

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ ПОЛІЕТИЛЕНУ З БАГАТОСТІННИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

*О.С. Ничипоренко¹, О.П. Дмитренко¹, М.П. Куліш¹, Т.М. Пінчук-Ругаль¹,
Ю.Є. Грабовський¹, М.А. Заболотний¹, Є.П. Мамуня², В.В. Левченко²,
В.В. Шлапацька³, В.В. Стрельчук⁴, В.М. Ткач⁵*

¹*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна;*

²*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна;*

³*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна;*

⁴*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна;*

⁵*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.Н. Бакуля НАН України, Київ, Україна*

E-mail: orenkole@gmail.com

Виконано дослідження морфології багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) та нанокompatитів поліетилену (ПЕ) низької густини з БВНТ з використанням просвічуючої і скануючої електронної мікроскопії. Вивчена кристалічна структура і ступінь кристалічності для вихідних нанокompatитів і після електронного опромінення з різними дозами опромінення. Дозові залежності модуля Юнга, електропровідності та температурна залежність електропровідності показують, що за малих доз опромінення (0,01; 0,02 і 0,03 МГр) у полімерній матриці формуються полієнові структури. При підвищенні дози, включаючи 5,0 МГр, ці полієнові послідовності руйнуються, в той же час виникають міжмолекулярні зшивки. Такі зшивки значним чином впливають на температурну залежність електропровідності нанокompatитів, які містять провідні кластери, що утворені нанотрубками. Це особливо помітно вище температури плавлення ПЕ.

ВСТУП

Серед високомолекулярних сполук важливе місце займають електропровідні полімери, структура яких характеризується наявністю лінійних або циклічних π -спряжених систем. До таких органічних провідних полімерів відносяться: поліацетилен, полінітрид, поліфенілен, поліанілін, поліпірол, політіофен, політрифенілін та інші, в яких реалізується внутрішня провідність за рахунок перенесення делокалізованих π -електронів. У нелегованому поліацетилені електронна провідність (σ) складає від 10^{-9} до 10^{-7} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а при його легуванні вона зростає до 10^3 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Таким чином, електронна провідність органічних полімерів досягає значення, властивого металам ($10^4 \dots 10^6$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Разом з тим, полімери з внутрішньою провідністю є нестабільними і тому на даний час не знайшли широкого використання [1–3].

Частіше застосовуються полімери із зовнішньою провідністю. Такими полімерами є композити, в яких звичайний полімер служить матрицею для провідних наповнювачів, в тому числі металевих частинок. Якщо провідність звичайних полімерів, таких як поліпропілен, поліетилен, полівінілхлорид, політетрафторетилен, дуже низька і не перевищує 10^{-14} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, то при їх збагаченні вказаними наповнювачами вона досягає значень в межах $10^{-6} \dots 10$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. При величинах електропровідності таких полімерних композитів у діапазоні $10^{-4} \dots 10^{-1}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ вони використовуються для захисних ізоляційних покриттів елементів електронних схем з метою ефективного зменшення впливу електромагнітного випромінювання [2]. Досягнення високих електричних параметрів

полімерних композитів із зовнішньою провідністю залежить від природи наповнювача, його об'ємного вмісту, форми та характеру розподілу в матриці і взаємодії на границі розділу фаз. Утворення провідного кластера дисперсним наповнювачем суттєво визначається їх пакуванням, що може бути описано за допомогою пакінг-фактора F , який вказує на межу наповнення полімеру і залежить від співвідношення розмірів (форми) частинок та їх розподілу в об'ємі полімерної матриці [4–6]. У випадку монодисперсних сферичних частинок при їх статистичному розподілі пакінг-фактор дорівнює $F = 0,64$.

У розглянутих полімерних композитах за критичного вмісту наповнювача ϕ_c , який називають перколяційним порогом, виникає провідний кластер з частинок. Він забезпечує перехід від ізолятора з провідністю $10^{-14} \dots 10^{-16}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ до провідного полімерного композита з величиною $\sigma = 10^1 \dots 10^4$ См/см. Величина ϕ_c визначається добутком $\phi_c = \chi_c F$, де χ_c – критичний параметр, який для статистичної гетерогенної системи, що включає невзаємодіючі між собою непровідну полімерну матрицю і провідні частинки наповнювача, дорівнює 0,25. З наведеного виразу витікає, що падіння величини порогу перколяції ϕ_c можливе при зменшенні F . Воно можливе для несферичних частинок із значним співвідношенням довжини l до діаметра d . Так, при збільшенні геометричного параметра ld до 10^3 і хаотичній орієнтації частинок пакінг-фактор F зменшується від 0,64 до 0,004. Одним з наповнювачів, для яких геометричний фактор дорівнює $ld \sim 10^3$, є вуглецеві нанотрубки і тому при їх застосуванні можна очікувати низького

значення перколяційного порогу ϕ_c . Крім визначної величини l/d вуглецеві нанотрубки характеризуються унікальними механічними та електричними властивостями при низькій густині ($0,8 \text{ г/см}^3$ для одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) та $1,8 \text{ г/см}^3$ для БВНТ [7–11]). Так, модуль пружності для ОВНТ дорівнює $\sim 1 \text{ ТПа}$, а для БВНТ він зменшується до $\sim 0,3 \text{ ТПа}$. Питомий електроопір складає $5 \dots 50 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, а теплопровідність відповідає $3000 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Площа поверхні відповідає $10 \dots 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Водночас, електроопір для сплутаних БВНТ значно більший в порівнянні з індивідуальними БВНТ і дорівнює $0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [12].

