

УДК 541.64:539.3

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

А.А.ШУКЮРОВА, М.А.НУРИЕВ, А.И.ГАСЫМОВА, И.М.НУРУЕВ,
А.Ш.МАММАДОВА

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, Б.Вахабзаде, 9
musa_nuriev@mail.ru*

Получена: 17.06.2021
Принята к печати: 17.09.2021

Ключевые слова: нанокompозит, адсорбционно активная среда, политетрафторэтилен, полиэтилен, сульфид кадмия, спектр поглощения, ориентационная вытяжка.

РЕФЕРАТ

Исследованы особенности формирования структуры нанокompозита на основе ориентированного полиэтилена (ПЭ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) в жидкой адсорбционно-активной среде (ААС) с дальнейшим формированием наночастиц сульфида кадмия (CdS) в этих порах методом химической сорбции. Полученные нанокompозиты изучены насканирующем электронном микроскопе (СЭМ) и идентифицированы методом ЕДРС (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия). Сравнением зависимостей $(h\nu - \alpha)^{-2} - f(h\nu)$, полученных из оптического поглощения образцов, показано, что с увеличением числа циклов формирования наблюдается увеличение размеров сформированных наночастиц. Изменение числа циклов формирования наночастиц CdS от трех до шести сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны E_g от $-4,2$ эВ для ПТФЭ до $-2,85$ эВ для композита ПТФЭ/циклCdS, соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бурно развивается направление, связанное с получением и исследованием нового композиционного наноматериала с уникальными свойствами. Большой интерес представляют композиты на основе полимеров и полупроводниковых наночастиц [1-4]. В этих нанокompозитах высокие физико-механические характеристики обеспечиваются полимерной матрицей, а высокие электроактивные свойства - соответствующими высокодисперсными наполнителями. Композиты с полупроводниковыми наполнителями из группы A^2B^6 обладают широким спектром поглощения и ярко выраженной люминесценцией в видимой области спектра, а также сенсорными свойствами [3-5]. Управляя составом и размерами наночастиц в полимерной матрице, мож-

но получить нанокompозиты с улучшенными свойствами [6,7]. Путем механического смешения порошка полимера и оксидов (CoO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO) получают композиты с магнитными, сенсорными и физико-механическими свойствами.

Одним из перспективных методов получения полимерных нанокompозитов является формирование полупроводниковых наночастиц в предварительно созданных порах полимерной матрицы [8-11]. Путем делокализованного крейзинга полимеров в жидкой адсорбционно активной среде (ААС) можно получить полимерную матрицу с пористой структурой. В дальнейшем, формированием в этих порах сульфидов металлов (CdS, PbS, ZnS, Cu₂S), могут быть получены нанокompозиты, обладающие фоточувствительными и люминесцентными свойствами.

Целью настоящей работы является создание нанопористой структуры (НПС) в кристаллизующихся полимерах путем ориентационной вытяжки в адсорбционно-активной жидкой среде и формирование наночастиц CdS в этих порах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись промышленные пленки политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полигидрил низкой плотности (ПЭНП) толщиной ~20мкм и ~60мкм, соответственно. Создание нанопористой фибриллярной структуры осуществляется путем ориентационной вытяжки лопатообразной части полимерного образца в жидкой, адсорбционно-активной среде (ААС). Режим ориентационной вытяжки для формирования оптимальной пористой структуры определяли экспериментально, и во время сорбции ионов степень ориентации полимерной пленки составляла ~80-100% от исходной длины. Методика создания пористой структуры в полимерных пленках коротко описано в работе [11]. В дальнейшем, методом послойной хемосорбции в этих порах полимера формируются наночастицы полупроводников различного стехиометрического состава в зависимости от назначения полученного композита.

В данной работе, в порах предварительно ориентированных образцов пленок ПТФЭ и ПЭНП были сформированы наночастицы CdS. Для формирования наночастиц CdS были использованы растворы солей хлорида кадмия (CdCl₂) и сернистого натрия (Na₂S) с концентрацией ~0.1мол/л. В процессе формирования наночастиц CdS сначала производили сорбцию в поры полимера ионов серы S²⁻, а после промежуточной промывки дистиллированной водой ориентирующей пленки проводили сорбцию ионов кадмия Cd²⁺. Этим заканчивался один цикл формирования наночастиц. Каждый раз после процесса сорбции ионов пленки промывались дистиллированной водой. Изменяв число циклов и времени сорбции ионов, регулировали размеры и количество наночастиц в порах полимерной матрицы. Количество сформированных наночастиц в полимер-

ной матрице определялось весовым методом, и полученные данные представлены в Таблице.

