

Электропроводность нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности с наночастицами Cu_2S

*М. А. Нуриев, А. М. Магеррамов, А. А. Шукюрова

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, *e-mail: musa_nuriev@mail.ru*

Исследованы температурные зависимости электропроводности нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с наночастицами Cu_2S . Показано, что температурная зависимость электропроводности, начиная с определенной температуры, описывается уравнением $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT)$, которое имеет аррениусовский вид с несколькими линейными участками в зависимости $\lg \sigma = f(10^3/T)$ с различными значениями энергии активации. Наблюдаемый ход зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ нанокомпозитов ПЭНП/ Cu_2S позволяет сказать, что увеличение температуры сопровождается повышением подвижности структурных единиц полимерной матрицы в объеме и на поверхности образца. А взаимодействия в межфазной границе полимер-наполнитель, уменьшая электрическую сопротивляемость приграничного слоя, приводят к понижению энергии активации носителей заряда, увеличивая электропроводность нанокомпозита.

Ключевые слова: электропроводность, удельное сопротивление, полимер, нанокомпозит, подвижность, межфазная граница, ИК-спектроскопия.

УДК 537.31; 539.21

ВВЕДЕНИЕ

Нанокомпозиты на основе органических материалов с неорганическими наночастицами (металлы и полупроводниковые соединения) являются перспективной областью материаловедения для создания приборов фото- и оптоэлектроники, химических сенсоров и преобразователей [1–5]. Интерес к этим материалам обусловлен как перспективами их практического применения, так и возможностью решения некоторых вопросов механизма электропроводности полимерных нанокомпозитов. В частности, нанокомпозиты обладают магнитными, оптическими свойствами и широким диапазоном изменений электрических свойств [6–9]. Наряду с неорганическими веществами в настоящее время внимание исследователей привлекают наноструктурированные органические материалы, наполненные полупроводниковыми наночастицами [9–12]. Среди разнообразных способов получения нанокомпозитов большими возможностями обладает модификация полимеров методом крейзинга в жидкой среде, предложенная Ребиндером и развитая А.Л. Волинским и Н.Ф. Бакеевым [13, 14]. В сути этого метода лежит эффект Ребиндера в полимерах, который заключается в формировании пористой структуры после их ориентационной вытяжки. В дальнейшем в этих порах методом послойной хемосорбции формируют различные наночастицы и получают композиты различного назначения. В представленной работе отражены результаты сравнительного анализа электрических свойств и инфракрасной (ИК) спектроскопии исходного

полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), ориентированного ПЭНП и нанокомпозитов ПЭНП/ Cu_2S на основе ориентированного ПЭНП, который можно применить в качестве активного материала в различных областях техники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ориентационная вытяжка образцов полимерных пленок ПЭНП в адсорбционно-активной среде «вода – 30% изопропиловый спирт» произведена в простом устройстве, описанном в работе [15], которое идентично установке, описанной в работе [14]. Относительное удлинение пленок при формировании наночастиц составляло ~ 100% от исходной длины лопатообразной части образцов. В порах, образовавшихся при ориентационной вытяжке полимерных пленок методом послойной хемосорбции ионов, формировались наночастицы. Считаем, что наночастицы локализуются только внутри пор в межфибрильном пространстве и приповерхностном слое полимерной матрицы.

Для формирования наночастиц Cu_2S в пористой полимерной матрице ПЭНП использованы растворы CuSO_4 и Na_2S в адсорбционно-активной среде с концентрацией ~ 0,1 мол. За формированием наночастиц Cu_2S следили по изменению цвета пленок после каждого цикла формирования. В данной работе были исследованы образцы с ПЭНП/ Cu_2S с шестью циклами формирования и с продолжительностью каждого цикла ~ 60 минут (30 минут сорбция ионов серы и после промывания 30 минут сорбция ионов меди). На рис. 1 представлено схематическое

изображение ориентированной части композита и его поперечного сечения. Видно, что сформированные наночастицы хаотично распределены в межфибрильном пространстве пористой полимерной матрицы. В зависимости от числа циклов формирования будет изменяться концентрация сформированных наночастиц.

