

PACS numbers: 72.80.Tm, 78.30.Jw, 78.55.Kz, 78.67.Sc, 81.70.Fy, 82.35.Np

## **Електричні й оптичні властивості композитів поліетилену з багатостінними вуглецевими нанотрубками і барвниками**

М. А. Александров<sup>1</sup>, Т. М. Пінчук-Ругаль<sup>1</sup>, О. П. Дмитренко<sup>1</sup>,  
М. П. Куліш<sup>1</sup>, В. М. Попружко<sup>1</sup>, Є. П. Мамуня<sup>2</sup>, В. В. Стрельчук<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01033 Київ, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48,  
02160 Київ, Україна*

<sup>3</sup>*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
просп. Науки, 41,  
03028 Київ, Україна*

Вивчено внутрішньомолекулярну структуру й електропровідні характеристики нанокompозитів PE–БВНТ і PE–БВНТ–DBSQ. Показано, що у нанокompозитів PE–БВНТ і PE–БВНТ–DBSQ відбувається зміна внутрішньомолекулярної структури та перебудова полієнових послідовностей, що проявляється у зміщенні коливних мод  $\nu(\text{C–C})$ ,  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$  в спектрі КРС та появи нових центрів випромінювання в спектрах ФЛ. Встановлено, що в нанокompозиті PE–БВНТ відбувається поліпшення електропровідності на  $\sigma \approx 10$  См/см, а в нанокompозиті PE–БВНТ–DBSQ — незначне зменшення на  $\sigma \approx 1$  См/см, що пов'язане з агрегацією БВНТ та DBSQ.

The intramolecular structure and conductivity characteristics of the PE–MWCNT and PE–MWCNT–DBSQ nanocomposites are studied. As shown for the PE–MWCNT and PE–MWCNT–DBSQ nanocomposites, there is a change in the intramolecular structure and the reorganization of the polyene sequences that manifests itself in the shift of vibrational modes  $\nu(\text{C–C})$ ,  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$  in the spectrum of Raman scattering and the emergence of new emission spectra. As revealed in the PE–MWCNT nanocomposite, the electrical conductivity is improved by  $\sigma \approx 10$  Cm/cm, while in the PE–MWCNT–DBSQ nanocomposite, there is a slight decrease by  $\sigma \approx 1$  Cm/cm that is related to the aggregation of MWCNT and DBSQ.

Изучены внутримолекулярная структура и электропроводящие свойства нанокompозитов ПЭ–МУНТ и ПЭ–МУНТ–DBSQ. Показано, что у нано-

композитов ПЭ–МУНТ и ПЭ–МУНТ–DBSQ происходит изменение внутримолекулярной структуры и перестройка полиеновых последовательностей, что проявляется в смещении колебательных мод  $\nu(\text{C}-\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$  в спектре КРС и появлении новых центров излучения в спектрах ФЛ. Установлено, что в нанокompозитах ПЭ–МУНТ происходит улучшение электропроводности на  $\sigma \approx 10$  См/см, а в нанокompозитах ПЭ–МУНТ–DBSQ — незначительное уменьшение на  $\sigma \approx 1$  См/см, что связано с агрегацией МУНТ и DBSQ.

**Ключові слова:** багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), барвник DBSQ, внутрішньомолекулярна структура, електропровідність.

**Key words:** multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), DBSQ dyer, intramolecular structure, electrical conductivity.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), краситель DBSQ, внутримолекулярная структура, электропроводимость.

*(Отримано 30 жовтня 2018 р.)*

## 1. ВСТУП

Полімери, завдячуючи задовільним механічним властивостям, високій пластичності, відносно малій вартості, застосовуються в багатьох технологічних процесах. Разом з тим, переважна більшість з них мають низьку електро- та теплопровідність і є діамгнетиками. Одним з найбільш перспективних для широкого технічного застосування є поліетилен (ПЕ), завдяки його високим ізоляційним і механічним властивостям, а також низькій чутливості до радіаційного оброблення. Фізико-механічні й електропровідні властивості цього полімеру значно розширюються при використанні різноманітних наповнювачів [1, 2].

Багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ) завдяки своїм ключовим характеристикам, таким як геометричні розміри, електропровідні та механічні властивості, широко використовуються в якості наповнювачів при створенні полімерних композитів [3, 4]. Нанотрубки впливають на молекулярну структуру, термодинаміку і кінетику кристалізації полімерів внаслідок фізичної та хімічної взаємодії макроланцюгів з поверхнею наповнювачів. Крім цього, БВНТ мають високе аспектне відношення  $l/d \approx 1000$  вже за малого вмісту нанотрубок біля 0,1 ваг.% уможливорює підвищити електропровідність полімерних нанокompозитів на 8–10 порядків за рахунок виникнення неперервного провідного кластера з БВНТ і як наслідок перколяційного характеру електропровідності [5, 6]. Відомо, що поява такого кластера забезпечує виникнення провідних каналів перенесення електронів у резуль-

таті утворення контактів між частинками внесеної до полімеру присадки.

До того, в якості наповнювача ще використовують барвники. При додаванні до полімеру барвника в якості наповнювача електропровідність полімеру збільшується через збільшення ефективності термопольової генерації носіїв заряду в об'ємі полімеру [7].

В роботі встановлено внутрішньомолекулярну структуру та електропровідні характеристики наноконкомпозитів ПЕ-БНТ та ПЕ-БНТ-DBSQ.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі використано поліетилен високого тиску (ПЕВТ), багатостінні вуглецеві нанотрубки (БНТ) і барвник DBSQ. Густина БНТ — 2,3 г/см<sup>3</sup>, ПЕ — 0,94 г/см<sup>3</sup>, DBSQ — 1,353 г/см<sup>3</sup>, діаметр наноконкомпозиту — 3 см. Температура виготовлення — 125–130°C.

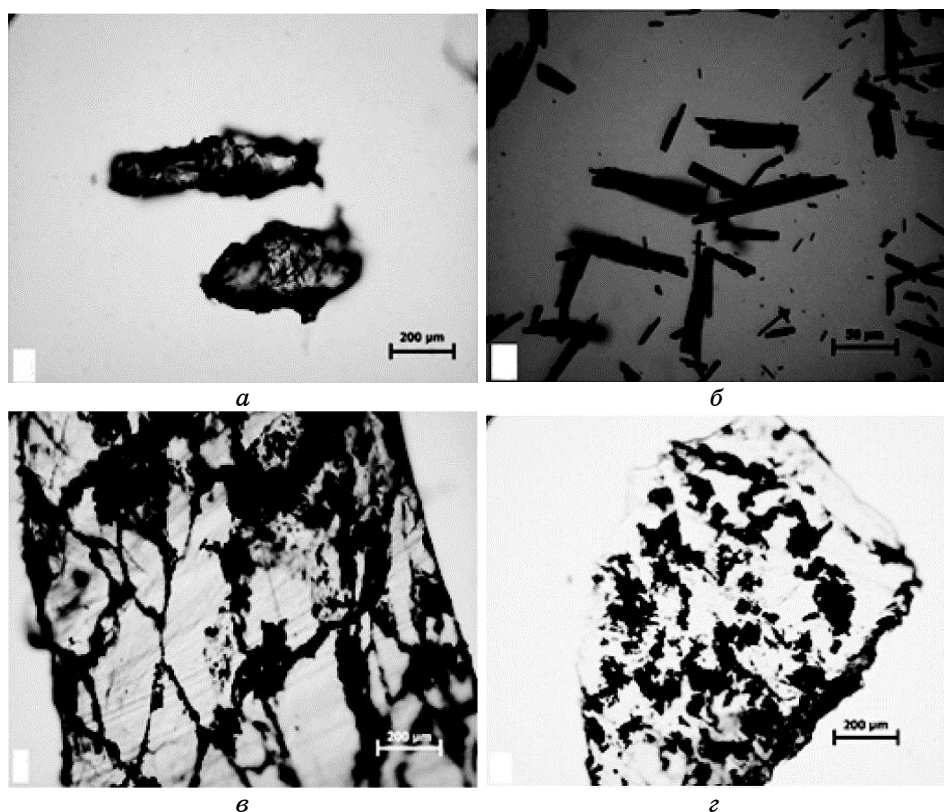
Вивчення структури наноконкомпозитів ПЕ-БНТ проводилося за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М при використанні монохроматичного  $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$  ( $\lambda = 0,154178$  нм) випромінювання. При дослідженні використовувалася рентгенівська трубка БСВ-28 з кобальтовою анодою. Режим зйомки дифрактограм відбувався при напрузі трубки  $U = 30$  кВ та струмі  $I = 25$  мА. Вимірювання проводилися при застосуванні плоских кристалів LiF (002) за схемою фокусування за Бреггом-Брентано (на відбивання).