Варто відмітити, що на електричні властивості полімерних композитів з металевими наповнювачами або нанотрубками також впливають умови їх приготування. Найменші значення порогу перколяції ϕ_c можна отримати у випадку формування в полімерних композитах сегрегованих систем, тобто при створенні упорядкованої сітки провідної фази [5, 6]. Так, в сегрегованому нанокompозиті полівінілхлориду з БВНТ одержано $\phi_c = 0,045 \text{ об.}\%$, а в нанокompозиті поліпропілену з вуглецевими нанотрубками ця величина дорівнює $\phi_c = 0,040 \text{ об.}\%$ [6, 13, 14].

На поведінку електропровідності полімерного нанокompозиту суттєвим чином може впливати не лише наявність або відсутність провідного кластера, а також структурний стан полімерної матриці та ступінь прищеплення макроланцюгів з частинками наповнювача. Відмічені фактори відіграють важливу роль у випадку погіршення контакту між нанотрубками при підсиленні спряження між гетерофазними компонентами нанокompозиту. У цьому випадку в більшій мірі проявляється стрибковий механізм перенесення електронів внаслідок тунельного ефекту. У значній мірі структурний стан матриці впливає на температурну залежність електропровідності. У нанокompозитах зміна структури матриці відбувається в результаті впливу нанотрубок на ступінь кристалічності, а також внаслідок радіаційно-стимульованих процесів. Разом з впливом на молекулярну та надмолекулярну структури полімерних макроланцюгів опромінення сприяє формуванню просторової сітки при зшиванні макромолекул, що суттєвим чином проявляється на стані провідного кластера. В результаті можна очікувати зміни температурної залежності електроопору, яка обумовлена радіаційно-стимульованими перетвореннями коефіцієнтів термічного розширення полімерної матриці, та умов деформаційного зміщення макромолекул.

В даній роботі розглядається вплив наповнення ПЕ БВНТ на перколяційну та температурозалежну поведінку електропровідності, а також вивчаються механізми радіаційно-індукованих перетворень цих характеристик під дією високоенергетичного електронного опромінення з різними дозами поглинання.

1. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для виготовлення зразків ПЕ та його нанокompозитів з БВНТ (ПЕ-БВНТ) використовувався порошок ПЕ низької густини.

Електропровідними наповнювачами вибиралися БВНТ виробництва NANOCYL (Sambreville, Belgium), діаметр яких дорівнював $d = 9,5 \text{ нм}$, а довжина $l = 1,3 \text{ мкм}$. На першому етапі суміш з порошку ПЕ з відповідним вмістом БВНТ (0,5; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 і 3,0 об.%) ретельно механічно змішувалася шляхом перетирання у фарфоровій ступці. В подальшому виготовлена суміш перемішувалася в розплаві. Для такого змішування використовувався двогвинтовий міні-екструдер, в якому підтримувалася температура $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Змішування відбувалося при швидкості обертання гвинтів 80 об./хв на протязі 15 хв . На наступному етапі нанокompозит видавлювався в сталеву форму, нагріту до $170 \text{ }^\circ\text{C}$, і проводилося його гаряче компактування стисненням на протязі 10 хв при тиску 12 МПа . Після цього зразки охолоджувалися до кімнатної температури з швидкістю $15 \text{ }^\circ\text{C}$ на хвилину. Для проведення термомеханічних досліджень зразки чистого ПЕ та його нанокompозитів з БВНТ виготовлялися у формі дисків з діаметром 12 і товщиною $1,0 \text{ мм}$, а у випадку вимірювань електропровідності – з діаметром 30 і товщиною $1,5 \text{ мм}$.

Термомеханічні вимірювання виконувалися з використанням обладнання Q400E (TA Instruments) у режимі пенетрації з використанням індентора діаметром 3 мм з плоским кінцем. Навантаження на індентор забезпечувало тиск на зразок 1 МПа . Швидкість нагрівання зразка становила $3 \text{ }^\circ\text{C}$ на хвилину. Точність вимірювання деформації дорівнювала $0,5 \text{ мкм}$.

Електропровідність визначалася при постійному струмі за допомогою тераомметра Е6-13А при температурі $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Вимірювання виконувалися за двохелектродною схемою шляхом розміщення зразка між двома електродами у вигляді алюмінієвих фольг з товщинами 20 мкм і 1 мм . Величина електропровідності σ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ або См/см) визначалася з рівняння

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{h}{S},$$

де R , Ом – опір зразка, який вимірюється тераометром; h , см і S , см^2 – товщина і площа зразка відповідно. Дослідження температурної залежності електропровідності проводилося при нагріванні з швидкістю $3 \text{ }^\circ\text{C}$ на хвилину.

Коефіцієнт лінійного термічного розширення α визначався як відношення

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T},$$

де $\Delta L = L(T) - L(T_0)$ – зміна лінійних розмірів (товщини) зразка при проміжних температурах T і початковій температурі T_0 . $\Delta T = T - T_0$ – зміна температури на вибраному проміжку.

Структура ПЕ та наноккомпозитів ПЕ-БВНТ визначалася з використанням просвічуючого JEM100C (JEOL, Tokyo, Japan) та скануючого Zeiss EVO60 електронних мікроскопів, рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М.

Радіаційні пошкодження вносилися при електронному опроміненні з використанням лінійного прискорювача ИЛУ-6. Енергія електронів відповідала величині $E_e = 1,8 \text{ MeV}$.

