DOI: 10.17725/rensit.2021.13.457

Структура и электропроводность пленок поливинилового спирта с многостенными углеродными нанотрубками, отвержденных в магнитном поле

[1]Васин С.В., [1]Низаметдинов А.М., [1]Сергеев В.А., [2]Ефимов М.С.

[1]Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновский филиал, http://ulireran.ru/
Ульяновск 432071, Российская Федерация

[2]Ульяновский государственный технический университет, https://www.ulstu.ru/
Ульяновск, 432027, Российская Федерация

E-mail: vs0902@mail.ru, anizametdinov@yandex.ru, sva@ulstu.ru, efimovmix@mail.ru

Поступила 25.08.2021, рецензирована 10.09.2021, принята 15.09.2021

Аннотация: **Представлены результаты исследования влияния постоянного магнитного поля неодимового магнита на процесс полимеризации и электрофизические характеристики пленок поливинилового спирта (ПВС) с включением многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). При исследовании морфологии пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа установлено, что нанокомпозитные пленки толщиной 30 мкм, отвержденные в присутствии магнитного поля с направлением вектора магнитной индукции перпендикулярно поверхности пленок, имеют однородную структуру, в то время как в контрольных образцах пленок наблюдается значительное количество агломераций МУНТ. Измерения проводимости пленок в направлении ориентации МУНТ на постоянном и переменном токе показали, что проводимость пленок, полученных в магнитном поле, значительно (почти на два порядка) превышает проводимость контрольных образцов. Полученные результаты анализируются на основе известных моделей электропроводности нанокомпозитов с ориентированными МУНТ. Приведена оценка степени ориентации МУНТ при отверждении пленок в магнитном поле с учетом увеличения вязкости нанокомпозита в процессе отверждения.**

Ключевые слова: **полимерные нанокомпозиты, ориентация углеродных нанотрубок, магнитное поле, нанокомпозитные пленки, электропроводность**

УДК 678.744.72; 537.312.6

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

Для цитирования: Васин С.В., Низаметдинов А.М., Сергеев В.А., Ефимов М.С. Структура и электропроводность пленок поливинилового спирта с многостенными углеродными нанотрубками, отвержденных в магнитном поле. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2021, 13(4):457-464. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.457.

Structure and electrical conductivity of polyvinyl alcohol films with multi-walled carbon nanotubes cured in a magnetic field

Sergey V. Vasin, Azat M. Nizametdinov, Viacheslav A. Sergeev

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Ulyanovsk branch, http://ulireran.ru/
Ulyanovsk 432071, Russian Federation

E-mail: vs0902@mail.ru, anizametdinov@yandex.ru, sva@ulstu.ru,

Michael S. Efimov

Ulyanovsky State Technical University, https://www.ulstu.ru/
Ulyanovsk 432027, Russian Federation

E-mail: efimovmix@mail.ru

Received August 25, 2021, peer-reviewed September 10, 2021, accepted September 15, 2021

Abstract: **The results of the study of the effect of the permanent magnetic field of a neodymium magnet on the polymerization process and the electrophysical characteristics of polyvinyl alcohol (PVA) films with the inclusion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are presented. When studying the morphology of films using a scanning electron microscope, it was found that nanocomposite films with a thickness of 30 microns, cured in the presence of a magnetic field with the direction of the magnetic induction vector perpendicular to the surface of the films, have a homogeneous structure, while a significant number of MWCNTs agglomerations are observed in control samples of films. Measurements of the conductivity of films in the direction of the MWCNTs orientation at direct and alternating current showed that the conductivity of films obtained in a magnetic field significantly (by almost two orders of magnitude) exceeds the conductivity of control samples. The obtained results are analyzed on the basis of known models of electrical conductivity of nanocomposites with oriented MWCNTs. The degree of orientation of the MWCNTs during the curing of films in a magnetic field is estimated, taking into account the increase in the viscosity of the nanocomposite during the curing process.**

Keywords: **polymer nanocomposites, orientation of carbon nanotubes, magnetic field, nanocomposite films, electrical conductivity**

UDC 678.744.72; 537.312.6

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of a state assignment with partial financial support from the Russian Foundation for Basic Research and the Government of the Ulyanovsk Region, project No. 19-42-730011.