Вимірювання спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) та фотолюмінесценції (ФЛ) проводилось в геометрії на відбиття за кімнатної температури з допомогою потрібного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащеного охолоджуваним CCD-детектором. Спектри КРС збуджувалися лінією Ar-Kr-йонного лазера з довжиною хвилі  $\lambda_L = 488$  нм, а спектри ФЛ — за допомогою неперервного He-Cd лазера з довжиною хвилі  $\lambda_L = 325$  нм та Ar-Kr-йонного лазера з довжиною хвилі  $\lambda_L = 488$  нм.

Електропровідність визначалася при постійному струмі за допомогою тераомметра Е6-13А за кімнатної температури. Вимірювання виконувалися за двоелектродною схемою шляхом розміщення зразка між двома електродами у вигляді алюмінієвих фольг з товщинами 20 мкм і 1 мм.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено зображення оптичної мікроскопії ПЕ, DBSQ та наноконкомпозитів ПЕ-БНТ, ПЕ-БНТ-DBSQ.



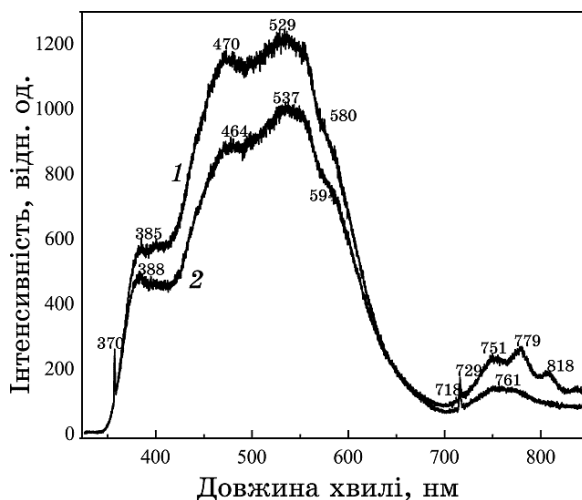
**Рис. 1.** Зображення оптичної мікроскопії ПЕ (а), DBSQ (б), нанокompозиту ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ (в) та нанокompозиту ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ та 3,0 ваг.% DBSQ (г).<sup>1</sup>

Для нанокompозиту ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ починає утворюватися провідна структура. Для системи ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ та 3,0 ваг.% DBSQ немає чіткої структури і провідної сітки, оскільки барвник сильно агрегує з БВНТ.

Картина рентгенівської дифракції вказує, що ПЕ має орторомбічну структуру. При зміні концентрації БВНТ та для нанокompозитів ПЕ–БВНТ і нанокompозиту ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ та 3,0 ваг.% DBSQ кристалічна структура нанокompозитів зберігається.

Раманів спектр нанокompозиту ПЕ з 3 ваг.% БВНТ складається зі смуг коливань в низькочастотному діапазоні: 104, 860  $\text{см}^{-1}$ , які є малоінтенсивними, а також основних інтенсивних смуг в області середніх 1069, 1101, 1301, 1356, 1447  $\text{см}^{-1}$  та високих частот 2838, 2854, 2887, 2926  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2).