На рис. 1 показано зображення БВНТ, одержане методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), та наноккомпозитів ПЕ-БВНТ з використанням скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

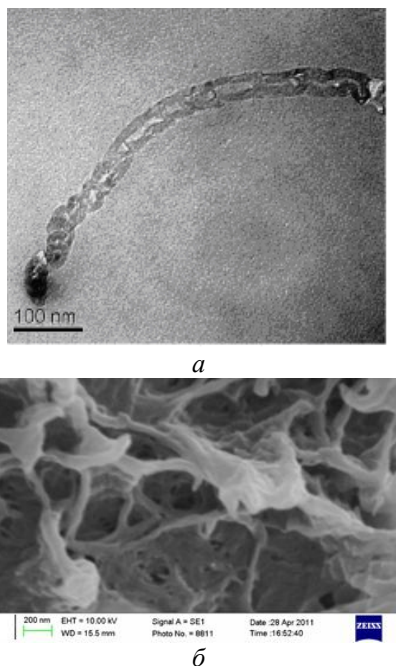


Рис. 1. Зображення БВНТ (а) та наноккомпозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ (б)

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 наведено зображення СЕМ-наноккомпозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ, який опромінений електронами з різними дозами поглинання.

Видно, що в наноккомпозиті з високим вмістом нанотрубок останні суттєво агреговані. Водночас, ВНТ за різних доз поглинання залишаються суттєво змоченими ПЕ. Із підвищенням флюенса агрегація нанотрубок підсилюється.

На рис. 3 видно, що для наноккомпозитів, як і для чистого ПЕ, суттєву долю в їх структуру вносить аморфна фаза. При цьому в кристалічній компоненті зберігається орторомбічна гратка.

Видно, що за малих концентрацій нанотрубок (до 1,0 об.%) ступінь кристалічності падає за рахунок механохімічної деструкції упорядкованих в кристалічних областях макроланцюгів ПЕ.

З подальшим збільшенням вмісту БВНТ ступінь кристалічності зростає, оскільки починає переважати зародкоутворююча роль нанотрубок. Водночас, ступінь кристалічності змінюється мало і визначається низькою величиною густини вихідного ПЕ.

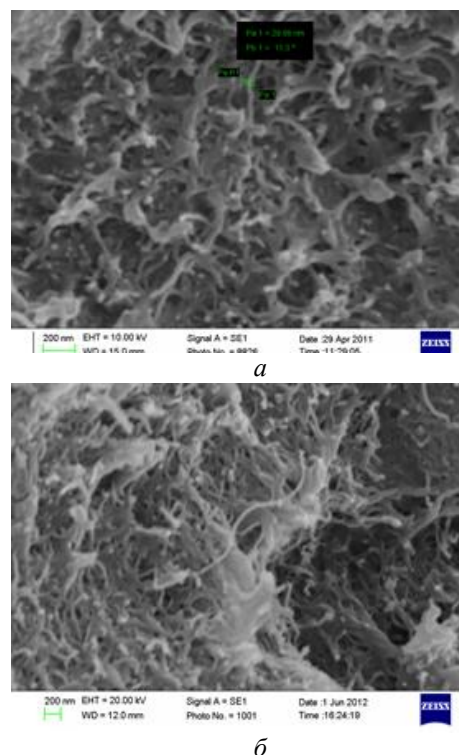


Рис. 2. Зображення наноккомпозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ, який опромінений електронами з дозами поглинання 0,7 (а) та 2,0 МГр (б) ($E_e = 1,8 \text{ MeV}$, $T = 293 \text{ K}$)

Орторомбічна структура кристалічної фази також зберігається для ПЕ і його наноккомпозитів у випадку високоенергетичного електронного опромінення з різними дозами поглинання (рис. 4).

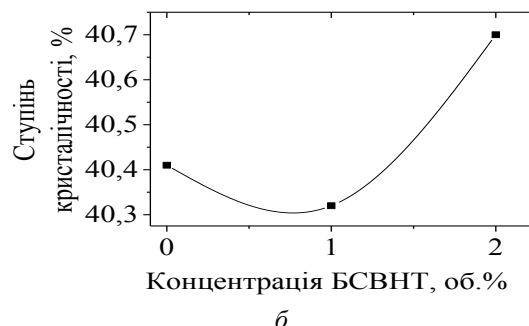
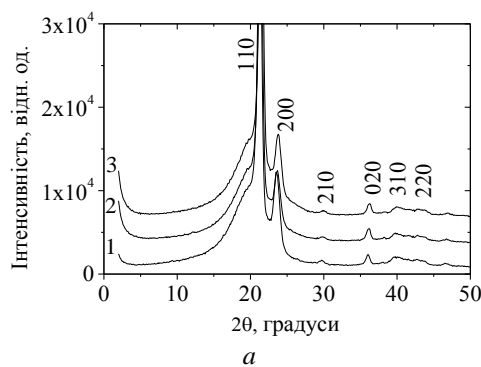


Рис. 3. Спектри рентгенівської дифракції для ненаповненого ПЕ (1) та його наноккомпозитів з 1,0 (2) і 2,0 об.% БВНТ (3) (а) та залежність ступеня кристалічності від вмісту нанотрубок (б)

