

Исследование спектральных и поляризационных оптических характеристик полимерных пленок с упорядоченными углеродными нанотрубками

С.В. Васин
Ульяновский филиал Института
радиотехники и электроники им.
В.А. Котельникова РАН
Ульяновск, Россия
svasin@ulireran.ru

В.А. Сергеев
Ульяновский филиал Института
радиотехники и электроники им.
В.А. Котельникова РАН
Ульяновск, Россия
sva@ulstu.ru

И.В. Фролов
Ульяновский филиал Института
радиотехники и электроники им.
В.А. Котельникова РАН
Ульяновск, Россия
ilya-frolov88@mail.ru

Аннотация—Описана методика получения полимерных пленок с магниточувствительными многостенными углеродными трубками (М-МУНТ), отвержденных в магнитном поле и в его отсутствии. Представлены результаты измерений и сравнительного анализа спектров пропускания, коэффициентов поглощения и поляризационных характеристик пленок поливинилового спирта (ПВС) с М-МУНТ.

Ключевые слова— многостенные углеродные нанотрубки, поливиниловый спирт, нанокмозитные полимеры, спектр пропускания, коэффициент поглощения, поляризация.

1. ВВЕДЕНИЕ

Анализу оптических свойств нанокмозитов с включениями различных по составу (диэлектрических, полупроводниковых, металлических, металлорганических) и по геометрии наночастиц в полимерных матрицах посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ. Наибольший интерес представляют работы, посвященные рассмотрению спектральных и поляризационных характеристик полимерных пленок с упорядоченными УНТ. Воздействие магнитным полем – один из широко используемых методов упорядочивания УНТ в полимерной матрице. Поскольку обычные УНТ обладают низкой магнитной восприимчивостью, для выравнивания УНТ в магнитном поле необходимы поля силой порядка 10-25 Тл [1]. Для решения этой проблемы используют УНТ, декорированные различными магниточувствительными наночастицами, например оксида железа Fe_3O_4 . Такие УНТ проявляют высокую магнитную восприимчивость и могут выравниваться в магнитных полях, не превышающих 0,2 – 0,3 Т, легко достижимых в обычных лабораториях [2].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались МУНТ с диаметром 40–80 нм, синтезированные методом МОСVD на разработанной в Ульяновском государственном техническом университете экспериментальной лабораторной установке [3]. Трубки очищались от металлических примесей с помощью обработки в 2М растворе соляной кислоты (HCl) при температуре 80 °С в течение 24 ч. Для функционализации МУНТ прививкой полярных карбоксильных групп (COOH) трубки обрабатывались в смеси концентрированных серной (H_2SO_4) и азотной (HNO_3) кислот в объемном соотношении (3:1) при

постоянном перемешивании при 90 °С в течение 70 мин. Приготовление М-МУНТ, декорированных наночастицами Fe_3O_4 , было выполнено по методике, описанной в [4]. Готовился раствор NaOH в диэтиленгликоле (ДЭГ) (10 мг/мл), который нагревали до 120°С в течение 1 ч при постоянном перемешивании, а затем охлаждали до 70°С и оставляли для дальнейшего использования. Очищенные и функционализированные МУНТ диспергировали в ДЭГ в концентрации 1 мг/мл с помощью ультразвуковой ванны. Затем к этой смеси добавляли железо (III) хлорное безводное ($FeCl_3$) в соотношении к массе МУНТ 5:1 и перемешивали при 220°С в течение 30 минут. Затем к смеси добавляли приготовленный раствор NaOH/ДЭГ и продолжали перемешивание при 220°С еще в течение 1 часа. Наконец, смесь охлаждали, промывали этанолом и деионизированной водой. Полученные М-МУНТ сушили при 80°С в течении 12 ч. Далее М-МУНТ диспергировали в деионизированной воде с помощью ультразвукового устройства. Для улучшения совместимости М-МУНТ с полимерной матрицей перед диспергированием МУНТ в воду добавляли 0,1% додецилсульфата натрия (SDS). Затем раствор М-МУНТ смешивали с водным раствором ПВС в нужной пропорции. После этого необходимое количество раствора разливали в чашки Петри и сушили при комнатной температуре в течение 48 часов. В процессе сушки один из образцов (далее «м-пленка») сушился на поверхности неодимового магнита, второй образец (далее «с-пленка») сушился без воздействия магнитного поля. Напряженность магнитного поля магнита измерялась магнитометром АТЕ-8702 (Актаком) и составила 0,3 Тл. Таким образом, в магнитном поле формировались пленки с преимущественно вертикальной (нормальной к поверхности пленки) ориентацией УНТ. При этом степень ориентации УНТ, то есть средний угол отклонения оси УНТ от нормали определяется индукцией магнитного поля и исходной вязкостью водного раствора ПВС [2].

Спектры пропускания синтезированных по методике, описанной выше, нанокмозитных полимерных пленок с УНТ измерялись спектрометром OceanOptics USB2000 в диапазоне длин волн 380 – 1100 нм. В качестве источника света использовались лампа накаливания и УФ светодиод. У тонких пленок ПВС с М-МУНТ, отвержденных в поле постоянного магнита и без него, измерен коэффициент пропускания оптического излучения в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы пленки с 5% содержанием М-МУНТ: «с-пленки» толщиной 30 мкм и «м-пленка» толщиной 10 мкм. На рис. 1, а представлены спектры пропускания пленок указанных типов. На рис. 1, б приведен спектр пропускания контрольной пленки, изготовленной из чистого ПВС без добавления М-МУНТ.