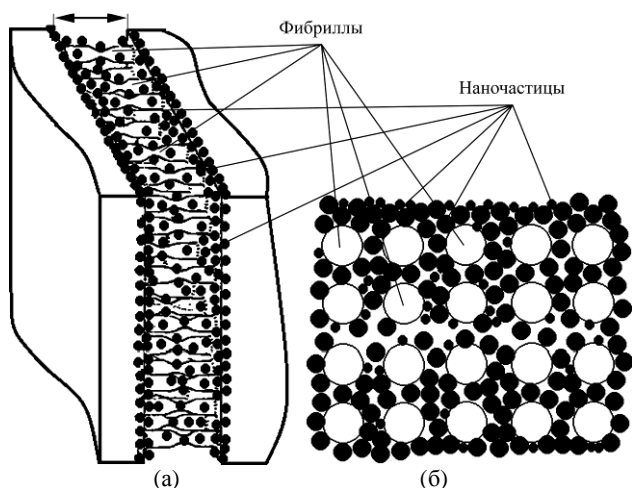


Рис. 1. Схематическое изображение ориентированной части композита ПЭНП/Cu₂S (а) и его поперечного сечения (б). Осью указаны направление ориентации и ориентированная единица матрицы с наночастицами.

Для идентификации состава и визуализации полученных структур проведены микроскопические исследования образцов композитов сканирующим электронным микроскопом (SEM) SIGMA™ фирмы Carl Zeiss с встроенным рентгеноспектральным анализатором. ИК-спектры пропускания исходного и ориентированного ПЭНП и нанокомпозитов ПЭНП/Cu₂S на основе ориентированного ПЭНП измеряли на спектрофотометре Varian 640-IR при комнатной температуре. Структурные изменения в пленках до и после формирования наночастиц прослеживались в области частот 400 ÷ 4000 см⁻¹.

Температурную зависимость удельного сопротивления ρ_v исходных и ориентированных пленок ПЭНП и нанокомпозитов ПЭНП/Cu₂S с шестью циклами формирования измеряли тераомметром Е6-13А при скорости нагрева 2,5°/мин. Для измерения электрических свойств образцов использована обычная ячейка с двумя круглыми, плоскопараллельными прижимными электродами из алюминия при нагреве. Образцы имели диаметр ~ Ø18 ÷ 20 мм и толщину ~ 65 ± 5 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 2 представлены снимок поверхности (а) и результаты рентгеноспектрального анализа химического состава нанокомпозита ПЭНП/Cu₂S (б). Снимки образцов, снятых без нанесения проводящих покрытий, получались недостаточно

четкими. Несмотря на это, различаются отдельные частицы с размером в интервале 50–100 нм. Кроме того, наблюдаются агрегаты и скопления, состоящие из относительно низкоразмерных частиц с общим размером 100–300 нм. Спектры энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) позволяют идентифицировать элементный состав сформированных частиц. Видно, что они состоят из меди, серы и кислорода. На основе таблицы можно сказать, что в приповерхностном слое полимерной матрицы формируются наночастицы сульфида меди с общей формулой Cu_xS и окисью меди.

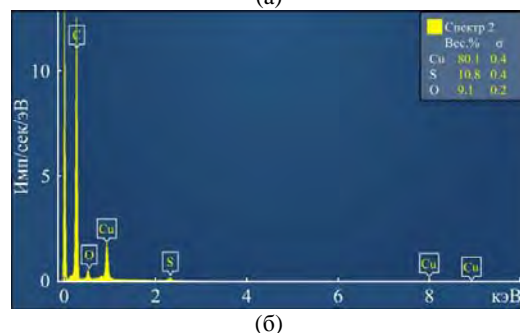
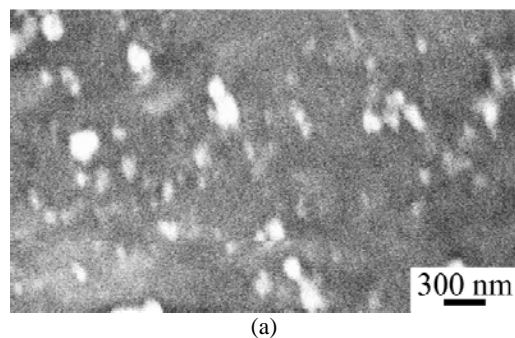


Рис. 2. Микроскопический (SEM) снимок поверхности (а) и EDX спектры (б) композита ПЭНП/Cu₂S.