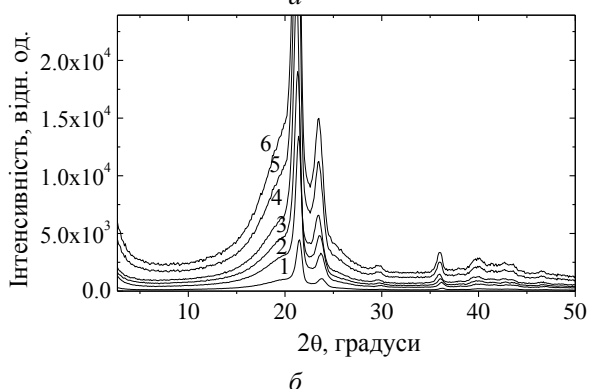
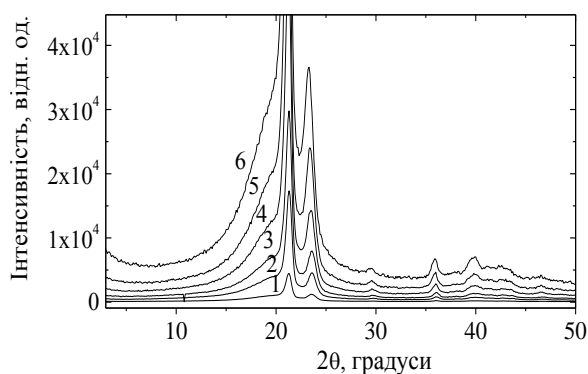


Рис. 4. Спектри рентгенівської дифракції, які одержані від наповненого ПЕ (а) та наноккомпозитів ПЕ з 2,0 об.% БВНТ (б) після опромінення електронами з дозами поглинання: 0 (1); 0,05 (2); 0,2 (3); 0,7 (4); 2,0 (5); 4,72 МГр (6) ($E_e = 1,8$ МеВ)

Разом з тим, з підвищенням дози поглинання ступінь кристалічності змінюється складним чином для ПЕ та його наноккомпозитів (рис. 5).

Видно, що у випадку менших доз поглинання (0,05 і 0,2 МГр) ступінь кристалічності зменшується, досягаючи мінімуму при величині 0,2 МГр. За великого значення дози поглинання 4,72 МГр ступінь кристалічності для всіх зразків різко зменшується.

Очевидно, що за малих доз поглинання переважно реалізуються процеси деструкції макроланцюгів ПЕ в межах кристалічних областей. Необхідно відмітити, що процес деструкції відбувається одночасно із молекулярним зшиванням макроланцюгів, яке переважно реалізується в аморфних областях. При цьому не можна виключати можливість внутрішньомолекулярного зшивання в кристалічних областях, яке також призводить до зменшення ступеня кристалічності. Для ПЕ має місце деструкція не лише основних ланцюгів, а також відщеплення бічних груп або їх частин. Відщеплення бічних розгалужень, як можна припустити, переважно відбувається за більших доз поглинання (0,2...2,0 МГр) і супроводжується підвищенням ступеня кристалічності. Варто зазначити, що для ПЕ високої густини, в якому бічні розгалуження відсутні, ступінь кристалічності з ростом дози поглинання лише зменшується. За малого вмісту нанотрубок, при якому гомогенність їх розподілу в полімерній матриці вища, ступінь

кристалічності змінюється за рахунок зародкоутворюючого внеску БВНТ.

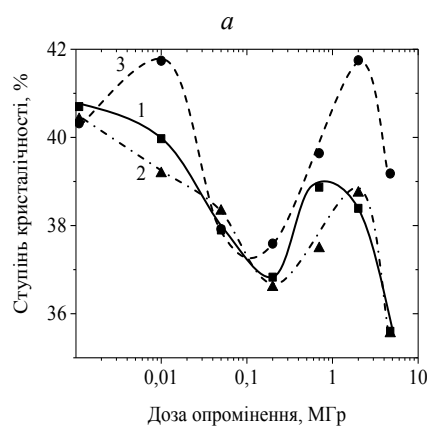
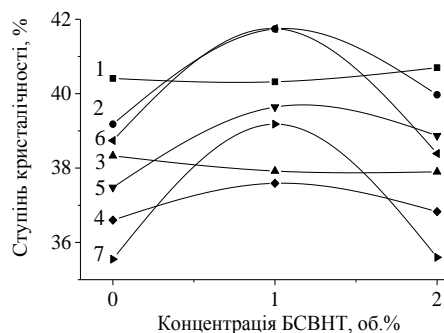


Рис. 5. Залежності ступеня кристалічності для ПЕ від вмісту БВНТ після електронного опромінення з дозами поглинання: 0 (1); 0,01 (2); 0,05 (3); 0,2 (4); 0,7 (5); 2,0 (6); 4,72 МГр (7) (а) та від дози поглинання для наповненого ПЕ (1) та його наноккомпозитів з 1,0 (2) і 2,0 об.% БВНТ (3) ($E_e = 1,8$ МеВ)

Більш складною є залежність модуля Юнга G від дози поглинання. Вона одержана з кривих напруження–деформації, які виявилися подібними для чистого ПЕ та його наноккомпозитів (рис. 6). Разом з тим, присутність у полімерній матриці наповнювача суттєво впливає на значення модуля Юнга.

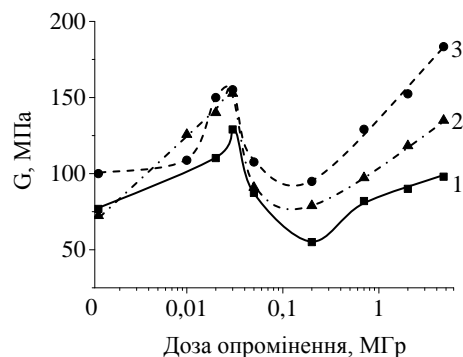


Рис. 6. Залежність модуля Юнга ПЕ (1) та його наноккомпозитів з 1,0 (2) і 2,0 об.% БВНТ (3) від дози поглинання електронного опромінення ($E_e = 1,8$ МеВ)

За малих доз поглинання (0,01, 0,02 і 0,03 МГр) модуль Юнга в ПЕ стрімко зростає від 75 до

130 МПа. При більших дозах поглинання (0,05 і 0,2 МГр) виникає падіння модуля Юнга до значень, менших, ніж для чистого ПЕ. З подальшим зростанням дози поглинання до 0,7; 2,0 і 4,72 МГр спостерігається повільне підвищення модуля Юнга до ~95 МПа, яке не досягає максимального значення 130 МПа за дози поглинання 0,03 МГр.

