

SINTEZA, STRUKTURNA I LUMINESCENTNA SVOJSTVA KOMPOZITA IZOTAKTIČNOG POLIPROPILENA I $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ NANOPRAHA

Željka Andrić¹, Miroslav D. Dramićanin¹, Vukoman Jokanović², Zoran Stojanović¹

¹Institut za nuklearne nauke "Vinča", P.O.Box 522, 11000 Beograd, Srbija i Crna Gora

²Institut za tehničke nauke SANU", Knez Mihajlova 34/IV, 11000 Beograd, Srbija i Crna Gora

Sadržaj - U radu su analizirana svojstva kompozita sačinjenog od izotaktičnog polipropilena, kao polimerne komponente, i silikatnog praha dopiranog optički aktivnom retkom zemljom, europijumom, kao nanostrukturne komponente. Prikazan je način na koji je ispitivani kompozit dobijen. Termohemijske osobine kompozita određene su DSC i TG merenjima, a struktura rendgenskom difrakcijom. Emisiona svojstva određena su merenjem intenziteta fosforescence i vremena života emisije $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza dobijenih kompozitnih filmova na sobnoj temperaturi. Utvrđeno je da sintetisani kompozit poseduje intenzivnu luminescentnu emisiju karakterističnu za trovalentni europijumski jon, kao i veliku vrednost vremena života luminescence.

1. UVOD

Poslednjih godina sve veći broj istraživanja fokusira se na dobijanje i proučavanje kompozita sačinjenih od nanostrukturnih i polimernih materijala [1,2]. Na ovaj način želi se postići inkorporiranje nanočestica unutar već definisanog matriksa. Razlozi za to su mnogostruki. Nanočestice unutar takve matrice zadržavaju svoje specifične osobine. Pozitivna svojstva polimernog materijala ostaju takodje nepromenjena u nastalom kompozitu.

U našem istraživanju, kao nanomaterijal, korišćen je prah SiO_2 . Nanoprah je dopiran retkom zemljom, europijumom, kao optički aktivnom komponentom. Europijum je odabran iz više razloga. On se koristi kao model sistem za praćenje uticaja sredine na optičke osobine. Na osnovu promene njegovih optičkih osobina unutar nekog ispitivanog sistema može se zaključiti kakav će uticaj takav sistem imati na neku drugu optički aktivnu retku zemlju. S druge strane, europijum je tzv. crveni fosfor i koristi se za dobijanje crvene boje u mnogim optoelektronskim aplikacijama.

Sam polimerni matriks, izotaktični polipropilen, zadržava sve svoje pozitivne mehaničke i termičke osobine karakteristične za polimerne materijale. Usled jednog od važnih svojstava polimernih materijala, hemijske inertnosti, dobijeni kompozit se ne razgrađuje spontano.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kompozitni filmovi dobijeni su topljenjem u presi na 195°C mešavine prahova izotaktičnog polipropilena i nanopraha SiO_2 dopiranog europijumom. Odnos ova dva praha u smesi iznosio je izotaktični polipropilen : SiO_2 dopiran europijumom = 99:1.

Korišćen je komercijalni prah izotaktičnog polipropilena (iPP Odžaci). Nanoprah $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ dobijen je sol-gel metodom. Početni silikatni sol dobijen je luženjem vodenog stakla. Sol je

zatim dopiran europijumom u količini od 3at%. Kao prekursor za europijum korišćen je Eu_2O_3 (LABOSI, 99.99%) rastvoren u azotnoj kiselini (Zorka Šabac, p.a.). Geliranje je izvršeno laganim ukapavanjem 0.1M NH_4OH (Zorka Šabac, p.a.) u silikatni sol dopiran europijumom do formiranja monolitnog gela. Dobijeni gel je zatim sušen na 550°C u toku 5h [3-5]. Smeša ova dva praha je prvo aktivirana u mlinu a zatim je prah u kalupima topljen u presi. Na taj način dobijene su tanke folije kompozita. Dobijene folije hladjene su na dva načina: brzo, potapanjem u smesu led-voda i lagano, hladjenjem u presi.

Transmisiona elektroska mikroskopija obavljena je na uređaju "JOEL JAM 2000 FX". Svetlosno rasejanje mereno je u dinamičkom modu na uređaju "Light Scattering System BI-200SM, Brookhaven Instruments". Širokougaona difrakcija rentgenskog zračenja vršena je na instrumentu PHILIPS 1020. Termogravimetrijska merenja obavljena su na uređaju "Perkin-Elmer System 4 Thermal Analysis" u struji vazduha, a DSC merenja na uređaju "Perkin-Elmer DSC 2 Differential Scanning Calorimeter" u struji azota. Fosforescencija je merena na uređaju "PerkinElmer LS45 Luminescence Spectrometer".

