

PACS numbers: 61.05.cp, 61.41.+e, 62.23.Pq, 78.55.Kz, 78.67.Sc, 81.07.Nb, 82.35.Np

Структура та електронні властивості нанокомпозитів ПВХ з вуглецевими нанотрубками при опроміненні

Т. М. Пінчук-Ругаль, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш,
О. С. Ничипоренко, Ю. Є. Грабовський, В. В. Стрельчук*,
А. С. Ніколенко*, М. І. Шут**, В. В. Шлапацька***

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01033 Київ, Україна*

**Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41,
03028 Київ, Україна*

***Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова,
вул. Пирогова, 9,
01601, МСП, Київ, Україна*

****Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31,
03028 Київ, Україна*

Синтезовано нанокомпозити ПВХ–БВНТ з різним вмістом вуглецевих нанотрубок (0,2–2,0 ваг.%). Вивчено структурні властивості, а також спектри фотолюмінесценції одержаних нанокомпозитів у вихідному стані та після високоенергетичного електронного опромінювання з дозою поглинання у 0,05 МГр. Показано, що ПВХ є частково кристалічним полімером, ступінь кристалічності якого змінюється немонотонно при легуванні й опромінюванні. Внаслідок дегідрохлоринації ПВХ у полімерних макромолекулах з'являються структурні дефекти у вигляді полієнових послідовностей, які призводять до емісії ПВХ. Рекомбінаційне випромінювання нанокомпозитів з трубками змінюється за рахунок перебудови електронної структури полієнів, зумовленої виникненням донорно-акцепторної взаємодії між нанотрубками та полієнами макромолекул ПВХ.

Nanocomposites PVC–MWCNT with different content of carbon nanotubes (0.2–2.0 wt.%) are synthesized. The structural properties and photoluminescence spectra of nanocomposites obtained in the initial state and after high-energy electron irradiation with absorption dose of 0.05 MGy are studied. As shown, the PVC is partially crystalline polymer with crystallinity, which varies nonmonotonously due to doping and irradiation. Because of dehydrochlorination of the PVC, in polymer macromolecules, structural defects appear as

polyene sequences that results in emission of the PVC. Recombination radiation of nanocomposites with tubes varies due to the transformation of the electronic structure of polyenes, which is caused by the appearance of the donor-acceptor interaction between the nanotubes and the polyenes of PVC macromolecules.

Синтезированы нанокомпозиты ПВХ-БВНТ с различным содержанием углеродных нанотрубок (0,2–2,0 вес.%). Изучены структурные свойства, а также спектры фотолюминесценции полученных нанокомпозитов в исходном состоянии и после высокоэнергетического электронного облучения с дозой поглощения 0,05 МГр. Показано, что ПВХ является частично кристаллическим полимером, степень кристалличности которого изменяется немонотонно при допировании и облучении. Вследствие дегидрохлоринации ПВХ в полимерных макромолекулах появляются структурные дефекты в виде полиэновых последовательностей, которые приводят к эмиссии ПВХ. Рекомбинационное излучение нанокомпозитов с трубками изменяется за счёт перестройки электронной структуры полиэнов, обусловленной возникновением донорно-акцепторного взаимодействия между нанотрубками и полиэнами макромолекул ПВХ.

Ключові слова: полі(вінілхлорид) (ПВХ), багатостінні вуглецеві нанотрубки, ступінь кристалічності, фотолюмінесценція, електронне опромінення.

(Отримано 31 березня 2015 р.)

1. ВСТУП

Полі(вінілхлорид) (ПВХ) є одним з полімерів, що найбільш широко використовується в різних галузях, завдяки важливому набору сприятливих властивостей, до яких можна віднести високу хімічну стійкість, низьке поглинання води, стабільність розмірів, достатню для багатьох застосувань механічну міцність, і термопластичність, задовільні релаксаційні характеристики [1–9]. Разом з тим, ПВХ має низьку термічну стабільність, електропровідність при високій сприйнятливості до накопичення статистичних зарядів. Крім того, при ультрафіолетовому освітленні в полімерних ланцюгах ПВХ розвиваються радіаційні пошкодження, які вносять структурні дефекти і в підсумку призводять до фотогенерації матеріалів, супроводжується погіршенням в першу чергу механічних властивостей [5–10].