Таблица
Количественная оценка перехода от циклов формирования к объемному содержанию сформированных наночастиц в полимерной матрице.

	3 цикл	6 цикл
ПЭНП/CdS	1,5%об.	2,7%об.
ПТФЭ/CdS	2,3%об.	4,8%об.

Контроль внедрения наночастиц CdS в полимерную матрицу осуществлялся по изменению цвета полимерной пленки после каждого цикла формирования и изучением оптических свойств полученных нанокомпозитов. Спектры поглощения образцов были сняты в спектрофотометре Cary Scan-50 в диапазоне частот 200~800нм. Микроскопические снимки образцов были получены с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) NanoEducator и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) типа СЗМУ-Л5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При визуальном исследовании поверхности полученных пленок нанокомпозитов можно обнаружить, что изменению цвета подвергается лопатообразная часть пленки, которая остается между направляющими роликами и находится в солевом растворе при эксперименте, а прилегающие к этим роликам части пленки с двух сторон не меняют цвет. На Рис. 1. представлены СЗМ снимки поверхности исходных и ориентированных пленок ПТФЭ и ПЭНП, а также наполненных наночастицами CdS образцов нанокомпозитов ПТФЭ/CdS и ПЭНП/CdS.

Из микроскопических снимков, сравнивая размеры пленок по оси Z в трехмерной координатной системе, можно обнаружить, что у пленок, подвергнувшихся ориентационной вытяжке, появляются кресты с размерами до ~600nm для ПТФЭ и ~270nm для ПЭНП. Эти структуры наблюдаются по всей поверхности пленки. Видно, что у образцов нанокомпозитов размеры неровностей поверхности по оси Z значительно уменьшаются, что связано с заполнением пористой структуры полимерной матрицы наночастицами CdS.

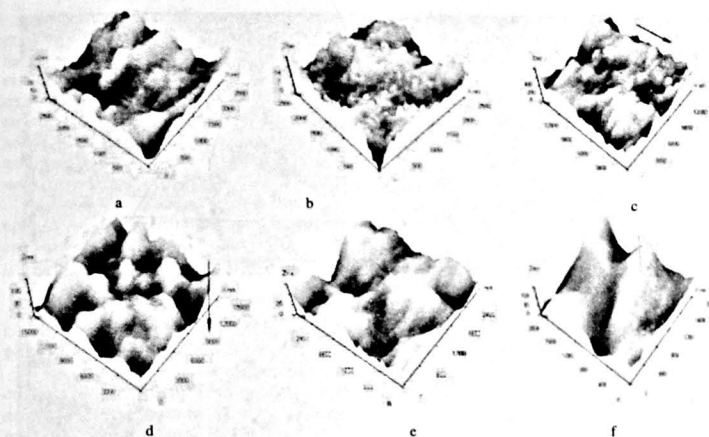


Рис. 1

Микроскопические снимки поверхности исходных (а, б), подвергнувшихся ориентационной вытяжке пленок ПТФЭ и ПЭНП (с, д), где оси показывают направление ориентации, и нанокомпозитов ПТФЭ/CdS и ПЭНП/CdS (е, ф).

Микрофотографии, сделанные с помощью СЗМ, не дают конкретного представления о составе, структуре и размерах наночастиц, сформированных в порах полимерной матрицы. Чтобы устранить этот недостаток полученные структуры были исследованы способом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с большой разрешающей способностью типа JSM-7600F. На Рис.2 и Рис.3 представлены микрофотографии СЭМ нанокомпозита сформированных при разных циклах формирования на основе ориентированных пленок ПЭНП и ПТФЭ.

Известно, что при ориентационной вытяжке ПЭНП формируются слоистые пористые структуры. При получении композита ПЭНП/3цикл.CdS поверхности образца покрываются наночастицами неопределенного размера. По мере увеличения числа циклов формирования до шести (ПЭНП/6 цикл.CdS) образуются наночастицы размерами 20-50нм, и мы предполагаем, что эти частицы образуются в результате агломерации из более мелких частиц. В композитах ПТФЭ/3цикл.CdS в

отличие от композитов ПЭНП/3цикл.CdS формируются частицы с определенными размерами (10-30нм). С увеличением количества циклов до ПТФЭ/6цикл.CdS формируются агломераты с более высокими размерами (d≥100нм), образующиеся, в свою очередь, из частиц CdS с размерами 20-50нм и их агломерациями.