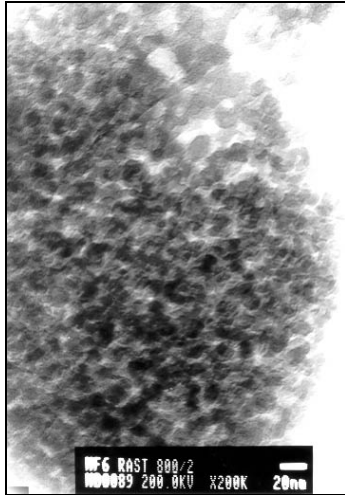
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Prosečna veličina čestice sola utvrđena je merenjem svetlosnog rasejanja. U Tabeli 1. data je raspodela veličine čestica određena ovom metodom. Vidimo da je raspodela uniformna i da je 98% čestica sola veličine 7.7 ± 0.5 nm. Preostalih 2% čine aglomerati veće veličine.

Tabela 1. Raspodela veličina čestica u solu određena merenjima svetlosnog rasejanja

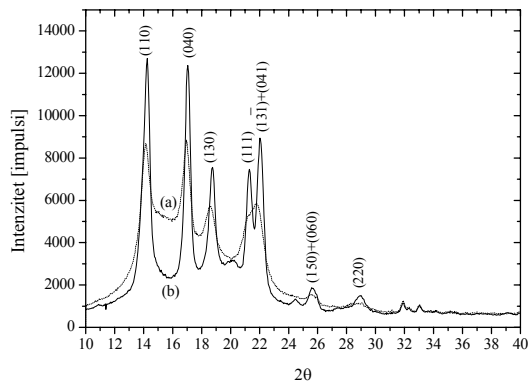
d (nm)	Udeo (%)	d (nm)	Udeo (%)
< 4.5	0	13.7	0
5.0	0	15.8	0
5.8	0	18.3	0
6.6	0	21.1	0
7.7	98	24.4	0
8.9	0	28.2	1
10.3	0	32.6	1
11.8	0	> 33.0	0

Transmisionom elektronskom mikroskopijom utvrđena je prosečna veličina čestice praha. Na Slici 1. prikazan je TEM snimak nanostrukturnog praha SiO_2 . Vidimo da se prah sastoji od malih čestica sfernog oblika približne veličine od 10 nm.



Slika 1. TEM snimak čestica praha

Strukturalna svojstva sintetisanog kompozita određena su širokougaonom difrakcijom rentgenskog zračenja. Na Slici 2. prikazani su difraktogrami kompozita hladjenog u smesi led-voda (a) i hladjenog u presi (b). Uočavaju se karakteristične refleksije svojstvene α -formi izotaktičnog polipropilena čija je prostorna grupa C2/c [6]. Može se proceniti na osnovu intenziteta pikova sa Slike 2. da je stepen kristaliničnosti polimerne folije znatno veći u slučaju uzorka hladjenog u



Slika 2. XRD kompozita: a) hladjenje u smesi led-voda, b) hladjenje u presi.

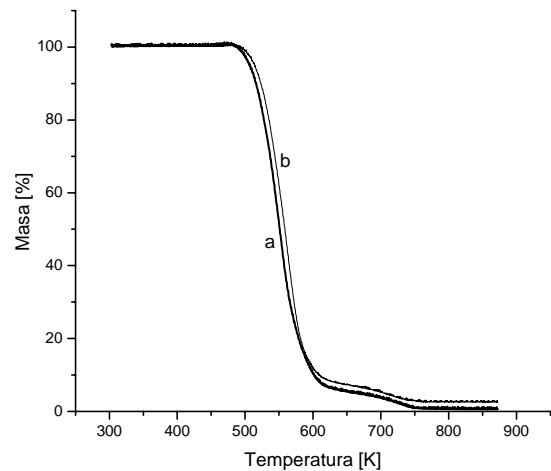
presi u odnosu na uzorak hladjen u smesi led-voda. Razlog leži u tome što je vreme hladjenja kod uzorka iz prese znatno duže tako da je sistem imao više vremena da se bolje uredi nego sistem hladjen znatno brže u smesi led-voda.

Termohemijske osobine dobijenih kompozita određene su TG i DSC merenjima. Slika 3. pokazuje TG krivu čistog komerijalnog polipropilena i krivu kompozita hladjenog u smesi led-voda.