З іншого боку, ці полімери мають високу здатність до модифікації шляхом введення різних пластифікаторів і наповнювачів, що дозволяє виготовляти сучасні полімерні композити на основі ПВХ з новими фізико-хімічними властивостями. Одними з найбільш важливих напрямів модифікації властивостей полімерних композитів з добавками є покращення їх механічних властивостей, електропровідності, радіаційної стійкості. У зв'язку з цим особливе значення

набуває створення наноккомпозитів з використанням вуглецевих наноструктур, в тому числі фуллеренів, одно- і багатостінних вуглецевих нанотрубок [4–6]. Поведінка таких наноккомпозитів залежить від дисперсності розподілу наночастинок в полімерній матриці і від ступеня їх хімічного спряження з макромолекулами. Існують різні хімічні методи функціоналізації наночастинок і синтезу наноккомпозитів, при яких одержують різні структури, що володіють набором унікальних властивостей. У випадку використання вуглецевих нанотрубок можна очікувати одержання наноккомпозитів з високими значеннями міцності та електропровідних характеристик, величина яких, крім умов синтезу, також визначається тим, чи застосовуються одно- або багатостінні нанотрубки, їх геометрією, хіральністю, числом шарів і їх дефектністю. Важливо відзначити, що хімічна функціоналізація нанотрубок не завжди сприяє покращенню властивостей полімерних наноккомпозитів, оскільки така функціоналізація може призводити до розривів та зламів нанотрубок, що погіршує властивості самих трубок. У зв'язку з цим, становить інтерес пошук інших шляхів хімічного спряження нанотрубок з полімерними макромолекулами. Одним з методів зшивок нанотрубок з полімерними ланцюгами є створення вільних радикалів при опроміненні наноккомпозитів полімер–нанотрубка високоенергетичними бомбардувальними частинками, наприклад, електронами. Очевидно, що при цьому можна очікувати модифікацію структурних і оптичних властивостей, як прояв змін кристалічної та електронної структури наноккомпозитів у порівнянні з чистими полімерами, в тому числі ПВХ.

В даній роботі вивчено зміни структури в наноккомпозитах ПВХ, що містять багатостінні нанотрубки, залежно від їх концентрації, а також вплив на структуру електронного опромінення. Для визначення механізму змін електронної структури полімерних композитів з нанотрубками досліджені спектри фотолюмінесценції.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для виготовлення композитів ПВХ з багатостінними вуглецевими нанотрубками використовувався порошок полі(вінілхлориду) марки С-7058 з $M_w = 157 \cdot 10^3$. Синтез БВНТ здійснювався методом хімічного осадження парів (CVD) в результаті розкладання вуглецевмісних сполук у присутності каталізатора. Каталізатором був дрібнодисперсний порошок частинок Fe, яким заповнювався реактор. Реактор підтримувався при температурі 1000–1300 К. Через реактор продувалася суміш газоподібного вуглеводню і буферного газу. Внаслідок реакції хімічного осадження на каталізаторах були одержані багатостінні вуглецеві нанотрубки з довжиною у кілька мкм і зовнішнім діаметром близько 100 нм. Нанотрубки очищалися від

домішок протравленням в розчині $\text{NH}_4\text{F} \text{ HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$.

Для одержання суміші і нанотрубок порошки ПВХ і БВНТ були перемішані в спирті за допомогою ультрадиспергатора протягом 0,5 год. Композити виготовлялися шляхом пресування сумішей порошків в циліндричній прес-формі. Одержані композити містили 0,2, 0,5, 1,0 і 2,0 ваг.% БВНТ. Суміші порошків розплавлялися при температурі 513 К, потім пресувалися під тиском 300 атм і повільно охолоджувалися в вакуумі. Одержані зразки мають діаметер у 15 мм і товщину у 1 мм.

Визначення кристалічної структури нанокомпозитів ПВХ/БВНТ проводилось за допомогою Рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М при використанні монохроматичного та $\text{CoK}_{\alpha 1,2}$ (1,79021 Å)-випромінення. При дослідженні використовувалася Рентгенівська трубка БСВ-28 з кобальтовим анодом. Режим зйомки дифрактограм відбувався при напрузі трубки $U = 40$ кВ та струмі $I = 25$ мА. Вимірювання проводилися при застосуванні плоских кристалів LiF (002) за схемою фокусування за Бреґгом–Брентано (на відбивання).

Вимірювання спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) проводилися в геометрії на відбиття при кімнатній температурі за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащеного ССД-детектором. Спектри фотолюмінесценції збуджувалися за допомогою Ar-Kr -йонного лазера з довжиною хвилі $\lambda = 488$ нм. Збуджене випромінювання фокусувалося на зразку в пляму розміром 1 мкм при потужності збудження 1–2 мВт.