Вказані механізми реалізуються одночасно з формуванням за менших доз поглинання полієнових структур за рахунок накопичення вільних радикалів, що сприяє зростанню модуля Юнга. За більших доз, коли модуль Юнга падає, поява ненасичених зв'язків припиняється внаслідок зменшення концентрації вільних радикалів при їх рекомбінації. При цьому полієнові структури не утворюються, а з подальшим підвищенням дози поглинання після 2,0 МГр більш ефективними стають процеси міжмолекулярних зшивок, які приводять до поступового збільшення модуля Юнга.

Розглянута поведінка модуля Юнга зберігається для нанокомпозитів, але за його більших величин, тому очевидно, що присутність наповнювача не впливає на механізми змін фізико-механічних властивостей полімеру при опроміненні, але визначає ефективність їх протікання. Більше того, вже у вихідному стані наповнення модуль Юнга в нанокомпозиті ПЕ з 2,0 об.% БСВНТ значно зростає до 100 МПа, що безумовно є наслідком хімічного спряження його гетерогенних компонент. Саме в результаті такого спряження механічні характеристики нанокомпозиту зростають, але вони не є визначальними при радіаційно-стимульованих перетвореннях модуля Юнга.

Можна очікувати, що розглянуті механізми також мають місце у випадку радіаційно-стимульованих перетворень термомеханічних і електропровідних властивостей ПЕ та його нанокомпозитів з БВНТ.

Як показують термомеханічні дослідження для ПЕ та його нанокомпозитів, дозові навантаження електронного опромінення призводять до змін термічного розширення ПЕ та виникнення в ньому високоеластичної області, яка не характерна для лінійних полімерів, до яких відноситься ПЕ. До речі, відсутність чітко вираженої високоеластичної області також спостерігається для полівінілхлориду [13]. Цей стан з'являється лише при формуванні макроскопічної просторової сітки наповнювача в результаті утворення сегрегованої структури, яка блокує пластичну деформацію, тобто рухливість макромолекул одна відносно одної.

Якщо за доз поглинання 0,01; 0,02 і 0,03 МГр плато високоеластичного стану виражено недостатньо і зберігається перехід у високоплинний стан, то вже після дози поглинання 0,05 МГр і вище такий перехід зникає, а отже, відбувається формування суцільної просторової сітки зшитих макромолекул. Вже за дози поглинання 0,03 МГр температура переходу у високоплинний стан для ПЕ зростає до значення $T_n = 140$ °С. За наявності 1,0 та 2,0 об.% БВНТ вона збільшується до $T_n \approx 170$ °С. Вказані факти свідчать про формування більш жорсткої матриці, але без утворення просторової

сітки, що може бути пов'язано з радіаційно-стимульованою генерацією в ПЕ полієнових структур. За більших доз поглинання ці структури руйнуються і відбувається інтенсивне міжмолекулярне зшивання. Крім того, внаслідок фізичної (адсорбційної) і, можливо, хімічної взаємодій між нанотрубками та полімерними макроланцюгами виникає блокування рухливості молекулярних сегментів, що сприяє збільшенню температури T_n .

На рис. 7 та 8 показано залежності відносних деформацій $L_r, \%$ та коефіцієнтів термічного розширення α, K^{-1} нанокомпозитів ПЕ з 2,0 об.% БВНТ від температури в різних температурних інтервалах після електронного опромінення з різними дозами поглинання.

Видно, що коефіцієнти термічного розширення в залежності від температурного діапазону можуть приймати як позитивні, так і негативні величини і складним чином змінюються з температурою та дозою поглинання. Це свідчить про наявність різних механізмів термічної деформації, обумовленої утворенням полієнових структур та просторової сітки зшитих макроланцюгів.

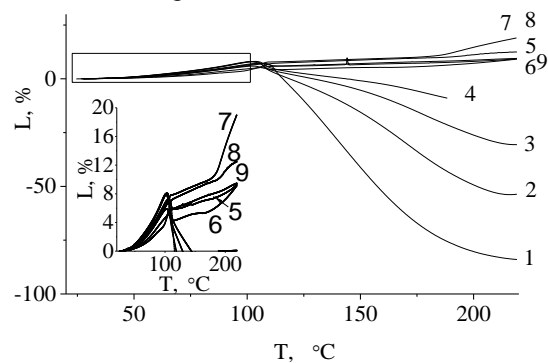


Рис. 7. Залежності відносних деформацій для нанокомпозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ від температури після електронного опромінення з дозами поглинання: 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,03 (4); 0,05 (5); 0,2 (6); 0,7 (7); 2,0 (8); 4,72 МГр (9) ($E_e = 1,8$ MeV)

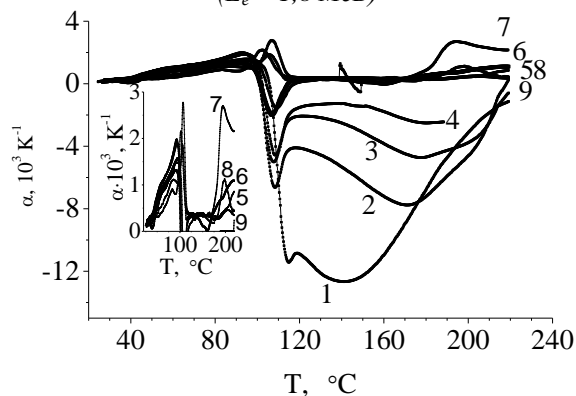


Рис. 8. Залежності коефіцієнту термічного розширення для нанокомпозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ від температури після електронного опромінення з дозами поглинання: 0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,03 (4); 0,05 (5); 0,2 (6); 0,7 (7); 2,0 (8); 4,72 МГр (9) ($E_e = 1,8$ MeV)

На рис. 9 представлено дозові залежності коефіцієнта термічного розширення, які отримані шляхом лінійної апроксимації $L(T)$ для нанокompозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ у різних інтервалах температур.

