



УДК 538.911;539.24;544.023.523

Академік НАН України Л. А. Булавін, І. А. Мельник, А. І. Гончарук,
В. В. Клепко, М. І. Лебовка, Е. А. Лисенков

Вплив молекулярної маси на властивості поліетиленгліколей, допованих багатошаровими вуглецевими нанотрубками

Методом диференційної скануючої калориметрії та дослідженням електричної провідності вивчено вплив допування багатошаровими вуглецевими нанотрубками (НТ) на властивості поліетиленгліколей (ПЕГ) різних молекулярних мас, M_w (ПЕГ-400, ПЕГ-1000, ПЕГ-10000). Досліджено залежності ступеня кристалічності полімерів, а також температурну поведінку електропровідності при різних концентраціях НТ. Отримані результати свідчать про значний вплив молекулярної маси ПЕГ на однорідність просторового розподілу НТ та електричну провідність досліджуваних систем.

Ключові слова: багатошарові нанотрубки, поліетиленгліколь, ДСК, мікроструктура, ступінь кристалічності, електропровідність.

Завдяки високій сольватуючій здатності поліетиленгліколь (ПЕГ, $H-[OCH_2CH_2-]_n-OH$) є перспективною речовиною для створення на його основі електролітів, які можуть бути використані в різноманітних електрохімічних приладах, в літєвих батареях, а також гнучких електрохромних дисплеях [1]. Однак дані системи потребують підсилення іонної електропровідності. Вирішення цієї проблеми можливе шляхом допування електролітів на основі ПЕГ вуглецевими нанотрубками [2, 3]. Детальні дослідження структури та властивостей поліетиленгліколей (ПЕГ-400, ПЕГ-1000, ПЕГ-10000), допованих НТ, раніше були проведені в роботах [4–6].

Метою даної роботи є аналіз зміни структури, теплових властивостей та електрофізичної поведінки зразків на основі ПЕГ різних молекулярних мас, що доповані багатошаровими вуглецевими нанотрубками.

У дослідженнях використовувалися багатошарові вуглецеві НТ, отримані з етилену методом хімічного осадження з парової фази (Спецмаш, Україна). У вихідному зразку нанотрубки мають зовнішній діаметр 20–40 нм та довжину 5–10 мкм. Використовувалися ПЕГ (Aldrich) з молекулярними масами, M_w , 400 (в'язка рідина), 1000 (воскоподібний) і 10000

© Л. А. Булавін, І. А. Мельник, А. І. Гончарук, В. В. Клепко, М. І. Лебовка, Е. А. Лисенков, 2015

(кристалічний). Зразки готували шляхом змішування НТ і ПЕГ та інтенсивного їх ультразвукового диспергування за допомогою пристрою УЗДН-2Т (Укрприлад, Україна).

Мікроструктура зразків вивчалася за допомогою оптичного мікроскопа Biolar (03-808, Польща), обладнаного цифровою фотокамерою і термокоміркою (товщина зразка становила 130 мкм). Теплофізичні властивості досліджувалися методом диференціальної скануючої калориметрії (TA Instruments DSC Q2000) в діапазоні температур 180–350 К. Швидкість нагріву становила 3 К/хв з ізотермою 10 хв в області плавлення. Ступінь кристалічності утворених зразків обчислювали за формулою

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}, \quad (1)$$

де ΔH_m — теплота плавлення досліджуваного зразка; ΔH_m^0 — теплота плавлення 100%-ного кристалічного полімеру (для ПЕГ становить 188,4 Дж/г [7]).

Електропровідність досліджуваних систем, σ , вимірювалася на частоті 10 кГц за допомогою приладу LCR-meter 819 (Instek America Corp., США) в комірці з двома плоскими платиновими електродами, діаметр яких становив 12 мм, а міжелектродна відстань — 0,5 мм. Виміри проводилися в інтервалі температур 285–365 К. Швидкість зміни температури — близько 2 К/хв.

На рис. 1 наведено приклади мікрофотографій зразків для ПЕГ-400, ПЕГ-1000, ПЕГ-10000 при фіксованій концентрації НТ (0,1% (ваг.)) і різних часах ультразвукової диспергації.

Дослідження показали, що підвищення часу диспергації сприяло розпушуванню агрегатів НТ і покращенню однорідності їх просторового розподілу. Крім того, найбільш щільні агрегати спостерігалися для ПЕГ-400, в той час як для ПЕГ-10 000 фіксувався більш однорідний розподіл НТ по об'єму зразка. Збільшення часу диспергації понад $t = 10$ хв не призвело до істотної зміни просторового розподілу НТ, тому приготування зразків для подальших досліджень відбувалось шляхом 10-хвилинної ультразвукової диспергації.

