

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

ПОПРУЖКО ВЛАДИСЛАВ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 539.2;538.9;548

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІДУ З
ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

104 – фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ В.М. Попружко

Науковий керівник:

Дмитренко Оксана Петрівна

доктор фіз.-мат. наук, професор

Київ – 2024

Анотація

Попружко В.М. «Функціоналізація полімерних композитів поліаміду з вуглецевими нанотрубками». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі природничих наук за спеціальністю 104 – фізика та астрономія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Київ, 2024.

В областях біотехнологій, фармакології, медицини та інших сферах господарства активно використовують полімерні композити поліетиленгліколю, полівінілхлориду, оскільки ці матеріали мають унікальні характеристики, такі як електропровідність, діелектричність, оптичні та механічні властивості. Методи, які покращують ці властивості, зокрема структурна функціоналізація, відіграє важливу роль, хоча ці дослідження наразі є недостатніми глибоким. Одним із ключових аспектів у створенні композиту є вибір наповнювачів, серед яких особливе місце займають вуглецеві нанотрубки, включаючи багатостінні та барвники. Модифікатори значно впливають на структурні характеристики полімерних матриць та механізми багатьох фізичних властивостей, включаючи електропровідні, діелектричні, оптичні та механічні, але їх вплив часто залишається недооціненим, особливо в лінійних спряжених системах.

Структура та морфологія системи значно змінюються не тільки після структурної функціоналізації. Така функціоналізація перш за все впливає на зміни у структурі полімерів, схильних до зшивання. Особливе місце серед полімерів також займає поліамід-6. Його наповнення модифікаторами координальним чином змінює фізико-механічні характеристики, особливо сприяє зростанню електропровідності за низьких порогів перколяції, що може бути використано для створення антирадарних покриттів в широкому діапазоні частот електромагнітного випромінювання. Такі покриття можуть використовуватись для різноманітних засобів військового призначення та широкого набору приладів користування, що важливо для вирішення багатьох проблем в сфері національної безпеки, оборони України і соціально-економічного життя.

Метою роботи є вивчення структури, електропровідності та оптичних властивостей нанокомпозитів поліетиленгліколю, полівінілхлориду, поліаміду- 6 і їх композитів з метиленовим синім та багатостінними вуглецевими нанотрубками для встановлення механізмів модифікації вказаних властивостей.

Об'єктом досліджень є механізми впливу наповнювачів багатостінних вуглецевих нанотрубок і метиленового синього на структуру та фізико-механічні характеристики полімерів поліетиленгліколю, полівінілхлориду, поліаміду-6 та їх нанокомпозитів.

Предметом досліджень є моделювання, структура, механічні властивості, електропровідність, внутрішньо-, міжмолекулярна будова, електронна структура систем поліамід-6-метиленовий синій, поліамід-6-багатостінні вуглецеві нанотрубки, полімерів поліетиленгліколю, полівінілхлориду з вуглецевими нанотрубками.

В дисертації **вперше** 1) показано що допування поліаміду- 6 спряженою молекулярною системою метиленового синього призводить до помітного зростання електропровідності, що зумовлено стрибковим механізмом поляронів/ біполяронів; 2) встановлено що в поліаміді -6 допування метиленовим синім супроводжується зростанням ступеня кристалічності в інтервалі концентрацій, які досліджувалися, що пов'язано з формуванням центрів зародкоутворення за участю барвника; 3) показано, що із зміною концентрації допанта металевого синього відбувається перебудова спектрів флуоресценції, що зумовлено дефектоутворенням внаслідок міжмолекулярної взаємодії молекул барвника з амідними групами поліаміду-6; 4) показано, що через високі теплові властивості поліаміду-6 досягнути сегрегованої структури в системі ПАб- вуглецеві нанотрубки складно, що впливає на підвищення порогу перкалації до $\phi_c=0,0141$ об.част. 5) встановлено, що зі зміною концентрації вуглецевих нанотрубок ступінь кристалічності зростає, динамічні механічні модулі ($\nu \sim 1$ МГц) поведуть себе немонотонно, що підтверджує складний характер взаємодії макромолекул з нанотрубками в склоподібному стані, а також підтверджується поведінкою спектрів КРС.