Радіаційне опромінення зразків електронами проводилося за допомогою лінійного електронного прискорювача ИЛУ-6. Енергія електронів становила $E_e = 1,8$ МеВ, доза поглинання дорівнювала 0,05 МГр. Температура зразків в процесі опромінення не перевищувала 333 К.

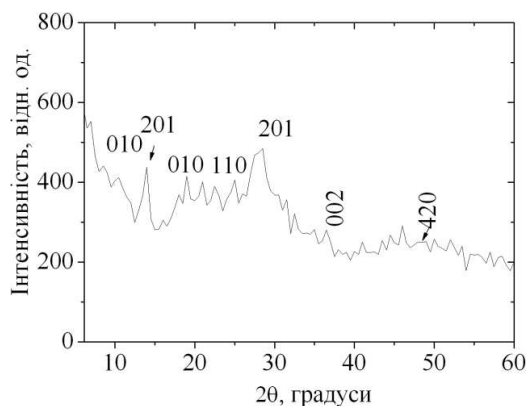


Рис. 1. Зображення Рентгенівської дифракції для ненаповненого ПВХ ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,1790$ нм, $T = 293$ К).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

ПВХ є аморфним полімером з незначним вмістом кристалічної фази. Він має орторомбічну структуру з параметрами ґратниці $a = 1,06$ нм, $b = 0,54$ нм, $c = 0,51$ нм. [11] і дві модифікації: синдіотактичну і ізотактичну [12]. На рисунку 1 наведено картину Рентгенівської дифракції ненаповненого ПВХ.

Видно, що навіть для ненаповненого полімеру мають місце окремі інтерференційні максимуми, що уможливило шляхом розкладу на кристалічну і аморфну складові одержати ступінь кристалічності в даному зразку. Він склав 22%. На рисунку 2 показано Рентгенівські дифрактограми наноконкомпозитів ПВХ з різним вмістом вуглецевих нанотрубок.

Видно, що для ПВХ і всіх наноконкомпозитів дифракційні картини аналогічні. Це свідчить, що нанотрубки як наповнювачі не впливають на тип кристалічної структури, характерний для ПВХ.

В результаті електронного опромінення ($E_e = 1,8$ МеВ) з дозою по-

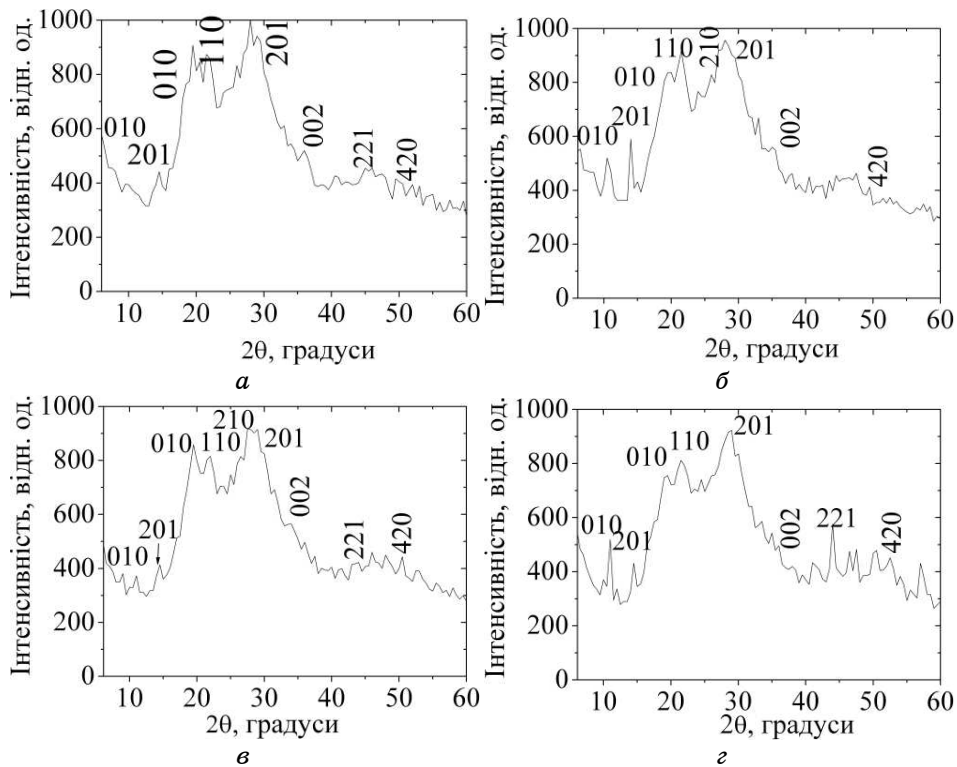


Рис. 2. Зображення Рентгенівської дифракції для наноконкомпозитів ПВХ з 0,2 (а), 0,5 (б), 1,0 (в) та 2,0 ваг.% БВНТ (г) ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,1790$ нм, $T = 293$ К).