Одновременно с СЭМ исследованиями была проведена энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС) этих структур. На Рис.3 показаны спектры ЭДРС и анализ состава композитов ПТФЭ/CdS и ПЭНП/CdS с шестью циклами формирования наночастиц CdS. В спектрах ЭДРС как композитов ПЭНП/CdS, так и композитов ПТФЭ/CdS наблюдаются достаточно яркие рефлексы, относящиеся как к атомам кадмия (Cd), так и серы (S). Кроме этого, наблюдаются рефлексы, относящиеся к макромолекулам полимерной матрицы (С и F), медной подложке (Cu) и напыленной на поверхность композита платиновой пленке (Pt).

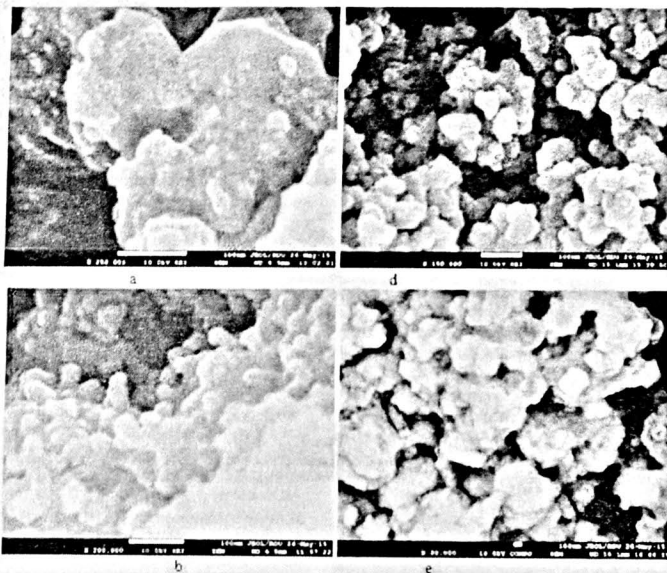


Рис. 2

Микрофотографии СЭМ нанокompозитов ПЭНП/СdS (a,b) и ПTFЭ/СdS (c,d) полученных при трех (a,d) и шести (b,c) циклах формирования на основе ориентированных пленок ПЭНП и ПTFЭ.

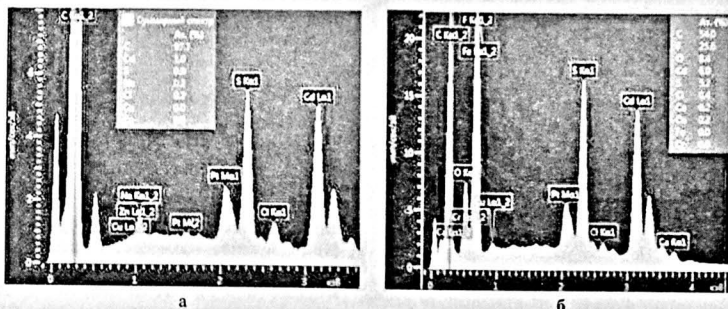


Рис. 3

Спектры ЭДРС композитов ПЭНП/СdS (a) и ПTFЭ/СdS (б) с шестью циклами формирования наночастиц СdS.

Как известно, СdS является фоточувствительным полупроводником, и композиты с наночастицами СdS должны проявлять активные фото- и оптические свойства [12,13]. Исследование оптических свойств показало, что композиты ПЭНП/СdS и ПTFЭ/СdS обладают достаточно выраженными спектрами поглощения, которые изменяются в зависимости от числа циклов формирования.

Известно, что в полупроводниках для прямых переходов коэффициент поглощения определяется, как указано в работе [14],

$$\alpha \sim h\nu^{-1} \cdot (h\nu - E_g)$$

где α - коэффициент поглощения, $h\nu$ - энергия фотонов, E_g - ширина запрещенной зоны.

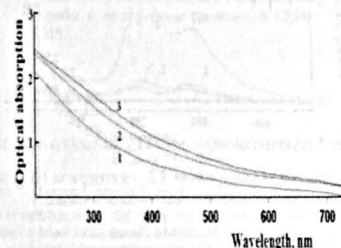
На основе представленной формулы, построив зависимости $(h\nu \cdot \alpha)^2 = f(h\nu)$, была определена ширина запрещенной зоны полупроводникового наполнителя. На Рис. 4 представлены спектры поглощения исходного полимера ПTFЭ и образцов нанокompозитов ПTFЭ/СdS с различными циклами формирования.

Для идентичности исследуемые образцы ориентированного ПTFЭ и нанокompозита ПTFЭ/СdS были изготовлены на основе пленок, вырезанных из одного и того же рулона промышленного образца. Как видно из спектров поглощения (Рис. 4а), с увеличением числа циклов формирования коэффициент поглощения α образцов увеличивается и изменяется угол наклона касательной в начале края поглощения.

