

Спектральные оптические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе углеродных нанотрубок в матрице полиэтилена высокой плотности

© Н.М. Ушаков¹, М.Ю. Васильков^{1,2}, В.Р. Шатурный^{1,3}, И.Д. Кособудский^{1,2}

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал, 410019 Саратов, Россия

² Государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., 410054 Саратов, Россия

³ Национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

e-mail: nmu@bk.ru

Поступила в редакцию 12.04.2018 г.

Измерены спектральные оптические характеристики полимерных композитных наноматериалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) в матрице полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Проведено сопоставление полученных экспериментальных данных с расчётными данными. В качестве теоретической модели предложено использовать одночастотную модель осциллятора Лоренца. Показано, что образцы с концентрацией углеродных нанотрубок 10 mass% в матрице полиэтилена высокой плотности обеспечивают высокое оптическое поглощение 90% во всём измеряемом диапазоне от 300 до 800 nm. Полимерные композитные наноматериалы на основе УНТ-ПЭВП могут найти практическое применение в различных устройствах ослабления оптического излучения и фотоакустики.

DOI: 10.21883/OS.2018.11.46822.106-18

Введение

Полимеры, которые реагируют на внешние воздействия, такие как электрическое и магнитное поле, изменяя форму или размер, считаются интеллектуальными или активными полимерами. Существуют различные типы активных полимеров с различными контролируемыми свойствами. Среди них полимеры, которые изменяют форму и размер в ответ на электрическое воздействие, называются электроактивными полимерами [1]. Некоторые из перспективных электроактивных полимеров представляют собой ионные полимерные гели, электропроводящие полимеры, углеродные нанотрубки, электрострикционные эластомеры, электрострикционные полимеры, сегнетоэлектрические полимеры и т.д. Электроактивные полимеры, обладающие сравнительно высокой электропроводностью, получили название „органические металлы“ [2]. Такие материалы изначально появились в конце 1970-х годов и играют важную роль в органической электронике. Они нашли применение в электрохимических транзисторах [3], фотовольтаических устройствах [4], солнечных элементах [5], сенсорных экранах [6] и т.д.

Большой научный интерес представляет изучение электронных и оптических свойств различных композиций из электроактивных полимеров, образующих супрамолекулярные ансамбли. В работе [7] проведены исследования свойств электропроводящих полимер-сегнетоэлектрических жидкокристаллических композитов. Показано, что свойства композитов сильно зависят от

комбинации сегнетоэлектрического жидкого кристалла и проводящего полимера. В этих композитах обнаружены характерные сегнетоэлектрические свойства. Спонтанная поляризация заметно уменьшается с увеличением концентрации проводящего полимера выше примерно 10%, что объясняется учетом микроструктуры композита и перколяционной модели. Также обнаружены электрооптические эффекты, такие как режим переходного рассеяния. Уникальным акцептором в супрамолекулярных ансамблях при создании фотовольтаических ячеек явился фуллерен (Fu) [8]. Большой размер и сферическая форма его молекул, пирамидизация атомов углерода обуславливают их высокое сродство к электрону. При фотовозбуждении композита полимер-Fu скорость переноса электрона на фуллерен меньше 10^{-12} s и образуется возбужденный комплекс с последующим переходом в состояние с разделенными носителями заряда.

Для образования устойчивой супрамолекулярной системы необходимо выполнение условия механического перемещения в пространстве (трансляционная или/и вращательная диффузия) её компонентов. В твердом теле образование супрамолекулярных систем возможно только в особых случаях: при наличии в твердом теле свободного объема или при пластической деформации твердого тела [9]. Прекрасными материалами, на наш взгляд, для роли „хозяина“ в супрамолекулярном ансамбле могут выступать такие полимеры, как полиэтилен низкой и высокой плотности, которые способны переходить в состояние пластической деформации при температурах около 120°C и выше. В работе [10] сообщается о