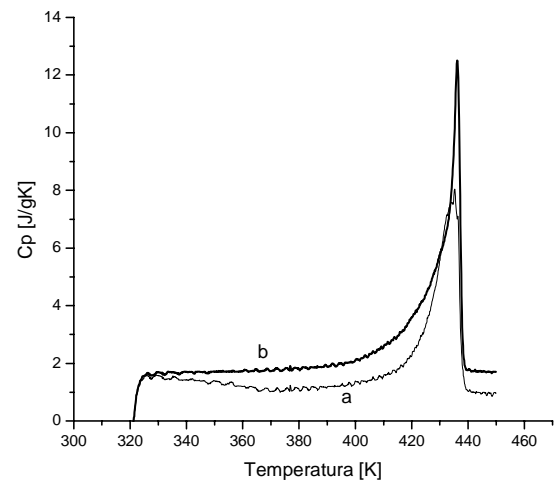
Vidimo da je termička degradacija ista kod čistog polipropilena i dobijenog kompozita. Degradacija započinje na oko 480 K i teče u dva koraka do oko 760 K. Jedina razlika leži u ostatku koji je kod kompozita nešto veći i može se pripisati

datoj neorganskoj komponenti, $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$. Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da je izotaktički polipropilen u sintetisanom kompozitu zadržao svoje specifične termodegradabilne osobine.

Na Slici 4. prikazane su DSC krive kompozita dobijenih različitim načinima hladjenja. Vidimo da je površina ispod pikova različita. To pokazuje da je stepen kristaliničnosti u kompozitima različit. Određivanjem površine ispod pikova dobijene su sledeće vrednosti: 99.6 J/g za uzorak hladjen u presi i 74.7 J/g za uzorak hladjen u smesi led-voda.



Slika 3. TG krive: a) čist komerijalni polipropilen, b) kompozit hladjen u smesi led-voda.

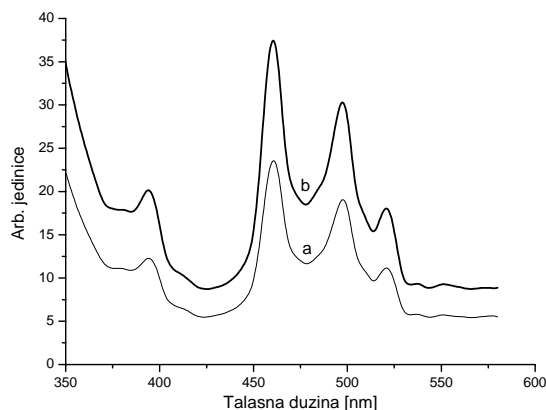


Slika 4. DSC krive kompozita dobijenih: a) hladjenjem u smesi led-voda i b) hladjenjem u presi.

Poredjenjem ovih vrednosti sa literturnim podatkom za apsolutno kristalinični izotaktički polipropilen od 209 J/g dobijamo sledeće stepene kristaliničnosti za dobijene kompozite: 47.7% za uzorak hladjen sporije, u presi, i 35.7% za uzorak hladjen brže, u smesi led-voda [6]. Ove vrednosti su u skladu sa procenom na osnovu merenja rentgenske difrakcije, Slika 2.

Eksitacioni spektri nanopolimernog kompozita dati su na Slici 5. Emisija je merena na 616 nm.

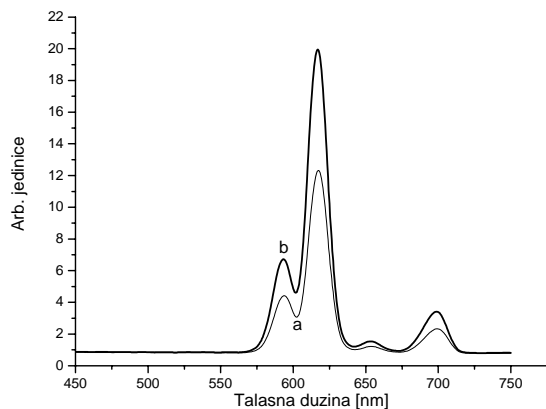
Na spektrima se vide četiri razdvojene linije na 394 nm, 460 nm, 497.5 nm i 521 nm koje potiču od prelaza f-elektrona europijumovog jona [7]. Energetska razlika između ${}^7F_{1,2}$ stanja europijumovog jona i njegovog osnovnog stanja je oko 360 cm^{-1} i 1000 cm^{-1} , respektivno, te dozvoljava da ova stanja budu efektivno popunjena na sobnoj temperaturi [7].