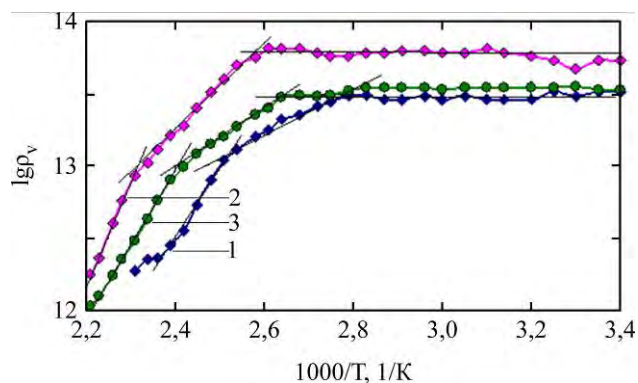


Рис. 3. Температурные зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v исходного (1), ориентированного (2) ПЭНП и нанокомпозита ПЭНП/Cu₂S (3).

Анализ температурных зависимостей удельного объемного сопротивления ρ_v исходного ПЭНП и нанокомпозитов ПЭНП/Cu₂S (рис. 3) показывает, что в температурном интервале 293 К – 363 К они близки по значению и составляют ~ 4·10¹³ ÷ 8·10¹³ (Ом·м). Сравнивая значения ρ_v полимерной матрицы и нанокомпозитов на их основе, можно предположить, что содержание

наночастиц в полимерной матрице относительно низкое и находится ниже порога перколяции.

Температурные зависимости удельного сопротивления этих материалов, начиная с определенной температуры, описываются уравнением $\rho = \rho_0 \cdot \exp(-E/kT)$ аррениусового вида, где ρ – удельное объемное сопротивление образца при температуре T ; ρ_0 – начальное удельное объемное сопротивление образца; E – энергия активации электрической проводимости; k – коэффициент Больцмана; T – абсолютная температура. В зависимостях $\lg \rho = f(10^3/T)$ обнаруживаются два линейных участка с различными наклонами, соответствующими двум различным процессам проводимости. Энергии активации E_{a1} , рассчитанные по низкотемпературному наклону, относящемуся к процессам проводимости в аморфной части матрицы, и энергии активации E_{a2} , определенные по высокотемпературному наклону, соответствующему процессам переноса в межфазной границе полимер-наполнитель, представлены в таблице.

Энергии активации E_a проводимости, рассчитанные по наклонам температурных зависимостей удельного сопротивления

Образец	E_a , расчет по $\lg \rho_v = f(1/T)$	
	E_{a1} , эВ	E_{a2} , эВ
ПЭНП, исходный	0,11	0,48
ПЭНП, ориентированный	0,31	0,59
Наноккомпозиты ПЭНП/Cu ₂ S	0,17	0,42

Сравнение энергии активации проводимости исходного и ориентированного ПЭНП с наноккомпозитами на их основе позволяет сказать, что процессы ориентации и формирования наночастиц по-разному влияют на электропроводность исследованных образцов. На рис. 3 представлены температурные зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v исходного и ориентированного ПЭНП и наноккомпозита ПЭНП/Cu₂S. Из зависимостей видно, что ориентированный ПЭНП по сравнению с исходным образцом имеет относительно высокое значение удельного сопротивления и термостойчив, так как температурная разница в начале спада в температурной зависимости сопротивления $\lg \rho = f(10^3/T)$ между исходным и ориентированным ПЭНП составляет ~ 25 К.

Энергии активации E_a проводимости, рассчитанные по наклонам температурных зависимостей удельного сопротивления, определяющие подвижность молекулярных единиц для исходного ПЭНП, составляют 0,11 эВ и 0,48 эВ, а для ориентированного ПЭНП – 0,31 и 0,59 эВ соот-

ветственно. Высокие значения энергии активации и относительно термическая устойчивость, по-видимому, являются результатом увеличения кристалличности структуры и напряженного состояния макромолекул полимерных цепей в ориентированном ПЭНП. Как известно, при ориентационной вытяжке полимеров в активной среде вначале происходит образование пористой структуры на поверхности образца в виде крейзов, которая в дальнейшем переходит в объем [14, 16]. Воздействующие относительно высокие, локальные механические напряжения на полимерные цепи в области крейзов и повышение кристалличности во время ориентации приводят к уменьшению подвижности полимерных цепей. В результате при нагреве образца релаксация макромолекул в натянутых фибриллах и кристаллической фазе полимерной матрицы происходит при относительно высоких температурах и с относительно высокой скоростью, которая сопровождается уменьшением электропроводности изученных структур.