новом светопреобразующем композитном материале на основе полиэтиленовой пленки, легированной комплексом $[\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_3]$. Пленка поглощает УФ излучение в широком диапазоне 320–370 nm и излучает при $\lambda = 611$ nm. Полимерная пленка из полиэтилена низкой плотности была выбрана в качестве материала полимерной матрицы. Присадка $[\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_3]$ была образована путем реакции нитрата европия с 1,10-фенантролином. На наш взгляд, полимерные композиции из полиэтиленовой матрицы с электропроводящими наполнителями представляют собой важные объекты исследования в качестве перспективных материалов фотоники. Исследования спектральных оптических свойств полимерных композитных наноматериалов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (высокого давления, ПЭВД) с различными наполнителями в виде металлических и полупроводниковых наночастиц были проведены в ряде работ [11,12]. В отличие от ПЭНП использование полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в качестве матрицы для оптических приложений может обеспечить лучшую оптическую прозрачность. Использование углеродных нанотрубок в качестве наполнителя ПЭВП должно существенно повлиять на его электронные и оптические свойства.

Целью данной работы явилось исследование спектральных оптических характеристик полимерных композитных наноматериалов на основе углеродных нанотрубок в матрице ПЭВП.

Эксперимент

Материалы

Для синтеза полимерного композитного наноматериала в качестве матрицы был использован сверхвысокомолекулярный ПЭВП (UHMWPE) (CAS 9002-88-4, Sigma-Aldrich, США). В качестве наполнителя был использован раствор углеродных нанотрубок (УНТ) в трипропиленгликоль диакрилате (ВУК-LP X 21791, ВУК-Chemie GmbH, Германия). Для получения композиционных материалов применялись многостенные УНТ в виде 1%-дисперсии в растворе трипропиленгликоль диакрилата ($\rho_{20} = 1.044$ g/ml) коммерческого производства (ВУК LP-X 21791). Информации о способе получения данных УНТ производитель не указывает. Предполагается, что УНТ существуют в растворе в виде отдельных пучков.

Количественной мерой наполнителя в матрице ПЭВП являлась его массовая концентрация. Была выбрана концентрация УНТ, равная 10 mass%. При такой концентрации сохранялась пластичность изготовленных толстоплёночных образцов.

Технология получения

Получение композиционных материалов на основе ПЭВП, модифицированного углеродными нанотрубками

в массовой концентрации 10%, происходило по методике, аналогичной [13]. Для этого навеску сверхвысокомолекулярного ПЭВП постепенно растворяли при умеренном перемешивании в разогретом до $(210 \pm 5)^\circ\text{C}$ вакуумном масле. По окончании введения раствора УНТ для равномерного распределения модификатора в полимерной матрице и стабилизации полученного композита смесь дополнительно перемешивалась, после чего охлаждалась до комнатной температуры и очищалась от остатков масла. На заключительной стадии очищенные образцы белого цвета высушивались на воздухе и механически диспергировались в ступке до порошкообразного состояния. Для проведения дальнейших измерений из порошков композитов методом термопрессования при температуре $(180 \pm 10)^\circ\text{C}$ и давлении 1–2 bar изготавливали пленки толщиной 150–250 μm .

Характеризация

Морфология поверхности образцов композитов была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на двухлучевой рабочей станции CarlZeiss AURIGA \textcircledR CrossBeam (Carl Zeiss Group, Germany) с автоэмиссионным катодом из Ga (галлия) при ускоряющих напряжениях электронного потока 5–10 kV и давлении $(6.4\text{--}6.7) \cdot 10^{-8}$ Pa в режиме вторичных электронов. Спектральный рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA X-ray Diffractometer (Thermo Fischer Scientific, USA) (Cu K α -монохроматор, 1,54 Å) в диапазоне углов от 5° до 60° с шагом 0.02° . Результаты измерений представлены на рис. 1, d.

Углеродные нанотрубки в качестве модификатора представляют собой полые цилиндрические структуры диаметром 40–50 nm и длиной от 1 до нескольких μm . Плотная упаковка трубок за счет значительной гибкости и высокого аспектного соотношения позволяет модифицировать полимерную матрицу с высокой степенью заполнения, что видно на оптической фотографии композита (рис. 1, b) по сплошной черной окраске.