На Рис. 4(б) представлена зависимость $(h\nu \cdot \alpha)^2 = f(h\nu)$ для ПTFЭ и композитов ПTFЭ/СdS с тремя и шестью циклами формирования, из которой была определена ширина запрещенной зоны E_g по точке пересечения касательной прямой с осью абсцисс.

Если сравнить значения ширины запрещенной зоны исходной пленки E_g и образцов композитов видно, что увеличение числа циклов формирования сопровождается смещением значений E_g в сторону низких энергий. Полученные значения E_g показывают, что с увели-

чением числа циклов формирования наблюдается укрупнение размеров сформированных наночастиц. Одновременно, этот процесс сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны E_g от $\sim 4,2$ эВ для исходного полимера до $\sim 2,85$ эВ для композита ПTFЭ/СdS с шестью циклами формирования. Ширина запрещенной зоны E_g для СdS, как известно, изменяется в интервале $2,42 \pm 2,53$ эВ, и полученные нами величины хорошо согласуются с литературными данными [15,16].



а

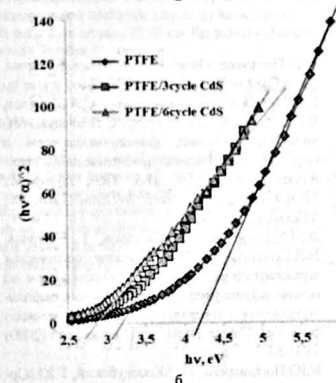


Рис. 4

а - спектры поглощения ПTFЭ (1) и нанокompозитов ПTFЭ/СdS с различным числом циклов формирования: 2 - 3 цикла, 3 - 6 циклов; б - зависимости $(h\nu \cdot \alpha)^2 = f(h\nu)$ полимера ПTFЭ и нанокompозитов ПTFЭ/СdS с тремя и шестью циклами формирования.

Фото и люминесцентные свойства этих композитов имеют большое значение с точки зрения их применения. Поэтому были изучены люминесцентные свойства нанокompозитов ПТФЭ/CdS с разными числами циклов формирования. Спектры люминесценции композитов были получены с помощью спектрофотометра Varian Cary Eclipse (Рис.5).

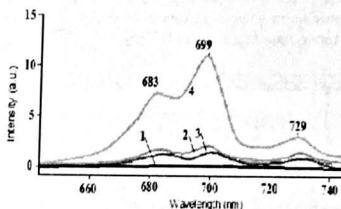


Рис. 5

Спектры люминесценции нанокompозитов ПТФЭ/CdS: 1-0 циклов; 2 - 3 цикла CdS; 3 - 6 циклов CdS; 4 - 16 циклов CdS

Как видно, в спектрах есть три максимума при длинах волн 683, 699 и 729нм. По мере увеличения числа циклов в нанокompозитах ПТФЭ/CdS интенсивность максимумов увеличивается, и они несколько смещаются в сторону малых длин волн. Мы полагаем, что причиной этого смещения является рост размера наночастиц с увеличением количества циклов формирования.

Таким образом, можно сказать, что путем создания пористой структуры методом ориентированной вытяжки полимерной пленки в ААС с последующим формированием методом послойной хемосорбции наночастиц различного назначения в этих порах можно получать нанокompозиты с различными свойствами в зависимости от типа нанополнителя. Непосредственный синтез наноразмерных частиц различного размера и объемного содержания в оптически прозрачных полимерных матрицах позволяет создать эластичные материалы, сохраняющие свойства наночастицы, расширяя и обеспечивая возможность их практического применения.

некоторых органических соединений, *Электронная обработка материалов*, 6 (2007) 119-123.

1. А.О.Третьяков, *Оборудование и инструменты*, 37 (2003) 18-19.
2. П.В.Морозов, Е.И.Григорьев, С.А.Завьялов, В.Г.Клименко, С.А.Озерин, С.Н.Чвалун *Оптические свойства, фотопроводимость и структура полимерных нанокompозитов поли-кислород-РbS, CdS, ZnS, TiO₂, Матер. VII Межд. Науч.-техн. конф. INTERMATIC-2009, Москва, (2009) 217-219.*
3. Д.М.Кульбацкий, Н.М.Ушаков, Г.Ю.Юрков, В.Я.Подвингалкин. *Исследование оптических характеристик композиционных материалов на основе наночастиц сульфида кадмия стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления, Оптика и спектроскопия*, 106 (2009) 780-784.
4. К.Ю.Пономарева, И.Д.Косодубский, Г.Ю.Юрков, Е.В.Третьяченко. *Синтез и свойства наночастиц CdS в полиэтиленовой матрице, Неорганические материалы*, 43 (2007) 1295-1302.
5. М.Б.Муратов, М.А.Нуриев, Г.М.Эйвазова. *Чувствительность композитов на основе желатина и наночастиц Cu₂S и CdS к парам*