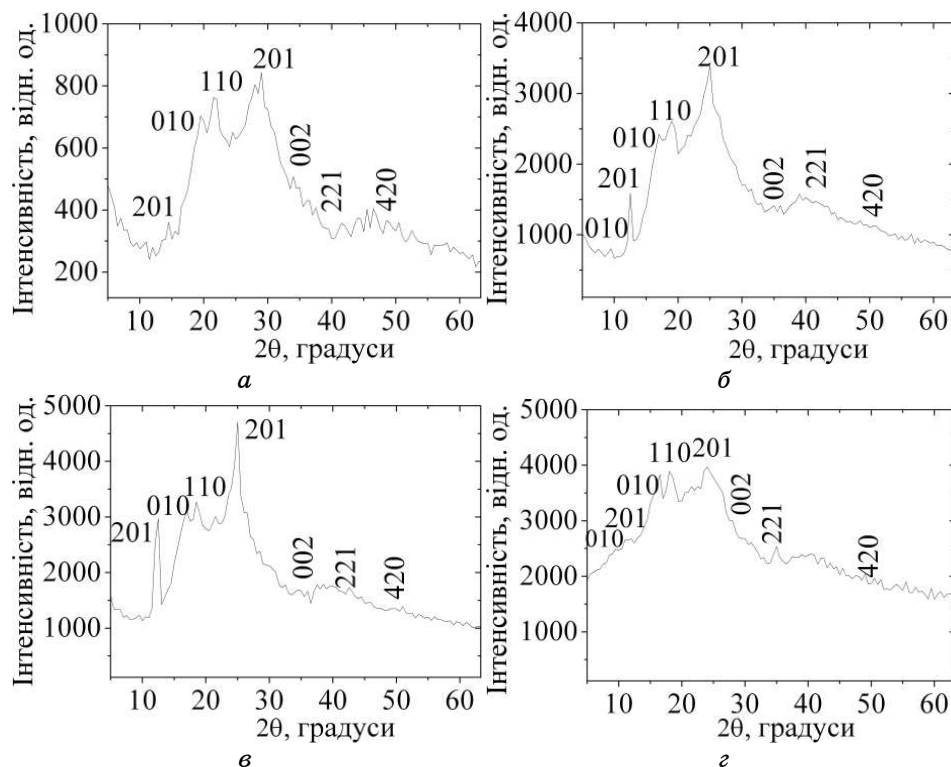


Рис. 3. Зображення Рентгенівської дифракції для ПВХ (а) та його нанокмполімерів з 0,2 (б), 0,5 (в), 1,0 (г) та 2,0 ваг.% БВНТ (д) ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,1790$ нм, $T = 293$ К).

глинання 0,05 МГр для всіх полімерних композитів структура зберігається. Водночас, як і для неопромінених нанокмполімерів, в більшій мірі проявляється існування кристалічної фази для малих концентрацій нанотрубок (рис. 3).

Водночас, залежно від вмісту нанотрубок як в неопроміненому стані, так і після електронного опромінення, спостерігаються зміни ступеня кристалічності, особливо істотні за малих концентрацій (рис. 4).

Видно, що за малих концентрацій нанотрубок (0,2 і 0,5 ваг.%) спостерігається значне збільшення ступеня кристалічності від 0,22 до 0,42%. При більш високому вмісті БВНТ ступінь упорядкування макроланцюгів повільно спадає, що є проявом незначної агрегації нанотрубок. При концентрації нанотрубок в ПВХ 0,5 ваг.%, ступінь кристалічності найвища. Не виключено, що на нанотрубках формуються транс-структури, вміст яких мало змінюється при концентраціях нанотрубок від 0,5 до 2,0 ваг.%. Разом з тим, навіть

