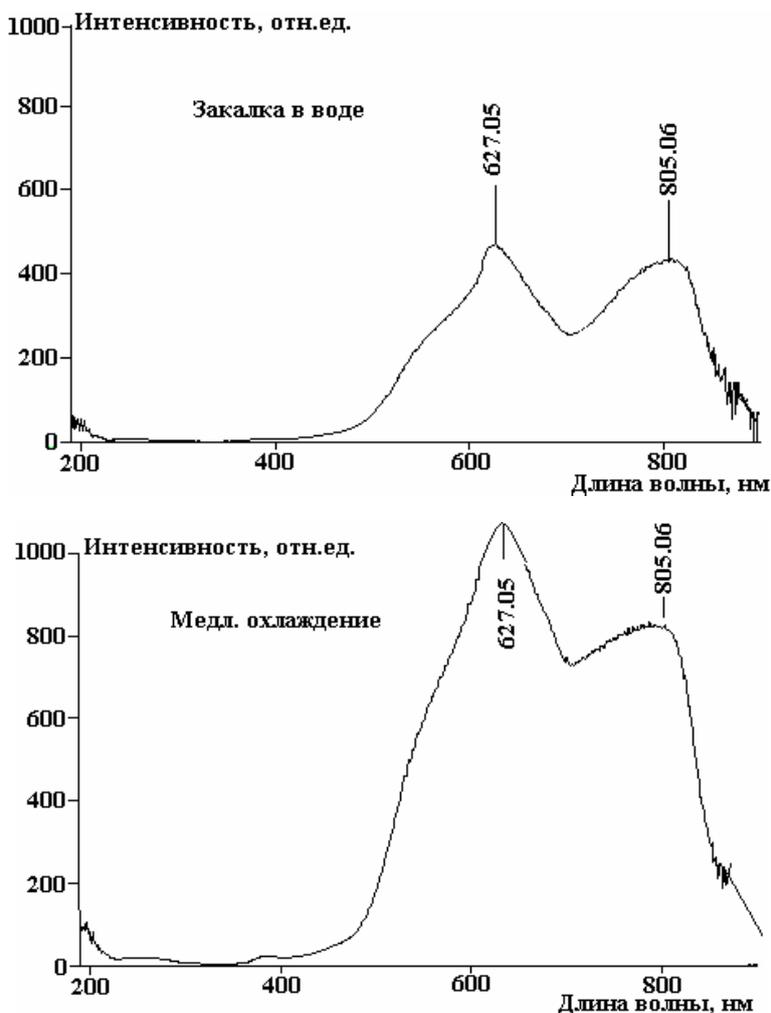


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции наноконпозиций ПП+CdS, полученных в режиме медленного охлаждения и в режиме «закалка в воде»

Изучены спектры люминесценции нанокomпозиций ПП+CdS в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации. На рис. 5 приведены спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПП+CdS, полученных в режиме медленного охлаждения и в режиме «закалка в воде».

Из рис. 5 видно, что наблюдаются три максимума в области длин волн 534, 627 и 805 нм, а амплитуда максимумов в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации меняется. Амплитуда ФЛ увеличивается с уменьшением скорости охлаждения расплава нанокomпозиций.

Увеличение амплитуды ФЛ образцов нанокomпозиций, полученных в режиме медленного охлаждения, связано с увеличением межфазного взаимодействия компонентов композиций, которые приводят к возбуждению в CdS новых дополнительных люминесцентных центров.

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. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V. Photoluminescence in the polymer nanocomposites on the basis of PP+CdS. *The Journal of American Science*. 2007, **3**(4), 62–67.
4. Магеррамов 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), 71–74.
5. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V. Role of phase interactions in formation of photoluminescent and dielectric properties of polymeric nanocomposites. *Journal Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications*. 2009, **3**(12), 1348–1353.
6. Ramazanov M.A., Ismailov A.A. Influence of temperature condition of crystallization and discharge processing on spectra of photoluminescence of compositions on the basis of polymer-semiconductor. *Fizika*. 2002, **8**(2), 16–18.
7. Абасов С.А., Ибрагимова Х.С., Рамазанов М.А. Влияние температурно-временного режима кристаллизации и электрического поля на теплофизические и прочностные свойства композиций на основе полимеров и пьезокерамиков. *Fizika*. 2007, **13**(1–2), 137–138.
8. Шахтагинский М.Г., Мамедов А.И., Курбанов М.А., Рамазанов М.А., Гасанов А.Ш., Алиев Н.Г., Алиев Н.Н. *Способ получения материалов для пьезоэлементов*. А.С. СССР №14816 З. 22.01.1989. Б.И., 1989, (4).

Поступила 02.02.11

После доработки 23.02.11

Summary

In this work is given results of influence of temperature and time regimes of crystallization on the structures and properties nanocompositions on the basis of polypropylene and cadmium sulphide, prepared from polymer, treated by electrical discharge in air quality. Has been shown temperature and time of crystallization and other technological regimes change supramolecular structure of the polymer, interphase interactions between components of compositions and thickness of interphase layer.