For citation: Sergey V. Vasin, Azat M. Nizametdinov, Viacheslav A. Sergeev, Michael S. Efimov. Structure and electrical conductivity of polyvinyl alcohol films with multi-walled carbon nanotubes, cured in a magnetic field. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information technologies*, 2021, 13(4):457-464. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.457.

Содержание

1. **Введение (458)**
2. **Материалы и методы (459)**
3. **Результаты и обсуждение (460)**
4. **Выводы (462)**

Литература (463)

1. ВВЕДЕНИЕ

Отличные механические и электрические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) сделали их одним из лучших наполнителей для нанокомпозитов [1]. Даже небольшое количество УНТ, добавляемых в полимерную матрицу, значительно изменяет функциональные свойства нанокомпозитных полимерных структур [2]. Однако наблюдаемые улучшения механических и электрических свойств нанокомпозитов ниже, чем ожидалось [3]. Случайная ориентация УНТ в матрице не может должным образом передать композиту желаемые уникальные свойства УНТ, поскольку эти свойства, как правило, локализованы вдоль оси УНТ. Было показано, что выравнивание УНТ является эффективным способом передачи этих свойств окружающей матрице [4-5]. Более того, выравнивание УНТ в нанокомпозитах может привести к использованию значительного уменьшения их доли для достижения желаемых результатов [6].

Для ориентации УНТ в полимерной матрице используется ряд методов: самосборка [7], метод Ленгмюра-Блоджетт [8], воздействие электрическим [9] или/и магнитным полем [3,5,6,10] и др. Поскольку обычные УНТ обладают низкой магнитной восприимчивостью, для выравнивания УНТ в магнитном поле необходимы поля величиной порядка 10-

25 Тл [3,5,11]. В работе [11], например, для ориентации УНТ в нанокомпозите на основе полипропилена использовали многократное воздействие импульса магнитного поля магнитной индукцией в максимуме 10 Тл и длительностью порядка 1 мс. Для решения этой проблемы обычно используют УНТ, содержащие магнитные примеси. Такие УНТ проявляют высокую магнитную восприимчивость и могут выравниваться в магнитных полях, не превышающих 1 Тл и легко достижимых в обычных лабораториях [10]. Следует отметить, что УНТ, полученные стандартными методами (такими как, например, CVD) и не подвергнутые дополнительной очистке, могут содержать достаточно большое количество примесей, в том числе ферромагнитных катализаторов (например, соединений железа), повышающих магнитную восприимчивость УНТ. Большинство этих примесей находятся в инкапсулированном состоянии между молекулами УНТ, а некоторые находятся внутри них, и их можно удалить только с помощью сложных многоступенчатых методов очистки. Это позволяет ожидать, что коммерчески произведенные УНТ могут обладать повышенной магнитной восприимчивостью и могут быть выровнены в полимерной матрице с использованием магнитных полей ниже 1 Тл.

В этой работе представлены результаты исследования влияния магнитного поля обычного неодимового магнита на процесс полимеризации и электрофизические характеристики пленок поливинилового спирта (ПВС) с включением многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления нанокомпозита мы использовали коммерчески доступный ПВС марки 17-99 и МУНТ марки «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов). Согласно данным производителя МУНТ имели диаметр 20-50 нм, длину порядка 2 мкм, а общее количество примесей не превышало 10%. ПВС является широко используемым полимером и одним из лучших и широко применяемых материалов в качестве полимерной матрицы для создания пленочных нанокомпозитных структур [12].

Водный раствор ПВС готовили в деионизированной воде путем непрерывного перемешивания в магнитной мешалке в течение часа при температуре 90°C. МУНТ диспергировали в деионизированной воде в требуемом соотношении с помощью ультразвукового диспергатора. Для улучшения совместимости МУНТ с полимерной матрицей была использована так называемая нековалентная функционализация: перед диспергированием МУНТ в воду добавляли 0.1% додецилсульфата натрия. Затем оба раствора смешивали в пропорции, необходимой для получения заданной концентрации МУНТ от массы ПВС, перемешивали в магнитной мешалке в течение 30 минут и охлаждали. Необходимое количество раствора разливали в чашки Петри и сушили при комнатной температуре в течение 48 часов. Во время сушки один из образцов (далее именуемый «м-пленка») сушили на поверхности неодимового магнита, второй образец («с-пленка») сушили без воздействия магнитного поля. Напряженность магнитного поля используемого нами неодимового магнита вблизи поверхности измерялась магнитометром АТЕ-8702 (Актаком) и составила 0.3 Тл.