Следующая кривая в температурной зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v относится к наноккомпозитам ПЭНП/Cu₂S (кривая 3). Видно, что в низкотемпературной части зависимости значения ρ_v композита ПЭНП/Cu₂S уменьшились незначительно, и относительное изменение электропроводности после формирования в матрице наночастиц Cu₂S наблюдается более наглядно в высокотемпературной части зависимости $\lg \rho = f(10^3/T)$. Энергии активации процесса проводимости E_a для наноккомпозитов, определенных по наклону зависимости $\lg \rho = f(10^3/T)$, составляют $\sim 0,17$ и $\sim 0,42$ эВ. Низкое значение энергии активации E_a для наноккомпозитов по сравнению с E_a ориентированным ПЭНП (0,31 и 0,59 эВ соответственно), является результатом формирования в поверхности и порах приповерхностного слоя полимерной матрицы наночастиц Cu₂S. Сформированные наночастицы, взаимодействуя с макромолекулами полимерной цепи, выводят их из напряженного состояния и увеличивают подвижность, а это приводит к понижению энергии активации колебательных процессов макромолекул. Но относительно высокие значения электропроводности наполнителя, тоже уменьшая электрическое сопротивление приграничного слоя полимер-наполнитель, приводят к понижению энергии активации носителей заряда, увеличивая электропроводность наноккомпозита.

Известно, что электропроводность полимеров имеет в основном ионный характер, так как отдельная, неподвижная часть полимерной цепи после разрыва приобретает определенный заряд и образуется ион противоположного знака, который ведет себя как носитель тока. Такими носи-

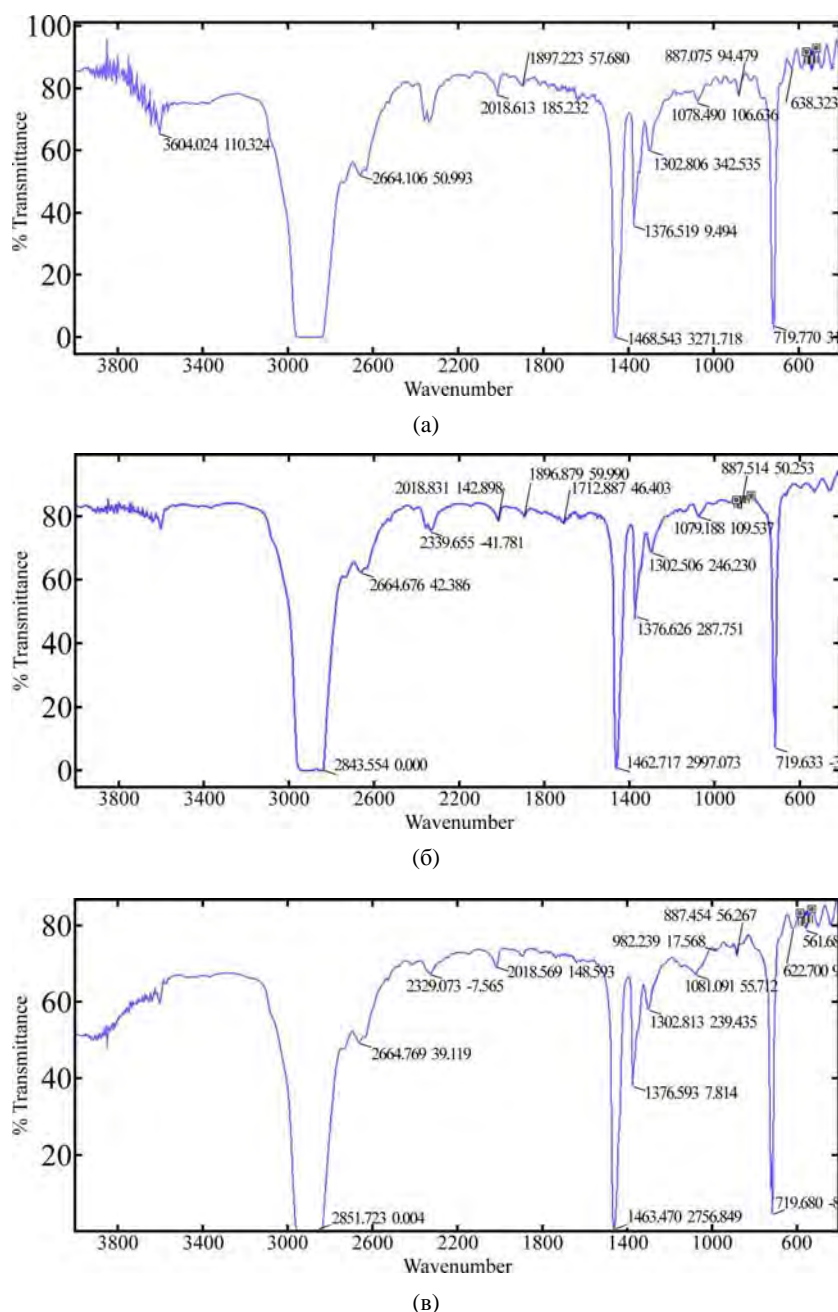


Рис. 4. ИК-спектры пропускания исходного (а), ориентированного (б) ПЭНП и нанокompозита ПЭНП/Cu₂S (в).