Slika 5. Eksitacioni spektri kompozita: a) hladjen u smesi led-voda, b) hladjen u presi

To omogućava apsorpciju sa ${}^7F_{0,1,2}$ u eksitovana stanja praćenu karakterističnim deeksitacijama sa: 5L_6 (394 nm), 5D_2 (460 nm) i 5D_1 (521 nm).

Emisioni spektri kompozita eksitovanog na 394 nm dati su na Slici 6.

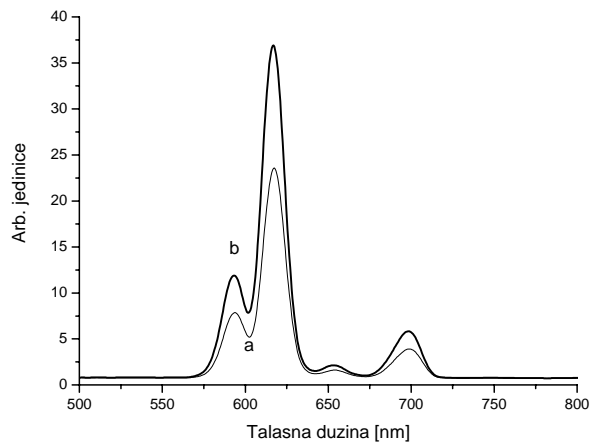


Slika 6. Emisioni spektri kompozita eksitovanih na 394 nm: a) hladjen u smesi led-voda, b) hladjen u presi

Emisioni spektri kompozita eksitovanog na 460 nm dati su na Slici 7.

Očigledno je da dobijeni kompozit poseduje jaku crvenu fosforescencu. Emisione linije potiču od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1,2,3,4$) prelaza europijumovog jona. Na osnovu selekcionih pravila linija na 594 nm pripisuje se ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ magnetno-dipolnom prelazu koji je nezavisan od simetrije sredine. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,3,4}$

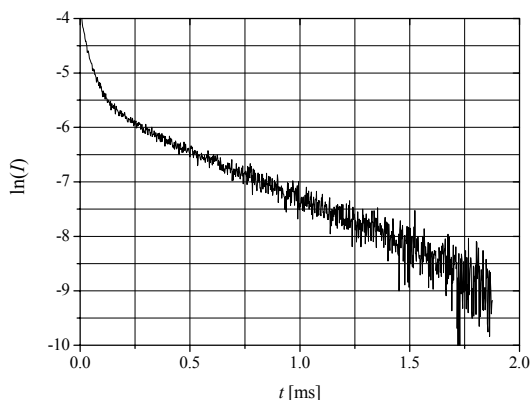
prelazi su dozvoljeni električno-dipolni prelazi. Najintenzivnija linija na 616 nm potiče od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza koji je hipersenzitivan na simetriju kristalnog polja koje okružuje europijumov jon i biće relativno jaka ukoliko je simetrija sredine niska. Dobro razdvojene emisione linije na 654 nm i 699 nm potiču od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ prelaza, respektivno [7].



Slika 7. Emisioni spektri kompozita eksitovanih na 460nm: a) hladjen u smesi led-voda, b) hladjen u presi

Ukoliko poredimo intenzitete emisionih pikova kompozita hladjenih različitim brzinama vidimo da su one intenzivnije kod uzorka koji je hladjen sporije u presi. To ukazuje na činjenicu da optičke osobine europijumovog jona zavise od okruženja u kome se on nalazi. Kompozit hladjen sporije ima veći udeo kristalne faze i u njemu optičke osobine europijumovog jona dolaze jače do izražaja.

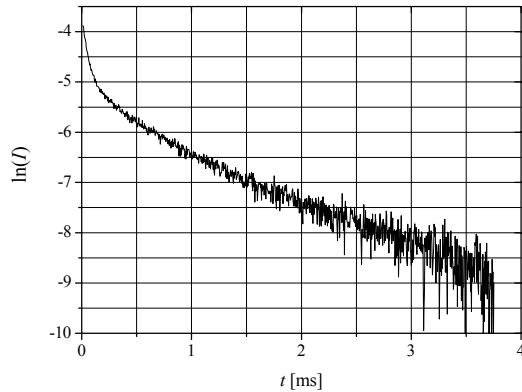
U uzorcima kompozita određeno je i vreme života emisije ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza europijumovog jona. Slika 8. prikazuje rezultat merenja vremena života emisije u uzorku hladjenom u smesi led-voda, a Slika 9. u uzorku hladjenom u presi.