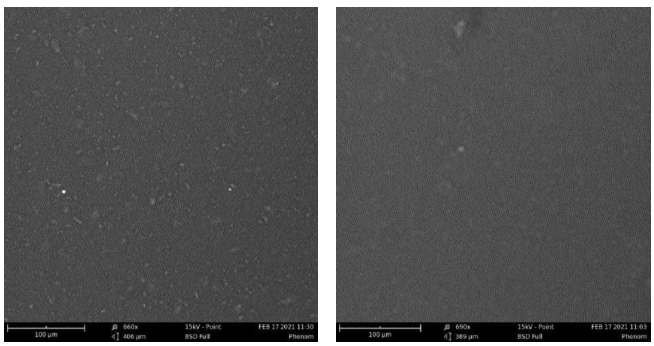
После испарения растворителя были получены нанокомпозитные пленки толщиной 30 мкм. Из полученных пленок вырезались образцы квадратной формы

размерами 1×1 см, которые для проведения электрических измерений зажимались между плоскими латунными контактами. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились на установке, включающей программируемый источник питания APS-7313 (Актаком), мультиметр DM4040 (Tektronix) и пикоамперметр А2-4 (МНИПИ). Частотные зависимости проводимости в диапазоне частот 50 кГц – 15 МГц измерялись на измерителе Е7-29 (МНИПИ). Морфологию поверхности пленок исследовали с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Phenom).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения чувствительности используемых нами МУНТ к магнитному полю стакан с водной суспензией небольшого количества МУНТ был размещен в непосредственной близости с неодимовым магнитом. Через 3 часа основная масса МУНТ в суспензии сгруппировалась вблизи магнита (**Рис. 1**), что свидетельствует о содержании в используемых МУНТ значительного количества ферромагнитных примесей, которые заметно повышают магнитную восприимчивость МУНТ.

Рис. 1. *Водная дисперсия МУНТ после 3 часов нахождения вблизи неодимового магнита.*



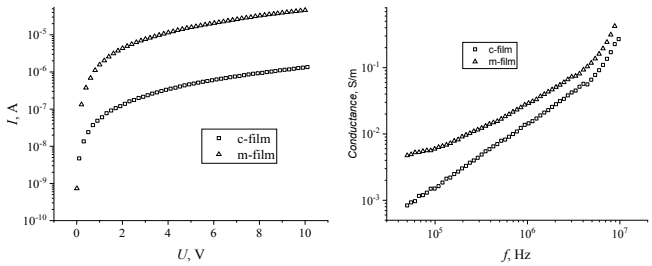
a *b*

Рис. 2. *СЭМ-изображения контрольных нанокомпозитных пленок (с-пленка) (a) и пленок, полученных под воздействием магнитного поля (м-пленка) (b).*

На **Рис. 2** приведены СЭМ-изображения полученных образцов пленок ПВС, содержащих 1% массовой доли МУНТ. На фотографиях хорошо видно, что контрольные пленки содержат большое количество агломераций МУНТ размером в несколько микрон. В то же время пленки, в которых происходила полимеризация под воздействием магнитного поля, имеют достаточно однородную структуру.

Поскольку в нашем эксперименте м-пленка в процессе отверждения располагалась компланарно поверхности магнита, то под действием магнитного поля МУНТ должны были ориентироваться вдоль поля, то есть перпендикулярно поверхности пленки. При такой ориентации МУНТ разрешения используемого нами СЭМ, к сожалению, было недостаточно для прямого выявления факта выравнивания МУНТ.