Дані з дослідження теплофізичних властивостей ПЕГ різних молекулярних мас, допованих НТ, наведені в табл. 1. Як бачимо, введення НТ спричиняє зміни температур плавлення, які залежать від молекулярної маси ПЕГ, M_w . Зауважимо, що ступінь кристалічності для недопованих зразків ПЕГ істотно збільшується при збільшенні M_w .

Таблиця 1. Температура, T_m , і теплота, ΔH_m , плавлення та ступінь кристалічності, χ , ПЕГ, допованих НТ

Концентрація	T_m , К	ΔH_m , Дж/г	χ , %
ПЕГ 400			
0% (ваг.) НТ	248,7 ± 0,1	44,21 ± 2,2	23,4 ± 1,1
0,2% (ваг.) НТ	245,8 ± 0,1	38,3 ± 1,9	20,3 ± 1,0
1,5% (ваг.) НТ	249,6 ± 0,1	52,03 ± 2,6	27,6 ± 1,5
ПЕГ 1000			
0% (ваг.) НТ	310,5 ± 0,1	135,1 ± 4,1	71,7 ± 2,1
0,2% (ваг.) НТ	308,8 ± 0,1	122,9 ± 3,6	65,2 ± 1,9
1,5% (ваг.) НТ	308,9 ± 0,1	133,9 ± 4,1	71 ± 2,1
ПЕГ 10000			
0% (ваг.) НТ	335,7 ± 0,1	170 ± 3,4	90,2 ± 1,8
0,2% (ваг.) НТ	336,4 ± 0,1	161,3 ± 3,2	85,6 ± 1,6
1,5% (ваг.) НТ	335,9 ± 0,1	158,1 ± 3,1	83,92 ± 1,6