Slika 8. Zavisnost intenziteta emisije ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza od vremena nakon eksitacije u nanokompozitu hladjenom u smesi led-voda

Na dijagramima je prikazan logaritam intenziteta emisije meren na 616 nm u funkciji od vremena proteklog nakon

eksitacije. Uočava se kaskadni proces sa dva deeksitaciona procesa, jedan sa jako kratkim vremenom života i drugi čije vreme života u uzorku hladjenom u smesi led-voda iznosi 0.56 ms a u uzorku hladjenom u presi 1.19 ms. Razlog je veća prisutnost kristalne faze u uzorku hladjenom sporije, u presi, što je pokazano i u prethodnim rezultatima.



Slika 9. Zavisnost intenziteta emisije ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza od vremena nakon eksitacije nanokompozita hladjenog u presi

Treba naglasiti da su izmerena vremena života emisije ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza Eu^{3+} jona izuzetno velika u poredjenju sa sličnim sistemima u kojima se europijumski jon nalazi u organskom okruženju. To se posebno odnosi na uzorak većeg stepena kristaliničnosti kod koga je izmereno vreme života emisije od 1.19 ms koje je slične vrednosti sa vremenima života emisije materijala koji se komercijalno koriste za izradu svetlosnih dioda.

4. ZAKLJUČAK

U radu je analiziran kompozit sastavljen od izotaktičnog polipropilena i nanostrukturnog SiO_2 dopiranog europijumom kao optički aktivnom komponentom. Termogravimetrijska merenja pokazala su da je termička stabilnost dobijenog kompozita identična sa osobinama čiste polimerne komponente, izotaktičnog polipropilena. To potvrđuje pretpostavku da će polipropilen unutar datog kompozita zadržati svoje termičke osobine. DSC merenja, kao i XRD merenja pokazala su da struktura kompozita zavisi od brzine hladjenja. Optičke osobine dobijenog kompozita određene su merenjem intenziteta fosforescence. Utvrđeno je da je karakteristična emisija trovalentnog europijumskog jona prisutna u oba kompozitna uzorka, s tim da je nešto intenzivnija kod uzorka sa većim stepenom kristaliničnosti. To ukazuje na činjenicu da su optičke osobine europijumovog jona na svojstva okruženja u kome se nalaze. Merenjem vremena života emisije ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza dobijene su vrednosti od 0.56 ms za uzorak hladjen u smesi led-voda i 1.19 ms za uzorak hladjen u presi. Na osnovu dobijenih rezultata, s obzirom da je vreme života

emisije ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza Eu^{3+} jona u ispitivanoj polimernoj matrici dugačko, naročito u slučaju uzorka sa većim stepenom kristaliničnosti, može se zaključiti da se izotaktički polipropilen ponaša kao pogodna matrica za ugradjivanje optički aktivnih nanomaterijala. Po našem mišljenju istraživanja treba nastaviti u smeru dobijanja nanokompozita u kome polipropilenska matrica ima najveći mogući udeo kristalne faze. Takođe, treba ispitati luminescentna svojstva u sistemima u kojima polipropilen ima druge oblike kristalne forme.

5. LITERATURA

- [1] T. Liua, C. Burgerb i B. Chub, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 5–26
- [2] G. Kickelbick, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 83–114
- [3] F. Iskandar et al., J. Nanoparticle Res., 3, (2001), 263-270.
- [4] V. Jokanović, Dj. Janačković, D. Uskoković, Nanostruct. Mater., 12, (1999), 349-352.
- [5] V. Jokanović, A. M. Spasić, D. Uskoković, J. Coll. Interf. Sci., 278, (2004), 342-352.
- [6] James E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, American Institute of Physics.
- [7] S. Hazarika, S.Rai, Opt. Materials, 27, (2004) 173-179.

Abstract: Nanostructured composite of isotactic polypropilene and silica powder doped with trivalent europium have been investigated. The method of nanocomposite synthesis is described. Thermochemical properties were determined by TG and DSC measurements. XRD measurements were used for the structure determination. Room temperature phosphorescence spectral measurements and luminescence lifetime measurements of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transitions were also performed. It is found that synthesised nanocomposite exhibits strong emission, characteristic for the trivalent Eu ion, and also very long luminescence lifetime compared to cases of Eu embeded in organic matrix.

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE AND $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ NANOPOWDER COMPOSITE

Željka Andrić, Miroslav D. Dramićanin, Vukoman Jokanović, Zoran Stojanović