Косвенным подтверждением выравнивания МУНТ в направлении магнитного поля, может служить изменение проводимости пленок. На **Рис. 3***a* представлены ВАХ исследуемых образцов пленок с концентрацией 1% МУНТ, измеренные при постоянном токе. Видно, что ток в пленках, отвержденных в магнитном поле, почти на два порядка превышает ток в контрольных образцах.



a *b*

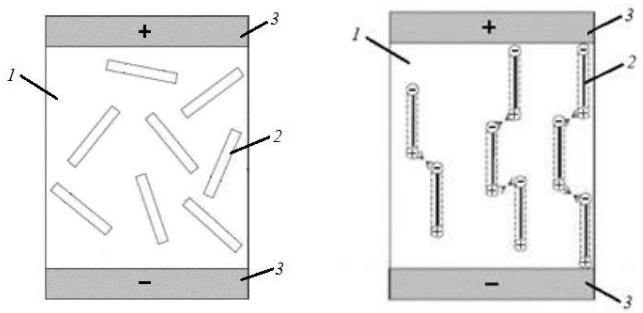
Рис. 3. *Вольт–амперные характеристики (a) и частотные зависимости проводимости (b) контрольной нанокомпозитной пленки (с-пленка) и пленки, отвержденной под воздействием магнитного поля (м-пленка).*

Это соотношение сохраняется до концентрации МУНТ порядка 0.1%, когда удельное сопротивление становится близким к удельному сопротивлению чистого ПВС, и больше невозможно обнаружить значительную разницу между контрольными образцами и образцами, подвергнутыми воздействию магнитного поля.

Измерения проводимости пленок на переменном токе (Рис. 3*b*) показали, что частотная зависимость проводимости имеет вид, характерный для поляризованных диэлектриков, а именно, с увеличением частоты наблюдается заметное увеличение проводимости. Во всем диапазоне частот проводимость пленок, полученных в магнитном поле, заметно выше, чем проводимость контрольных образцов. На частоте 50 кГц эта разница была более чем на порядок, а с увеличением частоты разница уменьшается.

Подобная зависимость проводимости от частоты наблюдалась в пленках эпоксидного нанокомпозита с ориентированными УНТ [13].

В известных моделях электропроводности нанокомпозитов [9,13] показано, что проводимость нанокомпозита сильно зависит от угла ориентации УНТ по отношению к направлению приложенного электрического поля. Схематично модели



a *b*

Рис. 4. *Модель пленки с неориентированными (a) и идеально ориентированными (b) УНТ: 1 – полимерная матрица; 2 – углеродная нанотрубка; 3 – латунные контакты.*

пленок ПВС с хаотично расположенными и ориентированными МУНТ и металлическими контактами показаны на **Рис. 4**. При небольшой концентрации УНТ увеличение электропроводности в пленках с ориентированными УНТ объясняется появлением дополнительного числа перколяционных цепочек УНТ вдоль оси их ориентации.

В свою очередь угол ориентации МУНТ определяется напряженностью и временем приложения внешнего магнитного поля. Для оценки воспользуемся упрощенной моделью ориентации МУНТ в магнитном поле, приведенной в [14]. Согласно этой модели на УНТ, имеющие вектор магнитного момента p_m и находящиеся в магнитном поле с вектором магнитной индукции B (**Рис. 5**), действует вращающий момент $M = [p_m \cdot B]$, и угол θ между векторами магнитной индукции и магнитного момента УНТ определяется из уравнения

$$8\pi r^3 \eta \frac{d\theta}{dt} = p_m B \sin\theta, \qquad (1)$$

где t – время воздействия магнитного поля; η – вязкость полимерного нанокомпозита; r – радиус сферы объемом, равным объему углеродной нанотрубки.

Численный пример, приведенный в [14], показывает возможности применения для выравнивания УНТ поля с магнитной