телями заряда могут быть водородные вакансии в полимерных цепях, которые возникают при взаимодействии сорбированной молекулы воды и ее ионов с водородом в структурных единицах молекулярной цепи [17, 18]. Считаем, что в композите, полученном введением наночастиц в полимеры, в зависимости от характера наполнителя образуются носители заряда обоих типов и обнаруживается характерный для композитов прыжковый механизм проводимости.

Структурные изменения в полимерной матрице после введения наполнителя и характер взаимодействия в межфазной границе в композитах могут быть определены методом ИК-спектроскопии. При сравнении ИК-спектров матрицы и композитов относительные изменения наблюдаются в области полос 3600–4000,

400–1400 см⁻¹ (рис. 4). Видно, что с введением наполнителя в полимер появляется широкая полоса в области 3600–4000 см⁻¹. Известно, что уменьшение интенсивности полос пропускания в ИК-спектрах эквивалентно увеличению интенсивности полос поглощения. Если сравнить интенсивности этих полос, связанные валентными колебаниями О-Н-группы по вертикальной шкале спектра, получим, что для полос поглощения ~ 3604 см⁻¹ $I_{ор.ПЭ} = 25\%$, тогда как для $I_{комп.} = 42\%$, а те же параметры для полос поглощения ~ 3900 см⁻¹ имеются только для композита, который составляет приблизительно $I_{комп.} = 50\%$ [19, 20]. Наблюдение позволяет заключить, что с введением наночастицы появляются новые связи с ОН-группами, что и отражается в изменении ИК-спектров композита.

Об интервале волновых чисел 400–1400 см^{-1} можно сказать, что полосы 1376 и 1458 см^{-1} в ИК-спектре полимера и композита соответствуют деформационным колебаниям алифатических CH_2 - и CH_3 -групп. Видно, что полоса 1458 см^{-1} после ориентации полимера смещается в сторону низких волновых чисел на 5 см^{-1} (1462 см^{-1}) и в случае композита почти не меняется. Этому может способствовать относительное повышение кристалличности структуры полимера при ориентации [19]. Изменение в соотношении интенсивностей полос пропускания ν_{720}/ν_{730} для ориентированного полимера тоже указывает на относительную упорядоченность полученных структур после ориентации.

Думаем, что особый интерес представляет область волновых чисел ~ 1200 – 1000 см^{-1} , которые отражают взаимодействие полимера с наполнителем. В ИК-спектре композита ПЭНП/ Cu_2S наблюдаемые полосы ~ 887 , ~ 982 , ~ 1081 и $\sim 1129 \text{ см}^{-1}$ связаны, как указывают авторы, с CuSO_4 [19–21]. Эти полосы образуются в результате взаимодействия сформированных наночастиц (Cu_2S) с -О и -ОН-группами в композите. Кроме этого, валентные колебания С-S связи и симметричные валентные колебания S=O связи тоже попадают в этот интервал [22]. Cu-O связям в спектре соответствует, скорее всего, полоса $\sim 622 \text{ см}^{-1}$ [23].

Сравнительный анализ ИК-спектров позволяет сказать, что наблюдаемые изменения в температурной зависимости электропроводности полимера и композита до температуры $T \sim 393 \text{ К}$ можно объяснить следующим образом: сформированные в порах наночастицы Cu_2S , взаимодействуя цепями и дефектами полимерной матрицы и связывая молекулы воды, препятствуют генерации носителей заряда и уменьшают подвижность молекулярных единиц структуры. А при высоких температурах ($T > 393$) термическая активация приводит к освобождению носителей заряда из ловушек и повышению электропроводности. В результате, как видно из зависимостей $\lg \rho = f(10^3/T)$, несмотря на относительное уменьшение сопротивления, термостойкость нанокompозита ПЭНП/ Cu_2S касательно исходного ПЭНП увеличивается приблизительно на 20 К.