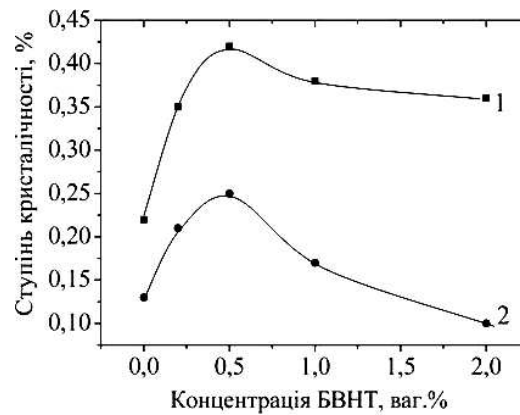


Рис. 4. Залежність ступеня кристалічності від вмісту БВНТ для ПВХ та його наноккомпозитів в неопроміненому стані (1) та після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр (2) ($E_e = 1,8$ MeV).

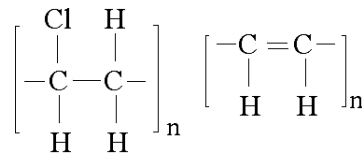


Рис. 5. Структурні формули ПВХ (а) і полієнових послідовностей (б).

за присутності штучних центрів зародкоутворення, якими виступають нанотрубки, ступінь кристалічності у наноккомпозитів залишається малим.

Після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр результаті електронного опромінення ступінь кристалічності різко падає. Очевидно, що загальне зменшення ступеня кристалічності обумовлене деструкцією макромолекул, в тому числі в областях кристалічної фази. Максимальне значення ступеня кристалічності, як і для неопромінених композитів спостерігається для композиту з концентрацією нанотрубок 0,5 ваг.%. За великого вмісту нанотрубок (1,0 і 2,0 ваг.%) спостерігається помітне погіршення регулярності упорядкування макроланцюгів в об'ємі кристалічної фази.

Очевидно, що наповнення ПВХ вуглецевими нанотрубками і електронне опромінення композитів ПВХ–БВНТ, крім змін структури, буде змінювати і їх електронні властивості внаслідок модифікації вуглецевих зв'язків. Це неодмінно має проявитися в спектрах фотолюмінесценції. Поява фотолюмінесценції від ПВХ є результатом виникнення в них внаслідок дегідрохлоринації дефектної структури у вигляді полієнових послідовностей різної довжини (рис. 5).

Ці послідовності призводять до утворення в ПВХ окремих зв'язків і, залежно від їх довжини, до сукупності максимумів вна-

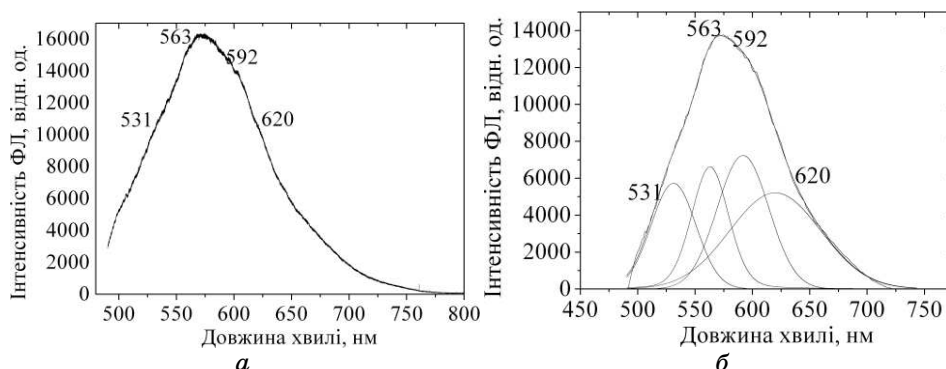


Рис. 6. Спектри фотолумінесценції ПВХ (а) при температурі і 293 К та його розклад на компоненти (б) ($\lambda_{\text{зб}} = 488 \text{ нм}$).