Смуга поблизу 104  $\text{см}^{-1}$  відповідає коливанням ґратниці, смуга 860  $\text{см}^{-1}$  відповідає деформаційним маятниковим коливанням ме-

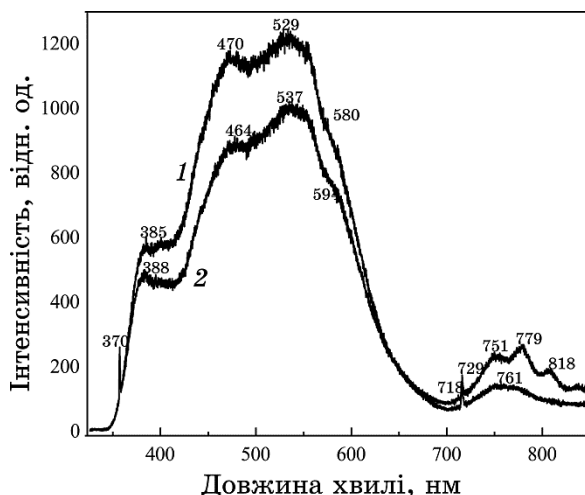


**Рис. 2.** Спектр КРС нанокompозиту ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ (1) і ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ і 3,0 ваг.% DBSQ (2) при збудженні з  $E_{\text{зб}} = 3,81$  еВ;  $T = 300$  К ( $\lambda_{\text{зб}} = 488$  нм).<sup>2</sup>

тилової групи  $\text{CH}_2$ , смуга поблизу  $1069 \text{ см}^{-1}$  — асиметричне коливання розтягу (C–C), смуга  $1101 \text{ см}^{-1}$  — симетричне коливання розтягу (C–C), смуга поблизу  $1301 \text{ см}^{-1}$  зумовлена коливними модами кручення груп  $\text{CH}_2$ , смуга поблизу  $1356 \text{ см}^{-1}$  зумовлена віяльними модами груп  $\text{CH}_2$ ,  $1447 \text{ см}^{-1}$  — асиметричне деформаційне коливання вигину метилових груп  $\text{CH}_2$ ,  $2838 \text{ см}^{-1}$  і  $2854 \text{ см}^{-1}$  — валентні симетричні коливні моди метилових груп  $\text{CH}_2$ ,  $2887 \text{ см}^{-1}$  і  $2926 \text{ см}^{-1}$  — валентні асиметричні коливні моди метилових груп  $\text{CH}_2$ .

Раманів спектр нанокompозиту ПЕ з 3% ваг. БВНТ і 3% ваг. DBSQ складається зі смуг коливань в низькочастотному діапазоні:  $130 \text{ см}^{-1}$ , які є малоінтенсивними, а також основних інтенсивних смуг в області середніх  $1363$ ,  $1577$ ,  $1613 \text{ см}^{-1}$  та високих частот  $2180 \text{ см}^{-1}$ . При добавлянні барвника DBSQ до нанокompозиту смуга з  $104 \text{ см}^{-1}$  змістилася до  $130 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає коливанням ґратниці, смуга з  $1356 \text{ см}^{-1}$  змістилася до  $1363 \text{ см}^{-1}$ , яка зумовлена віяльними модами груп  $\text{CH}_2$ . Також спостерігається смуга  $1577 \text{ см}^{-1}$ , яка належить карбонільним групам (C=O), смуга  $1613 \text{ см}^{-1}$  — складеним коливним модам, яка проявляється в кристалічній фазі, і смуга  $2180 \text{ см}^{-1}$ , що має місце в обох фазах, які відсутні в нанокompозиті ПЕ з 3% ваг. БВНТ. Вищезазначені зсуви в спектрах КРС вказують на перебудову внутрішньомолекулярної структури нанокompозитів.