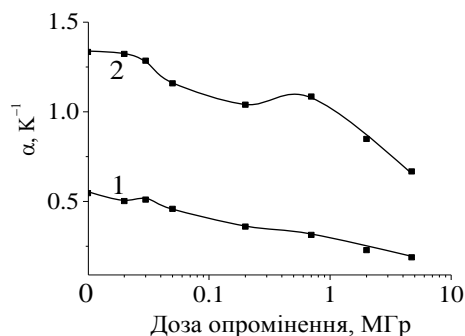


Рис. 9. Залежності коефіцієнта термічного розширення для нанокompозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ від дози поглинання в температурних інтервалах 30...54 (1) та 54...91 °C (2)

Видно, що з ростом дози поглинання коефіцієнт термічного розширення в обох інтервалах зменшується. Можна очікувати, що наявність змін коефіцієнта термічного розширення від вмісту нанотрубок та дози поглинання буде суттєвим чином впливати на температурну залежність електропровідності.

Відомо, що температурна залежність електроопору, в тому числі для композитів ПЕ, характеризується наявністю позитивного і негативного температурних коефіцієнтів опору. За температур (до температури плавлення) опір ПЕ, який наповнений провідними частинками, значно менший за електроопір чистого ПЕ. Водночас, при підвищенні температури у вказаному інтервалі електроопір композиту зростає, в той час коли питомий опір полімерної матриці повільно падає від 10^{16} до 10^{15} Ом·см. Після того як електроопір композиту досягає значення ρ для ПЕ поблизу температури плавлення, спостерігається зменшення опору [6, 15–18].

На рис. 10 показана залежність провідності нанокompозиту ПЕ від вмісту БВНТ.

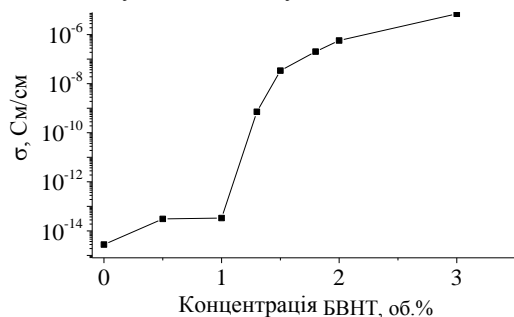


Рис. 10. Залежність провідності нанокompозиту ПЕ з БВНТ від вмісту останніх

Видно, що має місце перколяційна залежність провідності з порогом перколяції $\phi_c \approx 1,0$ об.% БВНТ. Для апроксимації поведінки електропровідності σ поблизу порога перколяції

($\phi > \phi_c$) переважно застосовується скейлінгова залежність

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t,$$

де σ_0 – параметр провідності, який зв'язується з величиною провідності фази наповнювача; ϕ – об'ємний вміст наповнювача; ϕ_c – поріг перколяції; t – критичний індекс, універсальна частина якого відповідає $\sim 1,7$, а додатковий внесок обумовлений особливостями реальних механізмів провідності, які мають місце в експерименті.

Застосування скейлінгової залежності для опису одержаної перколяційної поведінки $\sigma(\phi)$ призводять до наступних значень: $\sigma_0 = 1,6 \cdot 10^{-6}$ См/см; $\phi_c = 0,013$; $t = 2,8$; $F = 0,30$. Звертає на себе увагу значно завищене значення критичного індексу t , яке свідчить про особливості структури нанокompозитів. Величина σ_0 , навпаки, значно менша за провідність БВНТ ($\approx 10^3$ См/см). Крім того, поріг перколяції ϕ_c значно більший за його величину 0,00073, що характерна для сегрегованої структури [12].

Для дослідження температурної залежності провідності опромінені зразки був вибраний нанокompозит ПЕ з 2,0 об.% БВНТ, тобто з вмістом нанотрубок вище порога перколяції.

На рис. 11 наведено температурні залежності електропровідності для нанокompозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ після електронного опромінення з різними дозами поглинання.

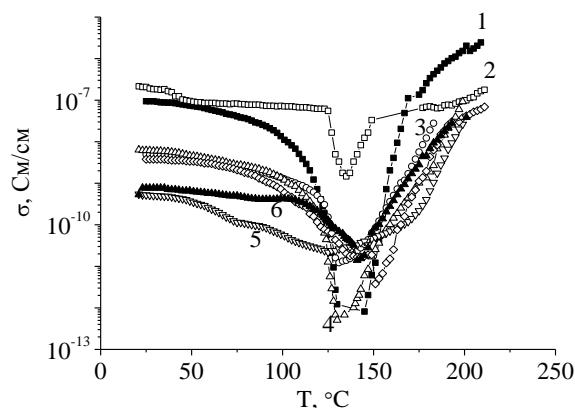


Рис. 11. Залежності провідності нанокompозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ від температури після електронного опромінення з дозами поглинання: 0 (1); 0,05 (2); 0,2 (3); 0,7 (4); 2,0 (5); 4,72 МГр (6) ($E_e = 1,8$ MeV)

Видно, що після температури плавлення $T_{пл}$ електропровідність неопроміненого нанокompозиту різко падає, а після розплаву ПЕ відбувається стрімке зростання σ . Розглянута поведінка $\sigma(T)$ із зміною знаку температурних коефіцієнтів провідності зв'язана з руйнуванням провідної структури наповнювача для температур вищих за $T_{пл}$ і флуктуацією розподілу провідних частинок з відновленням ланцюжків провідності.