Ключові слова: поліетиленгліколь, полівінілхлорид, поліамід-6, метиленовий синій, вуглецеві нанотрубки, провідність, раманівське розсіяння, рентгенівська дифракція.

Список публікацій здобувача

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

1. Aliksandrov, M.A.; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O.P. Kulish, M.P.; Misiura, A.I.; Gaponov, A.M.; **Popruzhko, V.M.**; Shlapatska, V.V. Radiation functionalization of polyethylene glycol films with multiwall carbon nanotubes. *Journal of Nano-and Electronic Physics* 2021,13 (5), 05029-1 - 05029-5. doi:10.21272/jnep.13(5).05029 (**Scopus, Q4**).
2. Pinchuk-Rugal, T.M.; Kulish, M.P.; Dmytrenko, O.P.; Momot, A.I.; Misiura, A.I.; Aliksandrov, M.A.; **Popruzhko, V.M.**; Kolomys, O.F.; Shlapatska, V.V. Mechanisms of formation of polyene structures in radiation-functionalized PVC-MWCNT polymer nanocomposites. *Vibrational Spectroscopy* 2023, 125, 103495. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2023.103495> (**Scopus, Q3**).
3. **Popruzhko, V.M.**; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Misiura, A.I.; Pavlenko, O.L.; Momot, A.I.; Busko, T.O.; Aliksandrov, M.A.; Onanko, A.P.; Strelchuk, V.V. Electrical and optical properties of polyamide 6 nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids* 2023.390, 1-8 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123152> (**Scopus, Q1**).
4. Onanko, Y.A.; Charnyi, D.V.; Yatsiuk, M.V.; Matselyuk, E.M.; Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Gaponov, A.M.; **Popruzhko, V.M.**; Kurochka, L.I.; Ilyin P.P. Optimization of the parameters of filters with expanded polystyrene and zeolite loading during the purification of natural and wastewater, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene. *Збірник статей II Всеукраїнські науково-практичні читання пам'яті професора І.І. Гордієнка*. - Ніжин: Вид. НДУ 2022, 36-39. ISBN 978-617-527-255-8 (**категорія Б**).

5. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; **Popruzhko, V.M.**; Gaponov, A.M.; Kurochka L.I.. Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes. *Збірник статей IX Міжнародної заочної науково-практичної конференції "Актуальні питання біологічної науки"*. - Ніжин: Вид. НДУ, 2023, 137 -140.

.http://www.ndu.edu.ua/storage/2023/Biol_conf_stat_2023.pdf (**категорія Б**).

6. Aliksandrov, M. A.; Gaponov, A. M.; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Naumenko, A.; **Popruzhko, V. M.**; Kulish, M. P. Conjugate formation in films of polyethylene glycol and polypropylene glycol nanocomposites with multiwall carbon nanotubes. *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceeding in Physics* 2021, 264, 143-152.

doi.org/10.1007/978-3-030-74800-5_9 (**Scopus**).

7. **Popruzhko, V. M.**; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Momot, A. I.; Pavlenko, O. L.; Misiura, A. I.; Aliksandrov, M. A.; Kulish, M. P.; Busko, T. O.; Onanko, A. P. Mechanisms of Structural Functionalization of the A-Form of Polyamide-6 with Methylene Blue. *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. Springer Proceeding in Physics* 2023, 297, 99-121. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_6 (**Scopus**).