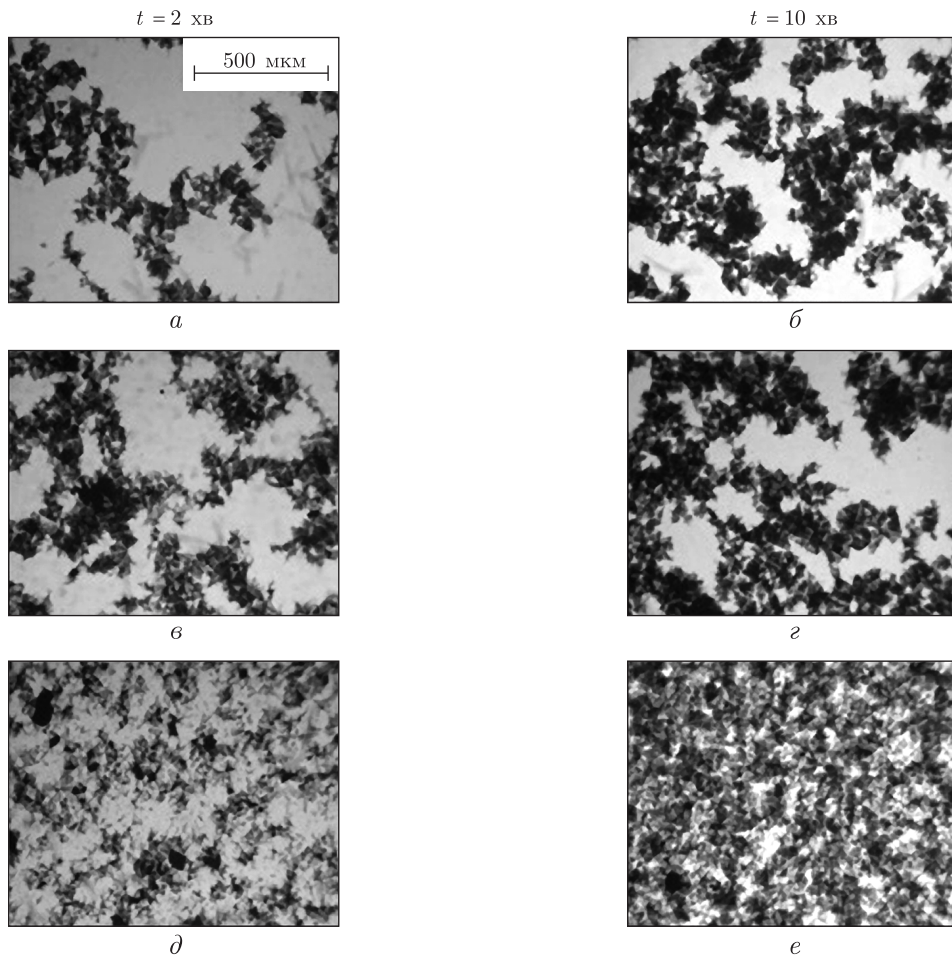


Рис. 1. Мікроструктура зразків ПЕГ-400 (а, б) ПЕГ-1000 (в, г), ПЕГ-10000 (д, е), допованих НТ (0,1% (ваг.)) за умови двох часів диспергації: ліва колонка — 2 хв, права колонка — 10 хв диспергації. Температура зразків — 338 К

При допуванні ПЕГ-400 ступінь кристалічності спочатку зменшувався (0,2% (ваг.)), а потім істотно зростав (1,5% (ваг.)). Для ПЕГ-400 при відносно малих концентраціях НТ їх просторовий розподіл досить неоднорідний (див. рис. 1, а). Агрегати НТ локалізуються переважно в аморфних областях і при кристалізації перешкоджають злиттю кристалічних областей, тим самим зменшуючи кристалічність зразка. Однак при високих концентраціях НТ (1,5% (ваг.)) їх розподіл стає більш однорідним і кристалічність ПЕГ-400 зростає шляхом збільшення спонтанної кристалізації за рахунок агрегатів НТ. Подібна поведінка спостерігається також для ПЕГ 1000. Однак для висококристалічного ПЕГ 10 000 збільшення концентрації НТ призводить до зменшення ступеня кристалічності. В даному випадку просторовий розподіл НТ є більш однорідним (див. рис. 1, е), слід припустити, що НТ локалізуються переважно в аморфних областях і їх вплив на спонтанну кристалізацію незначний. Зазначимо, що збільшення ступеня кристалічності системи сприяє більш рівномірному просторовому розподілу НТ (див. рис. 1).

На рис. 2 наведено характерні температурні залежності електричної провідності для зразків на основі ПЕГ різної молекулярної маси, недопованих і допованих НТ. При нагрі-

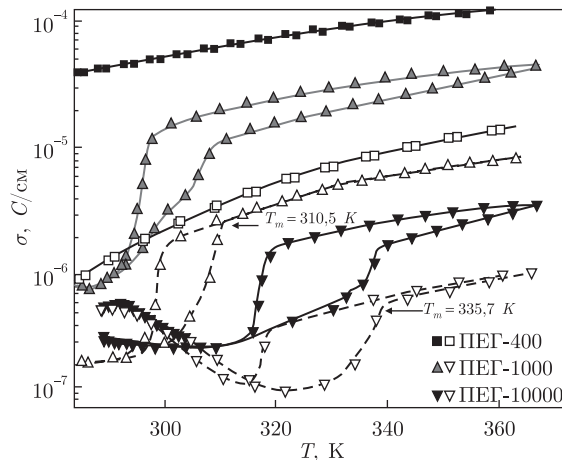


Рис. 2. Температурна залежність електричної провідності, $\sigma(T)$, для недопованих та допованих нанотрубками поліетиленгліколів різних молекулярних мас. Штрихові криві відповідають недопованим полімерам, суцільні лінії — наповненим полімером з додаванням 0,1% (ваг.) НТ

ванні ПЕГ-400 спостерігається плавне підвищення електропровідності, при цьому внаслідок охолодження зразка істотного гістерезису електропровідності не спостерігалось. Внесення 0,1% (ваг.) НТ підвищує електропровідність зразка приблизно на два порядки. Таке аномальне збільшення електропровідності можна пояснити утворенням зв'язаних кластерів НТ (див. рис. 1, а, б), тобто перколяційним ефектом.

Як видно з рис. 2, при нагріванні ПЕГ-1000 в околі температури плавлення наявне різке збільшення електропровідності, і при більш високих температурах спостерігається плавне підвищення електропровідності зразка. В режимі охолодження в околі температури плавлення існує значна “петля” гістерезису. Зауважимо, що додавання нанотробинок до зразка підвищує електропровідність, при цьому гістерезис спостерігається на всьому досліджуваному інтервалі температур.