Спектральные данные РФА приведены на рис. 1, d. На спектре как чистого ПЭВП, так и с добавкой УНТ, присутствуют характеристические узкие пики высокой интенсивности при $2\theta = 21.9^\circ, 24.3^\circ, 36.6^\circ$, которые соответствуют высокомолекулярному полиэтилену с общей формулой $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$, $n > 10^5$ (Crystallographica Search-Match, № 000-60-1505). На спектре модифицированного УНТ полиэтилена наблюдается появление малоинтенсивного пика при 40.2° и широкополосного при 19.9° . Низкая интенсивность углеродных пиков связана с невысокой концентрацией УНТ в полимерной матрице и недостаточным количеством в приповерхностном слое образца.

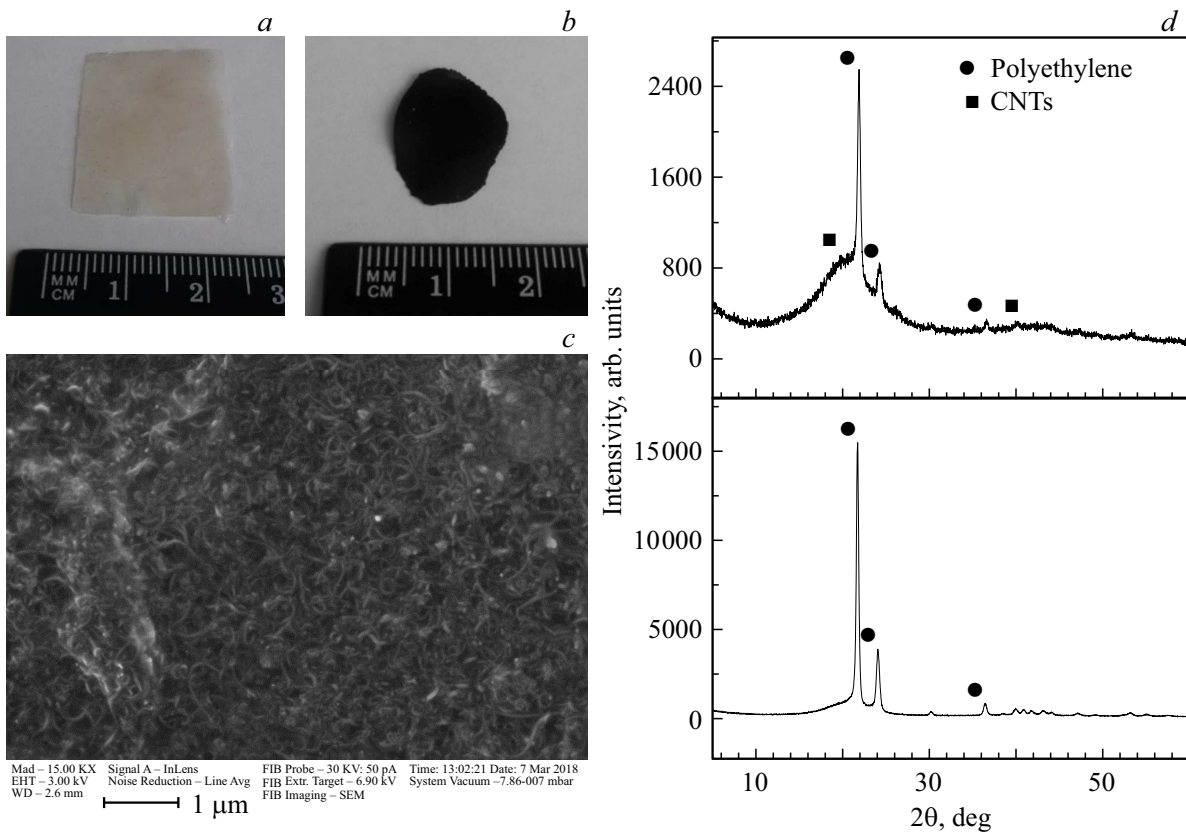


Рис. 1. Оптические фотографии пленок чистого ПЭВП (*a*) и композита на его основе, модифицированного УНТ (*b*). СЭМ-микрофотография поверхности алюминиевой подложки со слоем УНТ (*c*). Спектры РФА образцов немодифицированного ПЭВП (нижняя панель) и полимера с добавкой 10 mass%-УНТ (верхняя панель) (*d*).