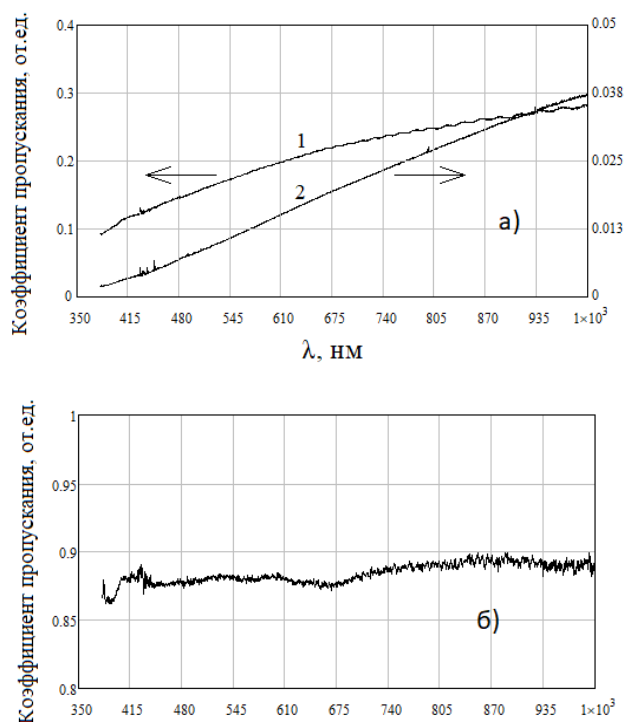


Рис. 1. Спектры пропускания пленок: а) пленки с 5% содержанием МУНТ: 1 – «м-пленка», 2 – «с-пленка»; б) пленка без МУНТ

Видно, что в исследованном диапазоне длин волн спектр пропускания пленки без МУНТ близок к равномерному, а спектры пропускания пленок с МУНТ имеют явно выраженную зависимость – монотонный рост коэффициента пропускания T с увеличением длины волны излучения; в УФ диапазоне коэффициент пропускания в несколько раз меньше, чем в ИК диапазоне. При этом крутизна зависимости коэффициента пропускания $T_c(\lambda)$ «с-пленки», отвержденной без воздействия магнитного поля, заметно больше, чем крутизна зависимости коэффициента пропускания $T_m(\lambda)$ «м-пленки». Это объясняется более выраженной вертикальной ориентацией МУНТ в «м-пленке».

На рис. 2 приведены спектры пропускания этих же образцов пленок, измеренные при облучении поляризованным светом. При измерениях между источником света и пленкой устанавливался поляризатор. Начальное положение принималось за 0° . Затем поляризатор поворачивался на угол, кратный 45° , и измерялись спектры прошедшего через пленку излучения. Затем пленку убрали и при тех же положениях поляризатора измеряли спектр излучения от источника света, прошедшего через поляризатор, и рассчитывали спектр пропускания.

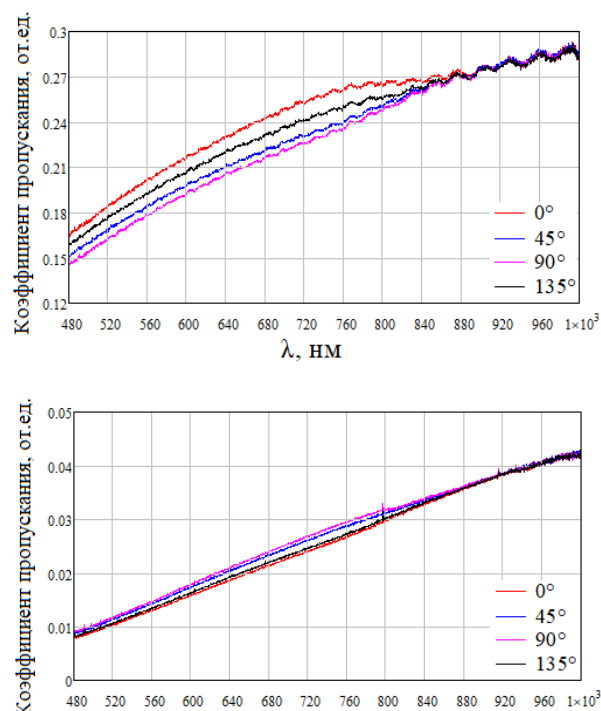


Рис. 2. Спектры пропускания оптического излучения различной поляризации светом «м-пленки» (а) и «с-пленки» (б)

Видно, что коэффициент пропускания «с-пленок» слабо зависит от угла поляризации света в диапазоне длин волн до 480 – 850 нм, поскольку для хаотично расположенных в матрице УНТ при вертикальном падении света различия в s- и p-поляризации излучения при взаимодействии со средой нет. При этом для «м-пленок» эта зависимость проявляется в большей степени, чем для «с-пленок», что, по-видимому, обусловлено наличием упорядоченной структуры УНТ в матрице полимера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ульяновской области, номер проекта № 19-42-730011.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kimura, T. Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field / T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani, M. Yumura // Adv. Mater. – 2002. – Vol. 14(19). – P. 1380-1383.
- [2] Vasin, S.V. Structure and electrical conductivity of polyvinyl alcohol films with multi-walled carbon nanotubes, cured in a magnetic field / S.V. Vasin, A.M. Nizametdinov, V.A. Sergeev, M.S. Efimov // Radioelectron. Nanosyst. Inf. Technol. – 2021. – Vol. 13(4). – P. 457-464.
- [3] Климов, Е.С. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 8. – С. 1128-1132.
- [4] He, H. Synthesis of Fe₃O₄/Pt Nanoparticles Decorated Carbon Nanotubes and Their Use as Magnetically Recyclable Catalysts / H. He, C. Gao // J. Nanomater. – 2011. – Vol. 2011(3). – P. 1-10.