10. А.Л.Волынский, А.Е.Микушев, Л.М.Ярышева, П.Ф.Бакеев. *Крейслер в жидких средах-основа для создания уникальной метода модификации полимеров, Росс. Хим. Журнал*, XLIX №6 (2005) 118-128.
11. А.М.Магеррамов, М.А.Нуриев, А.А.Шукурова. *Электрические свойства наноструктурированных пленок политетрафторэтилена, Пластические массы*, 10 (2012) 7-9.
12. М.Н.Журалева, В.И.Кочубей, К.В.Запис, И.Д.Косодубский, К.Ю.Пономарева. *Оптические свойства композиционного материала: наночастицы сульфида кадмия в матрице полиэтилена, Вест. Северо-Кавказ. ГТУ*, 1 (2006) 5-11.
13. М.Б.Муратов, Г.М.Эйвазова, Ф.Н.Багиров, А.К.Оруджов. *Свойства наночастиц CdS,*

сформированных в объеме полимерной матрицы, Нанотехника 2 (2006) 56-58.

14. С.И.Садовников, Н.С.Кожванникова, А.А.Ремпель. *Структура и оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида свинца, ФТП*, 44 (2001) 1394-1400.
15. А.Н.Георгибиди *Широкозонные полупроводники A³B⁵ и перспективы их применения, УФН*, 113 (1974)129-155.
16. Н.Г.Ливен, Л.П.Шербак, П.И.Фейчук, С.М.Калимчук, С.Г.Крылюк, Д.В.Корбутюк. *Термостимулированные эффекты синтеза нанокристаллов сульфида кадмия, Конденсированные среды и межфазные границы*, 8 (2006) 315-319.

KRISTALLAŞABİLƏN POLİMERLƏRLƏ KADMİUM SULFİD ƏSASINDA ALINMIŞ NANOKOMPÖZİTLƏR

ə.ə.ŞUKUROVA, M.A.NURİYEV, A.I.QASIMOVA, İ.M.NURUYEV, A.Ş.MƏMMƏDOVA

Polyetilen və polietetrafloretillen təbəqələrinin adsorbsion aktiv müəhdə oriyentasiyası zamanı polimerdə yaranan məsələrdə kimyəvi sorbsiya metodu ilə CdS nanohissəciklərinin formalaşdırılması əsasında nanokompozit strukturlarının formalaşdırılması xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Alınmış nanokompozitlər skanediq elektron mikroskopu (SEM) ilə öyrənilmiş və tərkibinin enerjidiqspers rentgen spektroskopiyası (EDRS) ilə identifikasiyası aparılmışdır. Nümunələrin optik udulma spektrindən alınmış (hν_a)=f(hν) əsliqlərinin müqayisəsindən görünür ki, formalaşdırılma tsikllərinin artması ilə hissəciklərin ölçüləri də artır. CdS nanohissəciklərinin formalaşdırılmasının üç tsikldən altı tsiklə kimi artması, PTFE-nin Fq qadagan olunmuş zonası qıymətinin -4,2eV-dan PTFE/6tsiklCdS üçün -2,85eV-ə qədər azalması ilə müşayiət olunur.

NANOCOMPOSITES BASED ON CRYSTALLINE POLYMERS AND CADMIUM SULFIDE

A.A.SHUKUROVA, M.A.NURIEV, A.I.GASIMOVA, İ.M.NURUYEV, A.Ş.MAMMADOVA

The features of the formation of the structure of a nanocomposite based on oriented polyethylene (PE) and polytetrafluoroethylene (PTFE) in a liquid adsorption active medium (AAM) with the further formation of cadmium sulfide (CdS) nanoparticles in these pores by the method of chemical sorption have been studied. The resulting nanocomposites were studied by a scanning electron microscope (SEM) and identified by EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy). Comparison of the dependences (hν_a)=f(hν) obtained from the optical absorption of the samples shows that with an increase in the number of formation cycles, an increase in the size of the formed nanoparticles has been observed. A change in the number of cycles of formation of CdS nanoparticles from three to six has been accompanied by a decrease in the band gap E_g from -4.2eV for PTFE to -2.85eV for the PTFE/6cycle CdS composite, respectively.