Спектральные оптические измерения

Для исследования оптических спектральных характеристик полимерных нанокомпозитов была выбрана двухпотоковая модель Кубелки–Мунка [14]. Одним из существенных преимуществ данной модели является использование некогерентного источника излучения, перестраиваемого по длине волны в широком диапазоне. В данной работе спектральные измерения проводились с помощью спектрофотометра Lambda-950 (USA) с интегрирующей сферой в диапазоне оптических длин волн от 300 до 900 nm.

Любые три измерения из последующих пяти вариантов достаточны для определения основных оптических параметров — отражения, пропускания и экстинкции (поглощение и рассеяние): 1) полное (T) или диффузное пропускание (T_d), 2) диффузное отражение (R_d), 3) поглощение образца, 4) коллимированное пропускание (T_c), 5) угловое распределение рассеянного образцом излучения. В нашем случае было выбрано измерение коллимированного и полного пропускания ($T = T_c + T_d$), а также диффузного отражения монохроматического излучения исследуемого образца.

Показатели преломления (n) и коэффициент экстинкции (k) находятся из известных соотношений [14]:

$$n = \frac{1 + R_d + \sqrt{4R_d - k^2(1 - R_d)^2}}{1 - R_d}, \quad (1)$$

$$k = \frac{\lambda \mu_a}{4\pi}, \quad (2)$$

где R_d — коэффициент диффузного отражения, μ_a — коэффициент поглощения [1/m]; λ — длина волны света [m].

Показатели преломления и поглощения в комплексной среде определяются диэлектрическими и омическими потерями электромагнитных волн в ней. Имея измеренные величины n и k , можно оценить удельную проводимость образцов на оптических частотах σ как $\sigma = 2nk\omega\epsilon_0$, где $\omega = 2\pi/\lambda$ — круговая частота [Hz], $c = 3 \cdot 10^8$ — скорость света в вакууме [m/s].

Результаты и их обсуждение

Характерной особенностью образцов ПЭВП, модифицированных 10 mass%-УНТ, как и ожидалось, явилось высокое оптическое поглощение в исследуемом

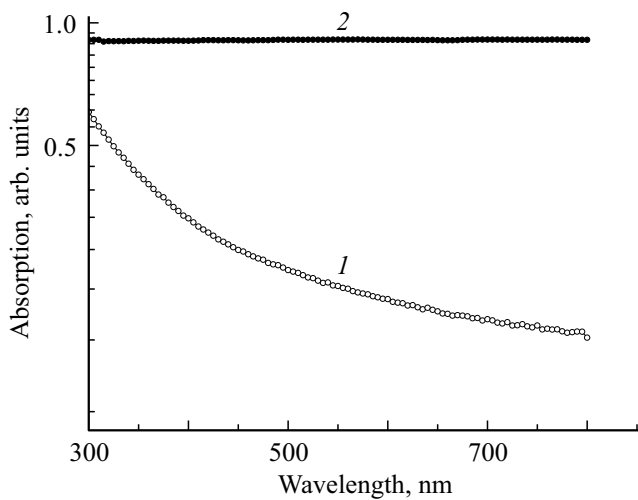


Рис. 2. Спектральные зависимости оптических потерь образцов чистого ПЭВП (1) и модифицированного 10 mass%-УНТ (2).