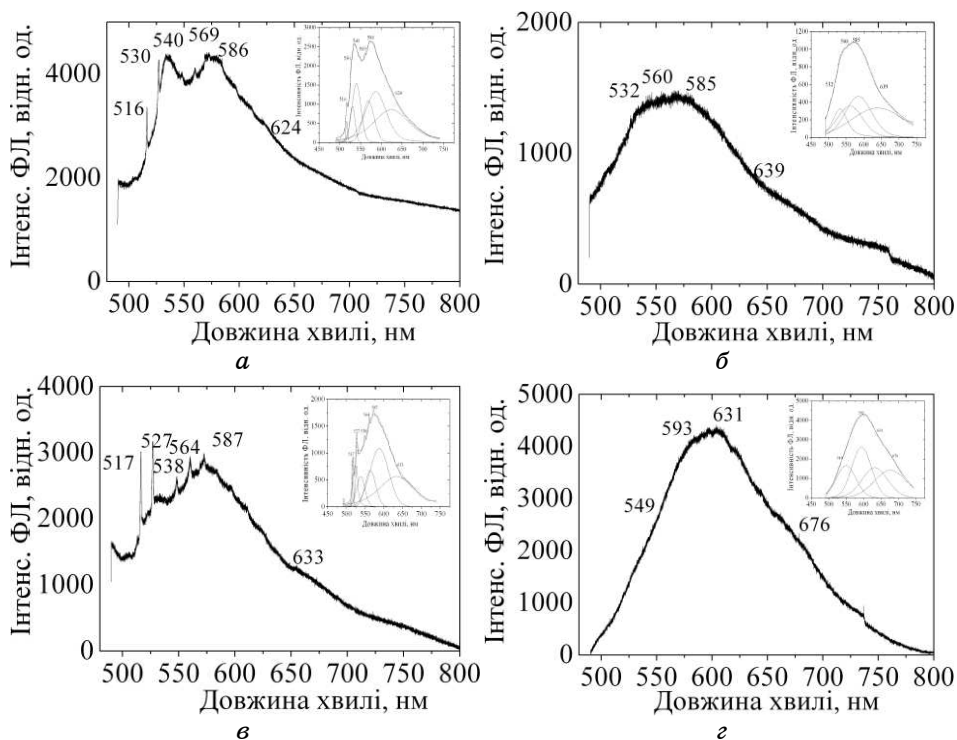


Рис. 7. Спектри ФЛ нанокompозитів ПВХ з 0,2 (а), 0,5 (б), 1,0 (в), 2,0 ваг. % (г) та їх розклад на компоненти ($\lambda_{\text{зб}} = 488 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$).

слідок π - π^* -переходів. Крім полієнів, люмінесценцію в ПВХ можуть також давати інші дефектні структури, наприклад ненасичені кетони, ацильні хлорини та ін., які з'являються в ПВХ внаслідок зовнішнього впливу на нього [13].

На рисунку 6 показано спектр фотолюмінесценції ненаповненого ПВХ.

Видно, що у випадку збудження спектрів фотолюмінесценції з довжиною хвилі $\lambda_{36} = 488$ нм наявна ФЛ в широкому діапазоні довжин хвиль від 500 до 800 нм. В спектрах ФЛ для ПВХ можна виділити кілька компонент, максимуми яких знаходяться поблизу 531, 563, 592 та 620 нм. Найбільша чисельність спряжених ділянок в спектрі відповідає $n = 10$ для 563 нм, $n = 16$ для 592 нм. При наповненні ПВХ різним вмістом БВНТ відбувається перебудова спектрів фотолюмінесценції (рис. 7).

Видно, що нанотрубки при всіх концентраціях приводять до значного гасіння ФЛ ПВХ. Водночас, зменшення інтенсивності ФЛ із збільшенням вмісту нанотрубок не є монотонним. Найменшим воно є для малого вмісту нанотрубок (0,2 ваг.%), а найбільшим у випадку також незначної концентрації БВНТ (0,5 ваг.%). Очевидно, що таке гасіння флуоресценції обумовлено прищепленням макромолекул ПВХ до нанотрубок. Окрім того, в спектрах ФЛ наноконкомпозитів для всіх концентрацій відбуваються зсуви основних компонент випромінювання. В наноконкомпозитах ПВХ-БВНТ переважаючими є полієнові послідовності з довжинами $n = 10$ та $n = 13$.

На рисунку 8 представлено спектри ФЛ ПВХ та його наноконкомпозитів після опромінення електронами з дозою поглинання 0,05 МГр при збудженні з довжиною хвилі $\lambda_{36} = 488$ нм.

Якщо внаслідок опромінення ПВХ та його композиту з 0,2 ваг.% БВНТ гасіння ФЛ незначне, то з підвищенням концентрації нанотрубок має місце різке падіння інтегральної інтенсивності флуоресценції. Максимуми компонент для опроміненого ПВХ відповідають положенням 526, 563, 600 і 646 нм, які відрізняються від положень аналогічних максимумів 531, 563, 592, 620 нм неопроміненого ПВХ. Більше того, вищі значення інтегральних інтенсивностей відповідають компонентам з максимумами біля 563 і 600 нм, а не 620 нм, що мало місце для неопроміненого зразка. Таким чином, деструкція ПВХ не змінює механізму виникнення флуоресценції, але відбувається зміщення електронних переходів до інших полієнових послідовностей.