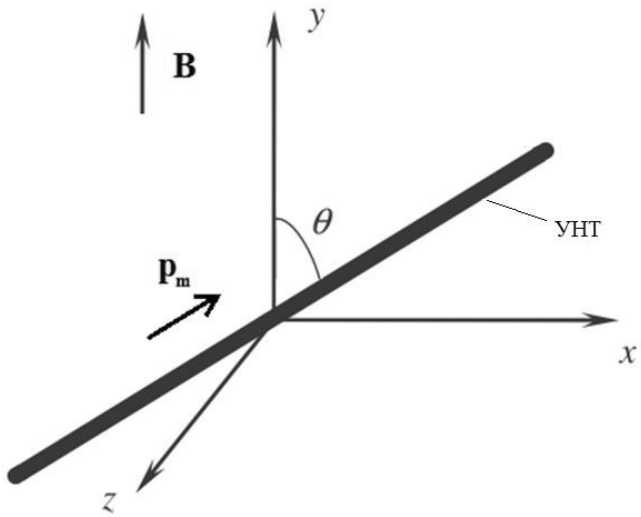


Рис. 5. *Геометрия задачи ориентации УНТ в магнитном поле.*

индукцией 0.28 Тл. Для оценок в [14] использована вязкость полимера 30 Па·с; однако начальная вязкость реальных растворов мономеров до отверждения существенно меньше и возрастает в процессе отверждения. Оценим изменение угла ориентации с учетом изменения вязкости полимера в процессе отверждения. Наиболее простым и на наш взгляд адекватным законом изменения вязкости при отверждении полимеров является экспоненциальный закон [15]:

$$\eta(t) = \eta_0 \exp(kt) = \eta_0 \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right), \tag{2}$$

где $k^{-1} = \tau_0$ характерное время, определяющее скорость отверждения, за которое вязкость увеличивается в *e* раз.

Уравнение (1) при таком законе изменения вязкости сводится к виду

$$\frac{d\theta}{\sin\theta} = \frac{p_m B}{8\pi r^3 \eta_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) dt. \tag{3}$$

Интегрируя обе части (3) за время отверждения, получим следующее трансцендентное уравнение относительно угла ориентации:

$$\log\left[tg\left(\frac{\theta_{cure}}{2}\right)\right] - \log\left[tg\left(\frac{\theta_0}{2}\right)\right] = \\ = \frac{p_m B \tau_0}{8\pi r^3 \eta_0}\left(1 - \exp\left(-\frac{t_{cure}}{\tau_0}\right)\right), \tag{4}$$

где t_{cure} – время отверждения полимера, θ_0 – начальный угол между магнитным моментом УНТ и вектором B, θ_{cure} – угол ориентации УНТ в отвержденном нанокомпозите.

Для оценки примем начальную ориентацию УНТ θ_0 = 90°, а время отверждения много больше τ_0, тогда получим общее выражение для нахождения θ_{cure}

$$\log\left[tg\left(\frac{\theta_{cure}}{2}\right)\right] = \frac{p_m B \tau_0}{8\pi r^3 \eta_0}. \tag{5}$$

После подстановки в (5) примерных численных значений размеров используемых МУНТ: r = 20 нм, l = 10 мкм; магнитной индукции B = 0.3 Тл, и, принимая согласно [14] значение p_m = 1.0 мэВ/Тл, получим следующее выражение для оценки угла θ_{cure} ориентации УНТ в поле неодимового магнита:

$$\log\left[tg\left(\frac{\theta_{cure}}{2}\right)\right] \approx -4 \cdot 10^{-4} \frac{\tau_0}{\eta_0}. \tag{6}$$

Как видно из (6), при принятом модельном законе изменения вязкости смеси и длительном отверждении угол ориентации УНТ не зависит от времени отверждения, а определяется при прочих равных условиях начальной вязкостью раствора и постоянной времени отверждения. Значения этих параметров нами не определялись, но принимая для примера $\tau_0 \approx 2400$ с (то есть 40 мин) и начальную вязкость раствора η_0 = 1 Па·с для угла ориентации θ_{cure}, из (6) получим значение 10°. С увеличением начальной вязкости угол ориентации будет увеличиваться. Выражение (6) удобно использовать для качественной оценки ожидаемого угла ориентации МУНТ в растворах ПВС, отверждаемых в поле

неодимового магнита, в зависимости от начальной вязкости раствора.

4. ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований влияния постоянного магнитного поля на свойства нанокомпозитных пленок ПВС с МУНТ в процессе их отверждения показано, что пленки, полученные при воздействии магнитного поля, имеют более однородную структуру, в то время как в контрольных образцах присутствует значительное количество агломераций МУНТ. При исследовании электропроводности полученных образцов было установлено, что пленки, полученные в магнитном поле, обладают проводимостью в направлении ориентации МУНТ, значительно превышающей проводимость контрольных образцов.