Праці апробаційного характеру:

1. Y.A. Onanko, D.V. Charnyi, M.V. yatsiuk, E.M. Matselyuk, A.P. Onanko, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, T. M. Pinchuk-Rugal, **V. M. Popruzhko**, A.M. Gaponov, L.I. Kurochka, P.P. Ilyin. Synergy of analastetic and elastic deformations in SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polivinyllchloride. Book of abstract "Chemistry, physics and technology of surface", 11-22 October 2023, Kyiv, Ukraine. p. 114.

2. Aliksandrov M. A., Gaponov A. M., Pinchuk-Rugal T. M., Dmytrenko O. P., **Poprugko V. M.**, Kulish M. P. Electrical conductivity and optical properties of

polypropylene glycol composites with multiwall carbon nanotubes. *Nanotechnology and nanomaterials*" (NANO-2021), 25-27 серпня 2021, Львів, Україна, с. 53.

3. Onanko, A. P.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.**; Kurochka, L. I. Mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinylchloride, extended polystyrene. *Book of abstracts international conference "Chemistry, physics and technology of surface" (ICS-2022)*. - Київ: Видавництво ІХП НАН України. (19-20.10.2022), 2022, С. 132.

4. Onanko, A.P.; **Popruzhko, V.M.**; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Onanko, Y.A.; Charnyi, D.V.; Pinchuk-Rugal, T.M. Mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinyl chloride, porous polystyrene. *International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials"* (NANO-2022), August 25-27, 2022, Lviv, Ukraine, p. 167.

5. 1. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Busko, T.O.; **Popruzhko, V.M.** Indicatory surface of anelastic-elastic properties of SiO₂, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinylchloride, porosity polystyrene. *Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20)*, Portugal, Porto, (2.07.-7.07.2023), 2023, 261-262. https://paginas.fe.up.pt/~icem20/proceedings_icem20/ (**WoS**) .

5.2. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Pavlenko, O.L.; **Popruzhko, V.M.**; Gaponov A.M. Mechanical spectroscopy, indicatory surface of anelastic-elastic properties of Ti alloys, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene, porosity polystyrene. *Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20)*, Portugal, Porto, (2.07.-7.07.2023), 2023, 263-264. https://paginas.fe.up.pt/~icem20/proceedings_icem20/ (**WoS**).

6. Onanko, A. P.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.** Synergy of anelastic and elastic deformations in SiO₂, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene..

Збірник тез міжнародної науково-практичної онлайн-конференції “Прискорення змін для подолання водної кризи в Україні”, Київ, (22.03.2023), 2023, 123-124. <https://igim.org.ua/>.

7. Onanko, A. P.; Marysyk, S. V.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.**; Gaponov, A. M.; Kurochka, L. I. Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes. *Book of abstracts XXIV International conference for students, PhD students and young scientists “Modern chemistry problems” 2023*, Kyiv, KNU, (17-19.05.2023), 2023, 140-141. <https://zenodo.org/records/8127601>.

8. **Popruzhko, V. M.**; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Onanko, A. P.; Momot, A. I.; Pavlenko, O. L.; Misiura, A. I.; Aliksandrov, M. A.; Kulish, M. P.; Busko, T. O. Mechanisms of structural functionalization of the α -form of polyamide-6 with methylene blue. *Book of abstracts international research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2023)*, Lviv, LPNU.(16-19.08.2023), 2023, 170. <https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano2023.pdf>.

9. Ilyin P.P., Onanko Y.A., Charny D.V., Yatsiuk M.V., Matselyuk E.M., Marasyk S.V., Onanko A.P., Dmytrenko O.P., Kulish M.P., Pinchuk-Rugal, T. M., Popov S.A., **Popruzhko, V. M.**, Gaponov A.M., Kurochka L.I. Inelastic mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation and structural functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes . *Proceedings of the IX International Scientific-Technical Conference “Problems of modern power engineering and automation in the system nature management (theory, practice, history, education)”*. - Київ: Видавництво НУБіП України. 2023, С. 108-110.

