© 2015 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

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 кристалічности якого змінюється немонотонно при леґуванні й опромінюванні. Внаслідок дегідрохлоринації ПВХ у полімерних макромолекулах з'являються структурні дефекти у вигляді полієнових послідовностей, які призводять до емісії ПВХ. Рекомбінаційне випромінення 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 highenergy 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 dehydrochlorisation of the PVC, in polymer macromolecules, structural defects appear as

325

326 Т. М. ПІНЧУК-РУГАЛЬ, О. П. ДМИТРЕНКО, М. П. КУЛІШ та ін.

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 кристалічности, 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 вологи, 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 радіяційні пошкодження, які вносять структурні дефекти і в підсумку призводять до фотоґенерації матеріялів, 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, електропровідности, радіяційної стійкости. У зв'язку з цим особливе значення набуває створення нанокомпозитів з використанням вуглецевих наноструктур, в тому числі фуллеренів, одно- і багатостінних вуглецевих нанотрубок [4-6]. Поведінка таких нанокомпозитів залежить від дисперсности розподілу наночастинок в полімерній матриці і від ступеня їх хімічного спряження з макромолекулами. Існують різні хімічні методи функціоналізації наночастинок і синтезу нанокомпозитів, при яких одержують різні структури, що володіють набором унікальних властивостей. У випадку використання вуглецевих нанотрубок можна очікувати одержання нанокомпозитів з високими значеннями міцности 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 нанокомпозитів, 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 нанокомпозитів 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 нанокомпозитів у порівнянні з чистими полімерами, в тому числі ПВХ.

В даній роботі вивчено зміни структури в нанокомпозитах 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 C-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 діяметром близько 100 нм. Нанотрубки очищалися від домішок протравленням в розчині $NH_4FHF:H_2O:HCl.$

Для одержання суміші і нанотрубок порошки ПВХ і БВНТ були перемішані в спирті за допомогою ультрадисперґатора протягом 0,5 год. Композити виготовлялися шляхом пресування сумішей порошків в циліндричної 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 діяметер у 15 мм і товщину у 1 мм.

Визначення кристалічної структури нанокомпозитів ПВХ/БВНТ проводилось за допомогою Рентґенівського дифрактометра ДРОН-ЗМ при використанні монохроматичного та Со $K_{\alpha 1,2}(1,79021$ Å)випромінення. При дослідженні використовувалася Рентґенівська 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 пласких кристалів LiF (002) за схемою фокусування за Бреґґом–Брентано (на відбивання).

Вимірювання спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) проводились в геометрії на відбиття при кімнатній температурі за допомогою потрійного спектрометра Horbia Jobin Yvon T64000, оснащеного ССДдетектором. Спектри фотолюмінесценції збуджувалися за допомогою логою 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.

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



Рис. 1. Зображення Рентґенівської дифракції для ненаповненого ПВХ ($\lambda_{CoKa} = 0,1790$ 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 Рентґенівської дифракції ненаповненого ПВХ.

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

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

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



Рис. 2. Зображення Рентґенівської дифракції для нанокомпозитів ПВХ з 0,2 (*a*), 0,5 (*b*), 1,0 (*b*) та 2,0 ваг. % БВНТ (г) ($\lambda_{CoKa} = 0,1790$ нм, *T* = 293 К).



Рис. 3. Зображення Рентґенівської дифракції для ПВХ (*a*) та його нанокомпозитів з 0,2 (*b*), 0,5 (*b*), 1,0 (*c*) та 2,0 ваг.% БВНТ (*d*) ($\lambda_{CoK\alpha} = 0,1790$ нм, T = 293 К).

глинання 0,05 МГр для всіх полімерних композитів структура зберігається. Водночас, як і для неопромінених нанокомпозитів, 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 кристалічности, особливо істотні за малих концентрацій (рис. 4).

Видно, що за малих концентрацій нанотрубок (0,2 і 0,5 ваг.%) спостерігається значне збільшення ступеня кристалічности від 0,22 до 0,42%. При більш високому вмісті БВНТ ступінь упорядкування макроланцюгів повільно спадає, що є проявом незначної аґреґації нанотрубок. При концентрації нанотрубок в ПВХ 0,5 ваг.%, ступінь кристалічности 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 кристалічности від вмісту БВНТ для ПВХ та його нанокомпозитів в неопроміненому стані (1) та після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 MГр (2) ($E_e = 1,8 \text{ MeB}$).