Для наноконкомпозиту з 0,2 ваг.% БВНТ, крім гасіння флуоресценції, спостерігається поява додаткових переходів в спектрі ФЛ. Подібна картина спектру ФЛ з врахуванням подальшого різкого падіння інтенсивності флуоресценції спостерігається для наноконкомпозиту з 0,5 ваг.% БВНТ. В спектрі з'являється сукупність нових смуг з максимумами біля 516, 530, 544, 562, 580, 604 і 635 нм. Це

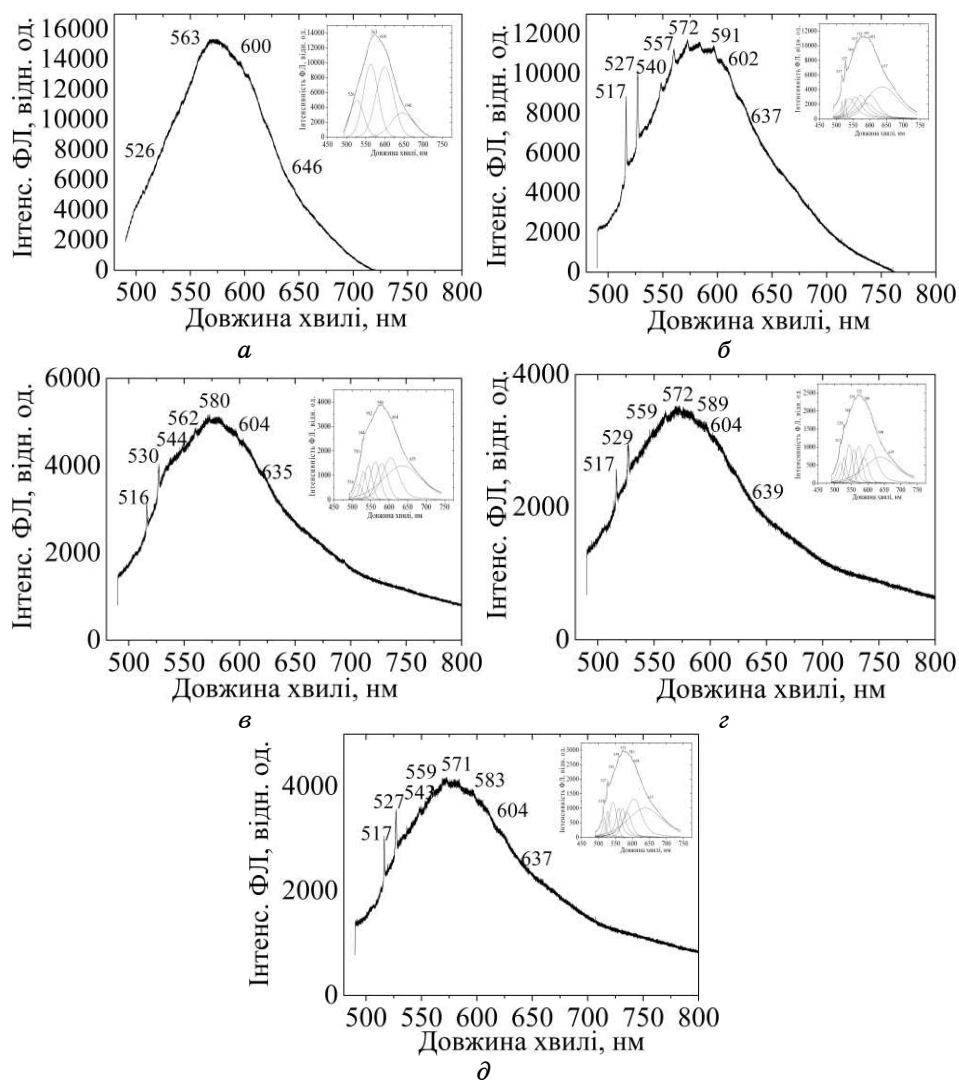


Рис. 8. Спектри ФЛ ПВХ (а) та його нанокompозитів з 0,2 (б), 0,5 (в), 1,0 (г), 2,0 ваг.% БВНТ (д) та їх розклад на компоненти після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ($\lambda_{об} = 488$ нм, $T = 293$ К, $E_e = 1,8$ МеВ).