Внаслідок високої рухливості полімерних сегментів та низької в'язкості матриці має місце відновлення контактів нанотрубок, втрачене при руйнуванні провідного кластера, що сприяє зростанню електропровідності [19, 20].

Зшивання макроланцюгів, яке є переважаючим вже з дози поглинання 0,05 МГр, сприяє погіршенню електропровідності внаслідок зменшення рухливості сегментів макромолекул при формуванні просторової сітки, яке обмежує можливість утворення контактів між нанотрубками. З цієї ж причини падіння електропровідності поблизу $T_{пл}$ значно менше, ніж для неопроміненого нанокompозиту. Менш стрімким є зростання електропровідності при температурах більших $T_{пл}$, оскільки рухливість сегментів макромолекул, яка могла б сприяти встановленню контактів між нанотрубками навіть за високих температур, залишається обмеженою внаслідок міжмолекулярних зшивок [8, 9]. Водночас, варто відзначити, що падіння електропровідності нанокompозитів з підвищенням дози поглинання має місце лише за таких доз, при яких виникає зшивання ланцюгів. У випадку малих доз поглинання, за яких у полімерах зшивання не відіграє важливої ролі, а з'являється лише полієнова структура, електропровідність навпаки зростає. Ймовірно, що таке зростання провідності обумовлене збільшенням провідності матриці, а отже підвищенням внеску стрибків електронів за рахунок тунельного ефекту.

На рис. 12 показано дозові залежності електропровідності нанокompозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ при різних температурах.

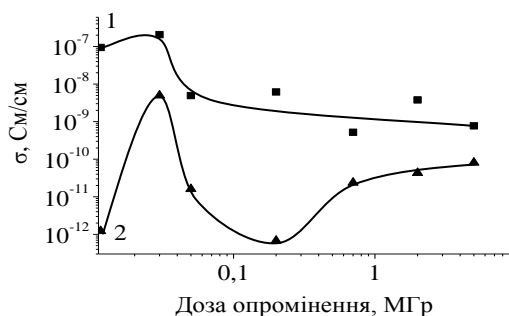


Рис. 12. Залежності електропровідності нанокompозиту ПЕ з 2,0 об.% БВНТ від дози поглинання після електронного опромінення при температурах 25 (1) і 130 °C (2) ($E_e=1,8$ MeV)

Можна помітити, що за малих доз поглинання електропровідність зростає за обох температур.

ВИСНОВКИ

Дослідження морфології нанокompозитів ПЕ з БВНТ вказують на добре змочування між компонентами зразків, а отже, на достатню адсорбційну і, можливо, хімічну взаємодію на границі фаз.

Орторомбічна структура ПЕ при їх наповненні нанотрубками та електронному опроміненні зберігається, а ступінь кристалічності змінюється мало.

Як для ПЕ, так і для його нанокompозитів спостерігається суттєва зміна в поведінці модуля Юнга при збільшенні дозового навантаження електронного опромінення. При малих дозах поглинання (0,01; 0,02 і 0,03 МГр) модуль Юнга для всіх зразків значно зростає, що пояснюється

формуванням у полімерній матриці полієнової структури. Із збільшенням дози поглинання до 0,2 МГр, навпаки, модуль Юнга падає, що відповідає руйнуванню вказаних структур. При подальшому зростанні дози модуль Юнга зростає завдяки підвищенню кількості зшивок макроланцюгів та можливого прищеплення їх до вуглецевих нанотрубок.

Вказаний механізм радіаційно-стимульованого впливу опромінення призводить до виникнення в ПЕ високоеластичного стану, зростання температури плавлення $T_{пл}$, зникнення переходу у високоплинний стан, падіння термічного коефіцієнта розширення.

Електропровідність нанокompозитів ПЕ з БВНТ носить перколяційний характер з порогом перколяції $\phi_c=1,3$ об.% БВНТ; $\sigma_0=1,6 \cdot 10^{-6}$ См/см; $t=2,8$.

Температурна залежність електропровідності описується наявністю негативного і позитивного коефіцієнтів провідності. У випадку опромінення електронами наявність міжмолекулярних зшивок призводить до зменшення величини електропровідності, особливо після $T_{пл}$, оскільки зменшення рухливості сегментів макроланцюгів перешкоджає виникненню провідного кластера. Водночас, з цієї ж причини, падіння електропровідності поблизу температури плавлення також зменшується.