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

за присутности штучних центрів зародкоутворення, якими виступають нанотрубки, ступінь кристалічности у нанокомпозитів залишається малим.

Після електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр результаті електронного опромінення ступінь кристалічности різко падає. Очевидно, що загальне зменшення ступеня кристалічности обумовлене деструкцією макромолекул, в тому числі в областях кристалічної фази. Максимальне значення ступеня кристалічности, 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 реґулярности 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 сукупности максимумів вна-



Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції ПВХ (*a*) при температурі і 293 К та його розклад на компоненти (б) ($\lambda_{36} = 488$ нм).



Рис. 7. Спектри ФЛ нанокомпозитів ПВХ з 0,2 (*a*), 0,5 (*б*), 1,0 (*в*), 2,0 ваг. % (*г*) та їх розклад на компоненти ($\lambda_{36} = 488$ нм, *T* = 293 K).

слідок $\pi - \pi^*$ -переходів. Крім полієнів, люмінесценцію в ПВХ можуть також давати інші дефектні структури, наприклад ненасичені кетони, алильні 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 діяпазоні 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 інтенсивности 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 флюоресценції обумовлено прищепленням макромолекул ПВХ до нанотрубок. Окрім того, в спектрах ФЛ нанокомпозитів для всіх концентрацій відбуваються зсуви основних компонент випромінювання. В нанокомпозитах ПВХ–БВНТ переважаючими є полієнові послідовності з довжинами n = 10 та n = 13.

На рисунку 8 представлено спектри ФЛ ПВХ та його нанокомпозитів 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 інтеґральної інтенсивности 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 інтеґральних 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 флюоресценції, але відбувається зміщення електронних переходів до інших полієнових послідовностей.

Для нанокомпозиту з 0,2 ваг.% БВНТ, крім гасіння флюоресценції, спостерігається поява додаткових переходів в спектрі ФЛ. Подібна картина спектру ФЛ з врахуванням подальшого різкого падіння інтенсивности флюоресценції спостерігається для нанокомпозиту 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 (*a*) та його нанокомпозитів 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 ($\lambda_{35} = 488$ нм, T = 293 К, $E_e = 1,8$ MeB).

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

В спектрі ФЛ нанокомпозиту з 1,0 ваг.% нанотрубок видно сукупність компонент з максимумами біля 517, 529, 559, 572, 589, 604, 639 нм. У випадку нанокомпозиту з 2,0 ваг.% нанотрубок спектр ФЛ крім зменшення величини гасіння також залишається подібним до аналогічних спектрів інших нанокомпозитів.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що для ПВХ, так і його нанокомпозитів зберігається орторомбічна структура кристалічної ґратниці. Ступінь кристалічности 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 аґреґацією за великих.

У випадку електронного опромінення з дозою поглинання 0,05 МГр ПВХ та його нанокомпозитів з БВНТ орторомбічна структура та параметри її ґратниці не змінюються. Ступінь кристалічности для ПВХ і нанокомпозитів падає як результат деструкції макроланцюгів в кристалічних областях при збереженні його зростання для нанокомпозитів 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 радіяційній 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 радіяційних пошкоджень. Процеси руйнування поліспряжених структур супроводжуються перебудовою спектрів ФЛ нанокомпозитів 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 радіяційна модифікація полієнових структур як в ПВХ, так і його нанокомпозитах. Деструкція таких поліспряжених систем незначна для опромінених ПВХ і нанокомпозиту з малим вмістом нанотрубок (0,2 ваг.%). У випадку більших концентрацій нанотрубок (0,5, 1,0 і 2,0 ваг.%) відбувається значне радіяційне 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. Eletskii, 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. Eletskii, 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. Qlan, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, No. 20 (2000).
- A. H. Barber, S. R. Cohen, S. Kenig, and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, 64, No. 15: 2283 (2004).
- Ja. Blazevska-Gilev, Ja. Kupčík, J. Šubrt, Z. Bastl, V. Vorlíček, A. Galíková, 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).
- 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).