диапазоне длин волн от 300 до 800 nm. На рис. 2 показаны спектральные зависимости оптических потерь (поглощение и рассеяние света) в образцах чистого ПЭВП (кривая 1) и модифицированного 10 mass%-УНТ (кривая 2). Причем следует отметить практически постоянное значение оптических потерь на всех длинах волн, равное $90 \pm 1\%$, для образцов полиэтилена, модифицированного 10% mass%-УНТ. Оптические потери чистого полиэтилена составляют в видимой и ближней ИК области спектра от 31 до 17% с тенденцией роста прозрачности в ИК области. Постоянство оптических потерь в диапазоне от 300 до 800 nm для модифицированного полиэтилена обусловлено тем, что уменьшение коэффициента поглощения от 77 до 65 cm^{-1} компенсируется ростом коэффициента рассеяния от 96 до 150 cm^{-1} .

Хорошее феноменологическое объяснение зависимостей оптических показателей преломления и поглощения от длины волны в средах с высокой электропроводностью — ионных кристаллах, проводящих полимерах и т.д., можно получить исходя из классической теории Лоренца, в которой твердое тело рассматривается как совокупность осцилляторов, совершающих вынужденные колебания под действием оптического излучения [15,16]. Итак, пусть под действием поля падающей электромагнитной волны $eE_x e^{i\omega t}$ электроны с зарядом e и массой m периодически смещаются на расстояние x .

На электроны действуют тормозящая сила $m\Gamma dx/dt$ и возвращающая сила $m\omega_0^2 x$, где ω_0 — угловая резонансная частота, Γ — параметр затухания колебаний осциллятора. Уравнение движения электрона можно записать в форме

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE_x e^{i\omega t}. \quad (3)$$

Амплитудное значение синусоидального смещения электрона как решение уравнения (3) можно записать в виде

$$x_0 = \frac{-eE_x/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}.$$

На основании материальных уравнений Максвелла $\epsilon\epsilon_0 E = \epsilon_0 E + P$, где $P = -eNx_0$, N — объемная концентрация электронов, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ — диэлектрическая проницаемость вакуума и соотношения $\epsilon = 1 - eNx_0/\epsilon_0 E_x$ нетрудно получить, что

$$\epsilon = (n - ik)^2 = 1 + \frac{e^2 N/m\epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}. \quad (4)$$

Разделяя вещественную и мнимую части в (4), получаем для показателей преломления и коэффициента экстинкции следующие соотношения:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 - 1 = \left(\frac{e^2 N}{m\epsilon_0}\right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}, \quad (5)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk = \left(\frac{e^2 N}{m\epsilon_0}\right) \frac{\omega\Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}. \quad (6)$$

В более общем виде выражение (5) имеет вид

$$n^2 - k^2 - \epsilon^* = \left(\frac{e^2 N}{m\epsilon_0}\right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}, \quad (7)$$

где $\epsilon^* = 1$ в полосе электронного поглощения и $\epsilon^* = n_0^2$ на частотах ниже этой области поглощения.

Резонансная частота ω_0 представляет собой частоту, на которой проводимость среды $2nk\omega$ достигает максимума, параметр Γ — характеризует полуширину этого максимума. Спектральные зависимости $k = k(\omega)$ и $n = n(\omega)$ также имеют максимумы (не показаны), но смещены незначительно относительно резонансной частоты. Оценки значения резонансной круговой частоты показали, что для полиэтилена, модифицированного 10 mass%-УНТ, значения этой частоты примерно равны 400 THz и находятся в средней области ИК диапазона ($\lambda = 4.7 \mu\text{m}$).

Спектральные зависимости показателя преломления $n = n(\lambda)$ коэффициента экстинкции $k = k(\lambda)$ для модифицированного полиэтилена показаны на рис. 3. Для сравнения на рис. 3, a, b приведены соответствующие теоретические зависимости (кривая 2). Расчеты спектральных характеристик показателей преломления и поглощения проведены для следующих значений параметров: $\omega_0 = 400 \text{ THz}$, $N = 2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$, $\Gamma/\omega_0 = 0.1$, $n_0 = 1.49$. Сравнение расчетных и экспериментальных данных на рис. 3 показало, что максимальное расхождение экспериментальных данных для показателя преломления и данных расчёта по классической модели Лоренца не превосходят 1.5%, но формы кривых различны. Спектральные зависимости показателя поглощения на рис. 3, b отличаются крутизной изменения в диапазоне