ВЫВОДЫ

1. Наночастицы Cu_2S , сформированные в порах полимерной матрицы, позволяют получать относительно термостойкие нанокompозиты ПЭНП/ Cu_2S , которые можно применять при дальнейшем исследовании в различных областях преобразовательной техники, например в газосенсорах, опто- и фотоэлектронике.

2. Электропроводность нанокompозита ПЭНП/ Cu_2S определяется значением подвижности макромолекул полимерной матрицы в композите, электрическими свойствами наполнителя и взаимодействием в межфазной границе полимера с наполнителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mourzina Y.G., Schoening M.J., Schubert J., Zander W. *Anal Chim Acta*. 2001, **433**(1), 103–110.
2. Camassel Jean and Soukiasian Patrick G. *J Phys D Appl Phys*. 2007, **40**(23), doi.org/10.1088/0022-3727/40/23/E01
3. Галямов Б.Ш., Завялов С.А., Куприянов Л.Ю. *Журнал физической химии*. 2000, **74**(3), 459–466.
4. Joo J., Na H.B., Yu T. et al. *J Amer Chem Soc*. 2003, **125**, 11100–11103.
5. Muradov M.B., Nuriev M.A., Eivazova G.M. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2007, **43**(6), 512–515.
6. Варфоломеев А.Е., Седова М.В. *ФТТ*. 2003, **45**(3), 500–504.
7. Pandey V.K., Shahi A.K., Shah J., Kotnala R.K. et al. *Appl Surf Sci*. 2014, **289**, 462–471.
8. Ганго С.Е., Романов С.Г., Соловьев В.Г., Ханин С.Д. *Нанотехнология*. 2005, (2), 22–25.
9. Bhaiswar J.B., Salunkhe M.Y., Dongre S.P. *Nano Vision*. 2013, **3**(1), 11–17.
10. Пономарева К.Ю., Косодубский И.Д., Третьяченко Е.В., Юрков Г.Ю. *Неорганические материалы*, 2007, **43**(11), 1295–1302.
11. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. *Adv Funct Mater*. 2001, **1**(1), 15–13.
12. Мурадов М.Б., Нуриев М.А., Эйвазова Г.М. *ЭОМ*. 2007, (5), 102–105.
13. Волынский А.Л. *Природа*. 2006, (11), 11–18.
14. Волынский А.Л., Микушев А.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. *Российский химический журнал*. 2005, **XLIX**(6), 118–128.
15. Нуриев М.А., Магеррамов А.М., Шукюрова А.А. *Пластические массы*. 2012, (10), 7–9.
16. Волынский А.Л., Кулебякина А.И., Панчук Д.А., Моисеева С.В. и др. *ВМС*. 2007, **49**(12), 2063–2084.
17. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. *Статистическая физика макромолекул*. М.: Наука, 1989. 344 с.
18. Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Бурда В.В., Галиханов М.Ф. и др. *Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена: Серия: Естественные и точные науки*. 2009, (95), 63–77.
19. Смит А. *Прикладная ИК-спектроскопия*. Перевод с английского. М.: Мир, 1982. 328 с.
20. Nyquist R., Kagel R. *Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm^{-1})*. Academic Press, 1973. P. 276.
21. Жиленко М.П., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. *Российские нанотехнологии*. 2009, **4**(5–6), 83–87.

22. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. *Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров*. М.: Техносфера, 2013. 696 с.
23. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991. 536 с.

Поступила 22.08.16

После доработки 05.06.17

Summary

The temperature dependences of the electrical conductivity of nanocomposites based on the low density polyethylene (LDPE) with Cu₂S nanoparticles are investigated. The nanocomposites under study were obtained by the uniaxial orientation of the polymer film with further formation of the layered chemisorptions of Cu₂S nanopar-

ticles. It has been shown that the temperature dependence of the resistivity from a certain temperature, obeys the Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT)$ with several linear sections in $\lg \sigma = f(10^3/T)$ dependence with different values of the activation energy. The observed dependence $\lg \rho = f(1/T)$ of LDPE/Cu₂S nanocomposites allows us to say that an increase of temperature is accompanied by increasing mobility of the structural units of the polymer matrix in the volume and surface of the sample. Besides, the existence of nanoparticles in the matrix decreases the mobility of macromolecules by increasing the interaction at the interface of the polymer with the nanoparticle.

Keywords: conductivity, resistivity, polymer, nanocomposite, mobility, interface, infra-red spectroscopy.