означає, що гасіння ФЛ вже визначається не лише вмістом нанотрубок та їх гомогенністю розподілу, а також станом поліспряжених систем.

В спектрі ФЛ нанокompозиту з 1,0 ваг.% нанотрубок видно сукупність компонент з максимумами біля 517, 529, 559, 572, 589, 604, 639 нм. У випадку нанокompозиту з 2,0 ваг.% нанотрубок спектр

ФЛ крім зменшення величини гасіння також залишається подібним до аналогічних спектрів інших наноккомпозитів.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що для ПВХ, так і його наноккомпозитів зберігається орторомбічна структура кристалічної ґратниці. Ступінь кристалічності за малих концентрацій нанотрубок (0,2 і 0,5 ваг.%) зростає, а за великих значень вмісту наповнювача (1,0 і 2,0 ваг.%) залишається майже постійним, що пояснюється наявністю нанотрубок як центрів зародкоутворення за малих концентрацій і їх агрегацією за великих.

У випадку електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ПВХ та його наноккомпозитів з БВНТ орторомбічна структура та параметри її ґратниці не змінюються. Ступінь кристалічності для ПВХ і наноккомпозитів падає як результат деструкції макроланцюгів в кристалічних областях при збереженні його зростання для наноккомпозитів з 0,2 та 0,5 ваг.% БВНТ. При збільшенні вмісту нанотрубок до 1,0 і 2,0 ваг.% відбуваються процеси деструкції полімерних ланцюгів.

Нанотрубки сприяють радіаційній деструкції полієнових послідовностей, при якій з'являються менші за довжиною спряжені послідовності. Збільшення вмісту нанотрубок приводить до більш ефективного руйнування спряжених ділянок, але мало впливає на тип полієнів, що з'являються в результаті радіаційних пошкоджень. Процеси руйнування поліспряжених структур супроводжуються перебудовою спектрів ФЛ наноккомпозитів ПВХ з нанотрубками, виникають нові смуги ФЛ при менших довжинах хвиль, які відповідають меншим за довжиною полієнам.

В результаті електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр відбувається радіаційна модифікація полієнових структур як в ПВХ, так і його наноккомпозитах. Деструкція таких поліспряжених систем незначна для опромінених ПВХ і наноккомпозиту з малим вмістом нанотрубок (0,2 ваг.%). У випадку більших концентрацій нанотрубок (0,5, 1,0 і 2,0 ваг.%) відбувається значне радіаційне руйнування спряжених ділянок. Концентрація нанотрубок суттєво впливає на зменшення вмісту спряжених послідовностей при збереженні їх типу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. G. M. Vinhas, R. M. Souto-Maior, Y. M. B. de Almeida, and B. B. Neto, *Polymer Degradation and Stability*, **86**: 431 (2004).
2. G. Broza, K. Piszczek, K. Schulte, and T. Sterzynski, *Composites Science and Technology*, **67**: 890 (2007).

3. V. M. Ianborisov, K. S. Minsker, and G. E. Zalkov, *Plasticheskie Massy*, **3**: 33 (2003) (in Russian).
4. A. V. Eletsii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **167**, No. 9: 945 (1997) (in Russian).
6. R. H. Banghman, A. A. Zakhidov, and W. A. Heer, *Science*, **297**: 787 (2002).
5. A. V. Eletsii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **177**, No. 3: 223 (2007) (in Russian).
6. Jia-Hua Shi, Bing-Xing Yang, K. P. Pramoda, and Suat Hong Goh, *Nanotechnology*, **18**: 375704 (2007).
7. J. Rira and K. Hun-Sik, *J. Macromol. Symp.*, **249**: 259 (2007).
8. D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, No. 20 (2000).
9. A. H. Barber, S. R. Cohen, S. Kenig, and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, No. 15: 2283 (2004).
10. Ja. Blazevska-Gilev, Ja. Kupčik, J. Šubrt, Z. Bastl, V. Vorliček, A. Galiková, D. Spaseska, and J. Pola, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, No. 2: 213 (2006).
11. M. Martynov and K Vylegzhanina, *Rentgenografiya Polimerov* [Roentgenography of Polimers] (Moscow: Khimiya: 1972) (in Russian).
12. J. A. Juijn, J. H. Gisolf, and W. A. de Jong, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **251**: 456 (1973).
13. S. Giuffrida, G. G. Condorelli, L. L. Costanzo, G. Ventimiglia, A. Di Mauroa, and I. L. Fragal, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **195**: 215 (2008).