При нагріванні ПЕГ-10000 в околі температур 290–325 К відбувається зниження електропровідності, тобто явище від’ємного температурного коефіцієнта (ВТК) електропровідності. Таку поведінку електропровідності можна пояснити існуванням сильнонеоднорідної структури ПЕГ 10000, в якій слабопровідні полімерні кристаліти покриті високопровідними аморфними плівками. Поблизу точки плавлення внаслідок температурного розширення кристалітів відбувається руйнування провідних аморфних каналів на поверхні кристалітів, що і спричиняє зменшення електропровідності. Саме тому при зростанні температури електропровідність проходить через мінімум, а при більш високих температурах відбувається плавне підвищення електропровідності (див. рис. 2). В режимі зниження температури гістерезисна поведінка електропровідності спостерігається в усьому інтервалі температур і підсилюється в околі температури плавлення. При допуванні ПЕГ 10000 0,1% (ваг.) НТ ефект ВТК значно послаблюється, що може пояснюватися впливом НТ, які мають високу електричну провідність та локалізуються переважно в аморфних областях на поверхні кристалітів.

На рис. 3 наведено концентраційну залежність приведеної електропровідності σ/σ_0 ($\sigma_0 = \sigma(C = 0)$) для трьох зразків. Аналіз рис. 3 показує, що відносний внесок нанотробинок в електропровідність композитів для полімерів різних молекулярних мас є подібним, тобто для обраної системи координат усі три залежності вкладаються на єдину універсальну

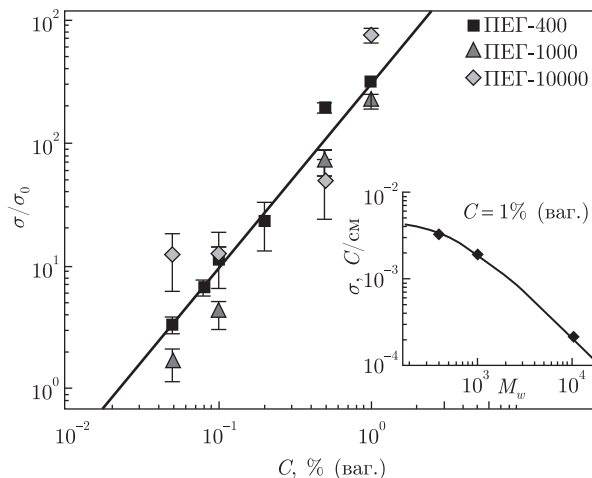


Рис. 3. Залежність відносної електричної провідності σ/σ_0 ($\sigma_0 = \sigma(C = 0)$) від концентрації НТ, C , для ПЕГ різних молекулярних мас при температурі $T = 363$ К. Суцільна лінія відповідає апроксимації за допомогою перколяційного рівняння (2). На вставці показана залежність σ від молекулярної маси, M_w , при $C = 1\%$ (ваг.)

криву. Як відомо, в теорії перколяції залежність електропровідності, σ , від концентрації, C , може бути описана за допомогою скейлінгового закону [8]

$$\sigma \propto (C - C_p)^t, \quad C > C_p, \quad (2)$$

де t — критичний індекс електропровідності; C_p — перколяційна концентрація.

Аналіз експериментальних даних, наведених на рис. 3, дозволяє отримати значення критичного індексу електропровідності $t = 1,5 \pm 0,15$. Зауважимо, що знайдена таким чином величина t дещо менша за класичне значення $t \approx 2$, що відповідає випадковій перколяції в тривимірних системах [8]. На нашу думку, це може свідчити про певний, а саме планарний, характер упорядкування НТ у досліджених ПЕГ системах. При підвищенні молекулярної маси полімеру і збільшенні ступеня його кристалічності спостерігається значне зменшення електропровідності зразків навіть при концентрації НТ значно вище точки перколяції (див. вставку на рис. 3).

Таким чином, аналіз отриманих результатів свідчить про те, що при зростанні молекулярної маси поліетиленгліколю і збільшенні його ступеня кристалічності просторовий розподіл нанотрубок стає більш однорідним, однак, при цьому значно зменшується електрична провідність систем.

Цитована література

1. Christie A. M., Lilley S. J., Staunton E., Andreev Y. G., Bruce P. G. Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes // Nature. – 2005. – **433**. – P. 50–53.
2. Lysenkov E. A., Gomza Y. P., Klepko V. V. Effect of anisometric nanofillers on the structure and conductivity of PEG1000 / LiClO4 in bulk and thin films // Polymer J. – 2010. – **32(3)**. – P. 223–228.
3. Lysenkov E. A., Gomza Y. P., Davidenko V. V., Klepko V. V. Structure and properties of polymer electrolytes based on polyethylene glycol and carbon nanotubes // Phys. Condens. Macromol. Syst. – 2010. – **14**. – P. 15–20.
4. Lysenkov E. A., Klepko V. V., Yakovlev Y. V. Influence of the features of polymer matrix on percolation behaviour of polyether-carbon nanotubes nanocomposites // Nanostr. Mat. Sci. – 2013. – **3–4**. – P. 46–54.