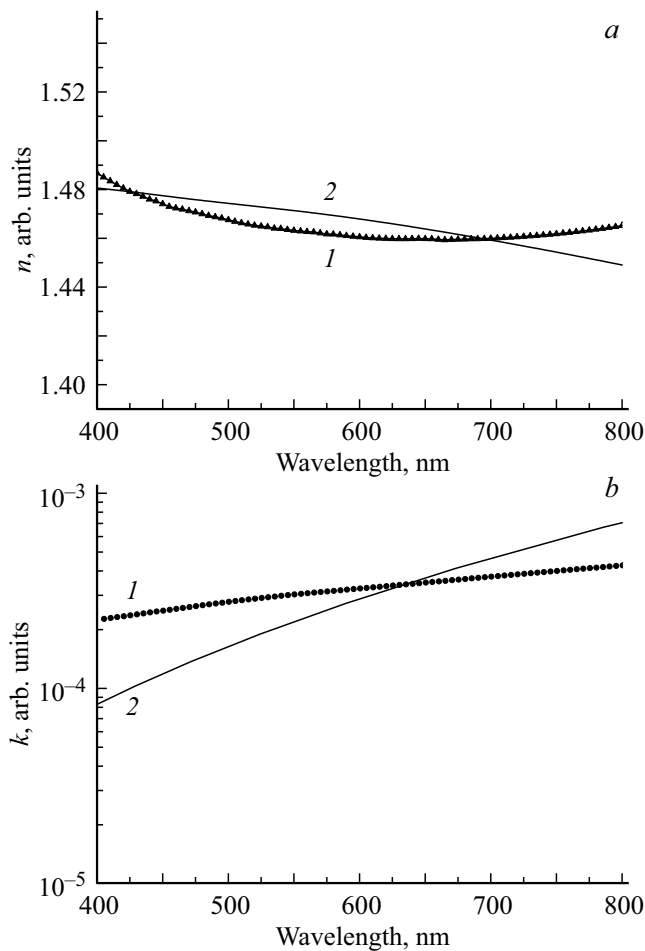


Рис. 3. Спектральные зависимости (а) показателя преломления (1) и (б), коэффициента экстинкции (1) образцов ПЭВП, модифицированного 10 mass%-УНТ; 2 — соответствующие расчетные зависимости.

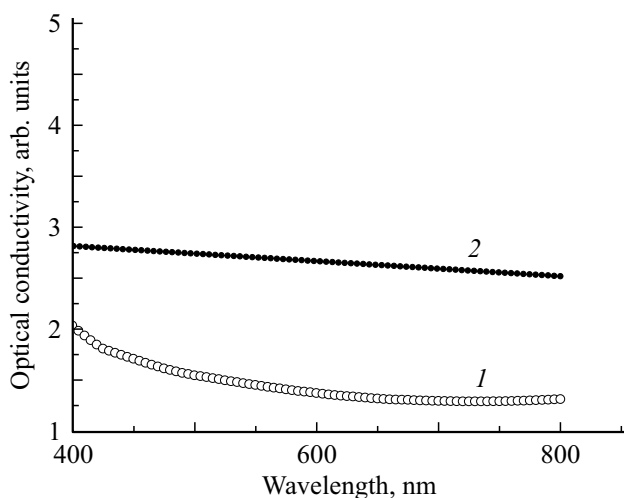


Рис. 4. Спектральные зависимости оптической удельной проводимости образцов чистого ПЭВП (1) и модифицированного 10 mass%-УНТ (2).

от 400 до 800 nm. Для более точного расчета спектральных зависимостей показателей преломления и поглощения можно использовать квантово-механический подход теории дисперсии, в котором рассматривается не один осциллятор с одной резонансной частотой, а набор осцилляторов со своими заданными резонансными частотами и силами осцилляторов [16].