Значительное увеличение проводимости нанокомпозитных пленок, отверждаемых при воздействии магнитного поля, может служить косвенным фактом, подтверждающим выравнивание МУНТ вдоль направления магнитного поля, что хорошо объясняется на основе существующих моделей электропроводности полимерных нанокомпозитов с ориентированными УНТ и качественно соответствует результатам, полученным другими авторами на других полимерных нанокомпозитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sahoo NG, Rana S, Cho JW, Li L, Chan SH. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in polymer science,* 2010, 35(7):837-867. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002.
2. Vasin SV, Efimov MS, Sergeev VA. Characteristics of Current Transfer in PVA Films with Dispersed Multiwall Carbon Nanotubes on Silicon Substrates. *Tech. Phys. Lett.*, 2020, 46(6):595-598.
3. Camponeschi E, Vance R, Al-Haik M, Garmestani H, Tannenbaum R. Properties of carbon nanotube–polymer composites aligned in a magnetic field. *Carbon*, 2007, 45(10):2037-2046.
4. Zhao X, Ye L. Structure and properties of highly oriented polyoxymethylene/multi-walled carbon nanotube composites produced by hot stretching. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71(10):1367-1372.
5. Kimura T, Ago H, Tobita M, Ohshima S, Kyotani M, Yumura M. Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field. *Adv. Mater.*, 2002, 14(19):1380-1383.
6. Larijani MM, Khamse EJ, Asadollahi Z, Asadi M. Effect of aligned carbon nanotubes on electrical conductivity behaviour in polycarbonate matrix. *Bull. Mater. Sci.*, 2012, 35(3):305-311.
7. LeMieux MC, Roberts M, Barman S, Jin YW, Kim JM, Bao Z. Self-Sorted, Aligned Nanotube Networks for Thin-Film Transistors. *Science*, 2008, 321(5885):101-104.
8. Li X, Zhang L, Wang X, Shimoyama I, Sun X, Seo W-S, Dai H. Langmuir-Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(16):4890-4891.
9. Monti M, Natali M, Torre L, Kenny JM. The alignment of single walled carbon nanotubes in an epoxy resin by applying a DC electric field. *Carbon*, 2012, 50(7):2453-2464.
10. Moaseri E, Fotouhi M, Bazubandi B, Karimi M, Baniadam M, Maghrebi M. Two-dimensional reinforcement of epoxy composites: alignment of multi-walled carbon nanotubes in two directions. *Adv. Compos. Mater.,* 2020, 29(6):547-557.
11. Kazemikia K, Bonabi F, Asadpoorchallo A, Shokrzadeh M. Influence of the

concentration of carbon nanotubes on electrical conductivity of magnetically aligned MWCNT–polypyrrole composites. *Bull. Mater. Sci.*, 2016, 39(2):457-462.

12. Vasin SV, Efimov MS, Sergeev VA, Frolov IV. Current transfer mechanisms in polyvinyl alcohol films with inclusions of multi-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2020, 1697:012104. DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012104.
13. Ladani RB, Wu S, Kinloch AJ, Ghorbani K, Zhang J, Mouritz AP, Wang CH. Improving the toughness and electrical conductivity of epoxy nanocomposites by using aligned carbon nanofibres. *Compos. Sci. Technol.,* 2016, 117:146-158.
14. Латыпов ЗЗ. Анизотропное усиление свойств нанокомпозитов методами электромагнитной ориентации наночастиц в матрице. *Научное приборостроение,* 2011, 1:50-52.
15. Roller MB. Rheology of Curing Thermosets: A Review. *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26(6):432-440.

Васин Сергей Вячеславович
к.ф.-м.н., с.н.с.
ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновский филиал
48/2, ул. Гончарова, Ульяновск 432071, Россия
vs0902@mail.ru

Низаметдинов Азат Маратович
к.т.н., с.н.с.
ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновский филиал
48/2, ул. Гончарова, Ульяновск 432071, Россия
anizametdinov@yandex.ru

Сергеев Вячеслав Андреевич
д.т.н., профессор, член-корр. РАЕН
ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновский филиал
48/2, ул. Гончарова, Ульяновск 432071, Россия
sva@ulstu.ru

Ефимов Михаил Сергеевич
аспирант
Ульяновский гос. техн. университет
52, ул. Северный венец, Ульяновск 432027, Россия
efimovmix@mail.ru.