За малих доз поглинання виникнення полієнових структур сприяє підвищенню електропровідності.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. А.А. Дулов, А.А. Слинкин. *Органические полупроводники*. М.: «Наука», 1970, 125 с.
2. Ф. Гарнье. Проводящие полимеры // *УФН*. 1989, т. 157, в. 3, с. 513-527.
3. Э.Р. Блайт, Д. Блур. *Электрические свойства полимеров*. М.: «Физматлит», 2008, 376 с.
4. Є.П. Мамуня, С.Л. Василенко, І.М. Парашенок та ін. Структура і електричні властивості електропровідних полімерних композицій // *Композ. полім. матер.* 2000, т. 25, №1, с. 36-42.
5. Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal particles // *Eur. Polym. J.* 2002, v. 38, issue 9, p. 1887-1897.
6. Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, Є.В. Лебедев та ін. *Електроактивні полімерні матеріали*. К.: «Альфа-Реклама», 2013, 402 с.
7. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки // *УФН*. 1997, т. 167, №9, с. 945-972.
8. В. Елецкий. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *УФН*. 2004, т. 174, №11, с. 1191-1231.
9. А.В. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // *УФН*. 2007, т. 177, №3, с. 223-274.
10. H.-L. Zhang, J.-F. Li, B.-P. Zhang, et al. Electrical and thermal properties of carbon nanotube bulk materials. Experimental studies for the 328-958 K temperature range // *Phys. Rev. B.* 2007, v. 75, p. 205407-205416.

11. А.В. Елецкий. Транспортные свойства углеродных наноструктур // *УФН*. 2009, т. 179, №3, с. 225-242.
12. М.О. Lisunova, Ye.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk. Percolation behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene / multi-walled carbon nanotubes composites // *Eur. Polym. J.* 2007, v. 43, p. 949-958.
13. Є.П. Мамуня, В.В. Левченко, Є.В. Лебедев, Ж. Буато. Термомеханічні і електричні властивості сегрегованих полімерних нанокомпозитів // *Полімерний журнал*. 2008, т. 30, №4, с. 324-330.
14. Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, A. Rybak, G. Boiteux, E.V. Lebedev, J. Ulanski, G. Seytre. Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based on PVC and multiwalled carbon nanotubes // *J. Non-Cryst. Sol.* 2010, v. 356, p. 635-641.
15. M.-G. Lee, Y.C. Nho. Electrical resistivity of carbon black-filled high-density polyethylene (HDPE) composite containing radiation crosslinked HDPE particles // *Rad. Phys. and Chem.* 2001, v. 61, p. 75-79.
16. X.J. He, J.H. Du, Z. Ying, et al. Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites // *Appl. Phys. Lett.* 2005, v. 86, N 6, p. 062112-062214.
17. Z. Qiang, S. Lie, L. Wenchun, et al. Nonlinear conductive properties and sealing behavior of conductive particle filled high-density polyethylene composites // *Chinese Sci. Bull.* 2005, v. 50, p. 385-395.
18. S. Isaji, Y. Bin, M. Matsuo. Electrical conductivity and self-temperature-control heating properties of carbon nanotubes filled polyethylene films // *Polymer*. 2008, v. 50, p.1046-1053.
19. J. Feng, C.-M. Chan. Double positive temperature coefficient effects of carbon black-filled polymer blends containing two semicrystalline polymers // *Polymer*. 2000, v. 41, p. 4559-4565.
20. I. Mironi-Harpaz, M. Narkis. Thermo-electric behavior (PTC) of carbon black-containing PVDF/UHMWPE and PVDF/XL-UHMWPE blends // *Polym. Eng. Sci.* 2001, v. 41, issue 2, p. 205-221.
21. О.С. Ничипоренко, Т.М. Пінчук-Ругаль, Д.О. Ковальова та ін. Радіаційна модифікація нанокомпозиту поліетилену з багатостінними вуглецевими нанотрубками // *ВАНТ. Серія «ФРП і РМ»*. 2014, №4(92), с. 44-48.

Статья поступила в редакцию 15.09.2015 г.

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*О.С. Ничипоренко, О.П. Дмитренко, М.П. Кулиш, Т.Н. Пинчук-Ругаль, Ю.Е. Грабовский,
М.А. Заболотный, Е.П. Мамуня, В.В. Левченко, В.В. Шлапацкая, В.В. Стрельчук, В.М. Ткач*

Выполнены исследования морфологии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и нанокомпозитов полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с МУНТ с использованием просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Изучены кристаллическая структура и степень кристалличности для выходных нанокомпозитов и после электронного облучения с различными дозами облучения. Дозовые зависимости модуля Юнга, электропроводности и температурная зависимость электропроводности показывают, что при малых дозах облучения (0,01; 0,02 и 0,03 МГр) в полимерной матрице формируются полиеновые структуры. При повышении дозы, включая 5,0 МГр, эти полиеновые последовательности разрушаются, в то же время возникают межмолекулярные сшивки. Такие сшивки значительным образом влияют на температурную зависимость электропроводности нанокомпозитов, которые содержат проводящие кластеры, образованные нанотрубками. Это особенно заметно выше температуры плавления полиэтилена.

RADIATION-STIMULATED ALTERATION OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES

*O.S. Nychyporenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kylish, T.M. Pinchuk-Rugal', Yu.Ye. Grabovsky, M.A. Zabolotny,
Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, V.V. Shlapatska, V.V. Strelchuk, V.M. Tkach*

Investigation of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and low density polyethylene nanocomposites with MWCNT morphology were performed using transmission and scanning electron microscopy. Crystalline structure and crystallinity degree was studied for initial nanocomposites and after electron irradiation with different doses. Changes of Young modulus, electrical conductivity and its dependence on temperature with irradiation dose suggest that at low doses (0.01; 0.02; 0.03 MGy) there polyene sequences are formed within polymer matrix. At higher doses, including 5.0 MGy, these polyene sequences vanish, while intermolecular crosslinks emerge. Such crosslinks significantly influence the temperature dependence of electrical conductivity of nanocomposites containing conductive clusters of nanotubes. It is especially evident after melting temperature.