Оптические свойства проводящих полимеров удобно описывать с помощью комплексной оптической проводимости $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) - i\sigma_2(\omega)$, где оптическая мощность поглощения в среде $P_a(\omega) \sim \sigma_1(\omega)\langle E^2 \rangle$, а E — амплитуда электрического поля волны. Следует отметить, что на нулевой частоте $\omega = 0$ оптическая удельная проводимость равна электрической удельной проводимости среды. На рис. 4 показаны спектральные зависимости оптической удельной проводимости образцов чистого полиэтилена высокой плотности (кривая 1) и модифицированного 10 mass%-УНТ (кривая 2). Как следует из приведенных зависимостей, оптическая удельная проводимость модифицированного полиэтилена превосходит проводимость чистого полиэтилена в 1.5–2.5 раза в диапазоне от 400 до 600 nm. Высокая поглощаемая мощность в модифицированном полиэтилене соответствуют общим оптическим потерям, показанным на рис. 1.

Заключение

Использование модели одночастотного осциллятора Лоренца для описания основных оптических свойств ПЭВП, модифицированного 10 mass%-УНТ, показало удовлетворительную совместимость теории с экспериментом. Показано, что модифицированный полиэтилен даже со средним уровнем массовой концентрации УНТ обеспечивает высокую оптическую поглощательную способность материала в диапазоне длин волн 300–800 nm. Данная особенность модифицированного ПЭВП может найти практическое применение в различных устройствах ослабления оптического излучения и фотоакустики.

Список литературы

- [1] Lee K., Cho S., Park S.H., Heeger A.J. et al. // Nature. 2006. V. 441. P. 65–68.
- [2] Shirakawa H. // Ang. Chemie Int. Ed. 2001. V. 40. P. 2574.
- [3] Hempel F., Law J.K.-Y., Nguyen T.C. et al. // Biosens. Bioelectron. 2017. V. 93. P. 132.
- [4] Lee S.J., Kim H.P., A.R. bin Mohd Yusoff, Jang J. // Sol. En. Mater. Sol. Cells. 2014. V. 120. P. 238.
- [5] Ho K.-Y., Li C.-K., Syu H.-J. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 215501. doi 10.1063/1.4970827
- [6] Kim B.-J., Han S.-H., Park J.-S. // Thin Solid Films. 2014. V. 572. P. 68.
- [7] Xiao Hong Yin, Masanori Ozaki, Katsumi Yoshino // Jap. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Part 1. N 9B. P. 4348
- [8] Feldapp K., Brutting W., Schwoerer M. et al. // Synth. Met. 1999. V. 101. P. 156.

- [9] *Dodziuk H.* Introduction to Supramolecular Chemistry. Springer, 2002.
- [10] *Pogreb R., Finkelshtein B., Shmukler Yu. et al.* // Polymers for Adv. Technol. 2004. V. 15. P. 414.
- [11] *Ушаков Н.М., Кочубей В.И., Зансис К.В., Кособудский И.Д.* // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 5. С. 874; *Ushakov N.M., Kochubey V.I., Zapsis K.V., Kosobudsky I.D.* // Opt. Spectrosc. 2004. V. 96. N 5. P. 798.
- [12] *Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Зансис К.В. и др.* // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 459; *Ushakov N.M., Yurkov G.Yu., Zapsis K.V. et al.* // Opt. Spectrosc. 2006. V. 100. N 3. P. 414.
- [13] *Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D.* // Polymer. Intern. J. Mater. Product Technol. 2005. V. 23. P. 2–25. doi 10.1504/IJMPT.2005.006587
- [14] *Cheong W.-F., Scott A.P., Welch A.J.* // IEEE J. Quant. Electron. 1990. V. 26. P. 2166.
- [15] *Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B.* Semiconductor Opto-Electronics. Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 1973; Перевод: Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М: Мир, 1976. 431 с.
- [16] *Ribbing C.G.* Introduction to Material Optics, a Compendium. 2002. Uppsala University, Sweden.