На рисунку 3 показано спектри фотолюмінесценції (ФЛ) для нанокompозитів ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ і ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ і



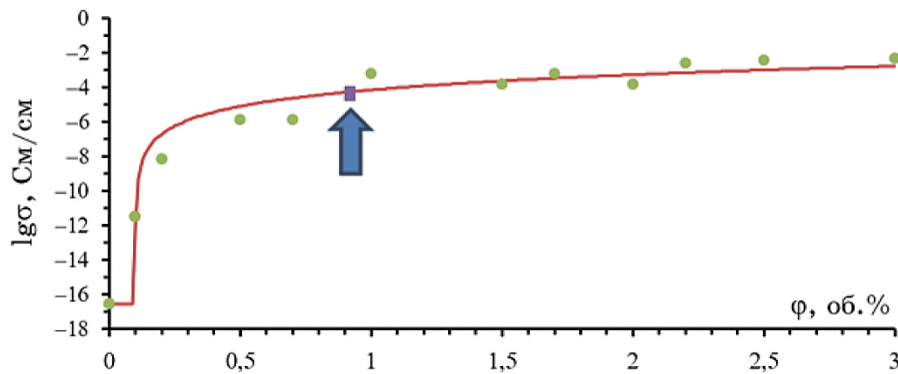
**Рис. 3.** Спектри ФЛ нанокompозитів ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ (1) і ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ і 3,0 ваг.% БВНТ і 3,0 ваг.% DBSQ (2) при збудженні з  $E_{\text{зб}} = 3,81$  еВ;  $T = 300$  К ( $\lambda_{\text{зб}} = 325$  нм).<sup>3</sup>

3,0 ваг.% DBSQ при  $\lambda_{\text{зб}} = 325$  нм.

Поява широкої смуги ФЛ пов'язана з наявністю полієнових послідовностей в ПЕ в кристалічній і аморфних фазах. У випадку збудження спектру ФЛ нанокompозитів ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ, і ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ і 3,0 ваг.% DBSQ наявна ФЛ в широкому діапазоні довжин хвиль від 350 до 850 нм. В спектрах ФЛ для нанокompозиту ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ можна виділити кілька компонент, максимуми яких знаходяться поблизу 370, 385, 470, 529, 580, 718, 761 нм. В спектрах ФЛ для нанокompозиту ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ і 3,0 ваг.% DBSQ можна виділити кілька компонент, максимуми яких змістилися в порівнянні з нанокompозитом ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ з 385 нм до 388 нм, з 470 нм до 464 нм, з 529 нм до 537 нм, з 580 нм до 594 нм, з 718 нм до 729 нм, з 761 нм до 751 нм. Також в діапазоні довжин хвиль від 700 до 800 нм спостерігаються максимуми для композиту з барвником DBSQ біля 779 та 818 нм, які відсутні для композиту ПЕ–БВНТ.

Смуги ФЛ зберігають структурований вигляд, але при додаванні барвника відбувається їх гасіння та зміщення. Найбільш інтенсивне гасіння спостерігається в діапазоні довжин хвиль на проміжку від 450 до 600 нм. До того, при добавлянні барвника до нанокompозиту з'являються нові максимуми.

Гасіння ФЛ свідчить про наявність спряження між молекулами ПЕ, БВНТ і барвника DBSQ, при якому зменшення рекомбінаційної ФЛ відбувається внаслідок дифузії збуджених електронів до БВНТ і барвника DBSQ, які виступають їх пастками і та-



**Рис. 4.** Залежність електропровідності наноконкомпозитів ПЕ від концентрації БВНТ. (Стрілкою вказано дві точки для композиту з барвником. Червона лінія показує теоретичні значення, точки — експериментальні значення.)<sup>4</sup>

ким чином сприяють розділенню носіїв зарядів.

Концентраційну залежність електропровідності наноконкомпозитів ПЕ від вмісту БВНТ (перколяційна крива) показано на рис. 4.

Використовуючи скейлінгову залежність  $\lg(\sigma) \propto \lg(\varphi - \varphi_c)$ , було визначено значення критичного параметра  $t$  та величину параметра провідності  $\sigma_0$ . Одержано такі значення:  $t = 2,54$  і  $\sigma_0 = 213,7962$  См/см. Одержана величина критичного індексу  $t$  є значно вищою, ніж теоретичне значення  $t \approx 2$ .