5. *Lysenkov E. A., Gomza Y. P., Klepko V. V., Kunitsky Y. A.* Structure of multiwalled carbon nanotubes and nanocomposites based on them // *Phys. Chem. Solid. State.* – 2010. – **11(2)**. – P. 361–366.
6. *Lebovka N. I., Lysenkov E. A., Goncharuk A. I., Gomza Y. P., Klepko V. V., Boiko Y. P.* Phase behaviour, microstructure, and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite // *J. Compos. Mater.* – 2011. – **45(24)**. – P. 2555–2566.
7. *Wunderlich B.* The Microscopic Structure of Crystals / Ed. B. Wunderlich. – Macromol. Phys. – New York: Academic Press. – 1973. – P. 21–177.
8. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to Percolation Theory // London: Taylor & Francis, 1992. – 192 p.

References

1. *Christie A.M., Lilley S.J., Staunton E., Andreev Y.G., Bruce P.G.* Nature, 2005, **433**: 50–53.
2. *Lysenkov E.A., Gomza Y.P., Klepko V.V.* Polymer J., 2010, **32(3)**: 223–228.
3. *Lysenkov E.A., Gomza Y.P., Davidenko V.V., Klepko V.V.* Phys. Condens. Macromol. Syst., 2010, **14**: 15–20.
4. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Yakovlev Y.V.* Nanostr. Mat. Sci., 2013, **3–4**: 46–54.
5. *Lysenkov E.A., Gomza Y.P., Klepko V.V., Kunitsky Y.A.* Phys. Chem. Solid. State, 2010, **11(2)**: 361–366.
6. *Lebovka N.I., Lysenkov E.A., Goncharuk A.I., Gomza Y.P., Klepko V.V., Boiko Y.P.* J. Compos. Mater., 2011, **45(24)**: 2555–2566.
7. *Wunderlich B.* The Microscopic Structure of Crystals, Ed. B. Wunderlich., Macromol. Phys., New York: Academic Press, 1973: 21–177.
8. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to Percolation Theory, London: Taylor & Francis, 1992.– 192.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка

НАН України, Київ

Інститут хімії високомолекулярних сполук

НАН України, Київ

Надійшло до редакції 06.04.2015

**Академик НАН України Л. А. Булавин, И. А. Мельник, А. И. Гончарук,
В. В. Клепко, Н. И. Лебовка, Э. А. Лисенков**

Влияние молекулярной массы на свойства полиэтиленгликолей, допированных многослойными углеродными нанотрубками

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Институт биолоидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и исследованием электрической проводимости изучено влияние допирования многослойными углеродными нанотрубками (НТ) на свойства полиэтиленгликолей (ПЭГ) разных молекулярных масс, M_w (ПЭГ-400, ПЭГ-1000, ПЭГ-10000). Исследована зависимость степени кристалличности полимеров, а также температурное поведение электропроводности при разных концентрациях НТ. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии молекулярной массы ПЭГ на однородность пространственного распределения НТ и электрическую проводимость исследуемых систем.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, полиэтиленгликоль, ДСК, микроструктура, степень кристалличности, электропроводность.

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, I. A. Melnyk, A. I. Goncharuk, V. V. Klepko, N. I. Lebovka, E. A. Lysenkov**

Effect of molecular weight on the properties of polyethylene glycol doped by multiwalled carbon nanotubes

Taras Shevchenko National University, Kiev

F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

The differential scanning calorimetry and electrical conductivity methods are used to study the influence of doping multiwalled carbon nanotubes (NTs) on the properties of polyethylene glycol (PEG) of different molecular weights, M_w (PEG-400, PEG-1000, PEG-10000). Dependences of the degree of crystallinity of polymers and the temperature behavior of conductivity on the concentration of NTs are researched. The obtained data indicate a strong influence of the molecular weight of PEG on the spatial distribution of NTs and the electrical conductivity of researched systems.

Keywords: multiwalled carbon nanotubes, polyethylene glycol, DSC, microstructure, degree of crystallinity, electrical conductivity.