Як видно з рис. 4, при збільшенні концентрації БВНТ спостерігається різкий підйом провідності  $\sigma$  на декілька порядків при концентрації наповнювача вище порогу перколяції. Провідність двофазних систем в області описується рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t. \quad (1)$$

Для наноконкомпозиту було досягнуто дуже низьке значення перколяційного порогу ( $\varphi_c = 0,099$  об.%) з поліпшенням електропровідності на  $\sigma \approx 10$  См/см; таким чином, сегрегований розподіл наповнювача в наноконкомпозиті ПЕ–БВНТ дає можливість одержати провідну систему при його мінімальному вмісті. Для системи із ПЕ з 3,0 ваг.% БВНТ і 3,0 ваг.% DBSQ спостерігається незначне зменшення електропровідності на  $\sigma \approx 1$  См/см, що пояснюється агрегацією БВНТ та DBSQ.

#### 4. ВИСНОВКИ

Показано, що при збільшенні концентрації БВНТ в наноконпози-

тах ПЕ–БВНТ утворюється провідна структура. Для системи ПЕ–БВНТ–DBSQ провідна сітка руйнується внаслідок агрегації барвника.

Показано, що для наноконкомпозитів ПЕ–БВНТ та ПЕ–БВНТ–DBSQ відбувається зміна внутрішньомолекулярної структури та перебудова полієнових послідовностей, що проявляються у зміщенні коливних мод  $\nu(\text{C}-\text{C}) \cong 104 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) \cong 1577 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH}_2) \cong 2838 \text{ см}^{-1}$  в спектрі КРС, та поява нових центрів ФЛ від 700 до 820 нм.

Встановлено, що в наноконкомпозиті ПЕ–БВНТ відбувається поліпшення електропровідності на  $\sigma \approx 10 \text{ См/см}$  при  $\phi_c = 0,099 \text{ об.}\%$  БВНТ, а для системи ПЕ–БВНТ–DBSQ незначне зменшення електропровідності на  $\sigma \approx 1 \text{ См/см}$ , що пов'язано з агрегацією БВНТ та DBSQ.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. S. Balabanov, K. Velitchkova, and K. Krezhov, *Vacuum*, **69**: 107 (2003).
2. G. Gorrasi, R. Di Lieto, G. Patimo et al., *Polymer*, **52**: 1124 (2011).
3. A. V. Elets'kii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **167**, No. 9: 945 (1997) (in Russian).
4. A. V. Elets'kii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **177**, No. 3: 223 (2007) (in Russian).
5. O. Valentinoa, M. Sarnoad, Nicola, G. Rainone et al., *Physica E*, **40**: 2440 (2008).
6. O. S. Nychyporenko, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, T. M. Pinchuk-Rugal' et al., *Problems of Atomic Science and Technology*, **102**: 99 (2016).
7. C. Zheng, *Thesis of Scholar Works* (Rochester, NY: Rochester Institute of Technology: 2015).

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Faculty of Physics,  
64 Volodymyrska Str.,  
01601 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
48 Kharkivske Roadway,  
02160 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine,  
41, Nauky Ave.,  
03028 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Optical microscopy images of PE (a), DBSQ (b), PE–3.0 wt.% MWCNT nanocomposite (c), and PE–3.0 wt.% MWCNT–3.0 wt.% DBSQ nanocomposite (d).

<sup>2</sup> Fig. 2. Raman spectra of PE–3.0 wt.% MWCNT nanocomposite (1) and PE–3.0 wt.% MWCNT–3.0 wt.% DBSQ nanocomposite (2) ( $E_{\text{ex}} = 3.81 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ).

<sup>3</sup> Fig. 3. PL spectra of PE–3.0 wt.% MWCNT nanocomposite (1) and PE–3.0 wt.% MWCNT–3.0 wt.% DBSQ nanocomposite (2) ( $E_{\text{ex}} = 3.81 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ).

<sup>4</sup> Fig. 4. Dependence of electrical conductivity of PE–MWCNT nanocomposites. (The arrow denotes two points for the dye composite. The red line shows the theoretical values; the dots are experimental values).