Abstract

Popruzhenko V.M. "Functionalization of polyamide polymer composites with carbon nanotubes." – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the degree of Philosophy Doctor in the field of natural sciences in a specialty 104 – physics and astronomy. – Taras Shevchenko National University of Kyiv. Kyiv, 2024.

In the fields of biotechnology, pharmacology, medicine and other fields of economy, polymer composites of polyethylene glycol and polyvinyl chloride are actively used, as these materials have unique characteristics, such as electrical conductivity, dielectric, optical and mechanical properties. Methods that improve these properties, in particular structural functionalization, play an important role, although these studies are currently insufficiently deep. One of the key aspects in creating a composite is the choice of fillers, among which carbon nanotubes occupy a special place, including multi-walled and dyes. Modifiers significantly affect the structural characteristics of polymer matrices and the mechanisms of many physical properties, including conductive, dielectric, optical, and mechanical, but their influence is often underestimated, especially in linear conjugated systems.

The structure and morphology of the system change significantly not only after structural functionalization. Such functionalization primarily affects changes in the structure of polymers prone to crosslinking. Polyamide-6 also occupies a special place among polymers. Its filling with modifiers coordinately changes the physical and mechanical characteristics, especially contributes to the growth of electrical conductivity at low percolation thresholds, which can be used to create anti-radar coatings in a wide range of electromagnetic radiation frequencies. Such coatings can be used for various means of military purpose and a wide range of devices for use, which is important for solving many problems in the field of national security, defense of Ukraine and socio-economic life.

The aim of the work is to study the structure, electrical conductivity and optical properties of nanocomposites of polyethylene glycol, polyvinyl chloride, polyamide-6 and

their composites with methylene blue and multi-walled carbon nanotubes to establish the mechanisms of modification of these properties.

The object of research is the mechanisms of influence of fillers of multi-walled carbon nanotubes and methylene blue on the structure and physical and mechanical characteristics of polyethylene glycol, polyvinyl chloride, polyamide-6 polymers and their nanocomposites.

The subject of research is modeling, structure, electrical conductivity, intra- and intermolecular structure, mechanical properties, electronic structure of polymers polyethylene glycol, polyvinyl chloride with carbon nanotubes and systems polyamide-6-methylene blue, polyamide-6-multi-walled carbon nanotubes.

In the dissertation, for the first time 1) it is shown that the doping of polyamide-6 with the conjugated molecular system of methylene blue leads to a noticeable increase in electrical conductivity, which is due to the jumping mechanism of polarons/bipolarons; 2) it was established that in polyamide-6 doping with methylene blue is accompanied by an increase in the degree of crystallinity in the concentration range that was studied, which is associated with the formation of nucleation centers with the participation of the dye; 3) it is shown that with a change in the concentration of the metallic blue dopant, there is a restructuring of the fluorescence spectra, which is caused by the formation of defects due to the intermolecular interaction of the dye molecules with the amide groups of polyamide-6; 4) it is shown that due to the high thermal properties of polyamide-6, it is difficult to achieve a segregated structure in the polyamide-6-carbon nanotube system, which affects the increase of the percolation threshold to $\varphi_c=0.0141$ vol.part. 5) it was established that with a change in the concentration of carbon nanotubes, the degree of crystallinity increases, dynamic mechanical moduli ($\nu \sim 1$ MHz) behave non-monotonically, which confirms the complex nature of the interaction of macromolecules with nanotubes in the glassy state, and is also confirmed by the behavior of Raman spectra.

Key words: polyethylene glycol, polyvinyl chloride, polyamide-6, methylene blue, carbon nanotubes, conductivity, Raman scattering, X-ray diffraction.

List of publications

Works in which the main results of the dissertation were published:

1. Aliksandrov, M.A.; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O.P. Kulish, M.P.; Misiura, A.I.; Gaponov, A.M.; **Popruzhko, V.M.**; Shlapatska, V.V. Radiation functionalization of polyethylene glycol films with multiwall carbon nanotubes. *Journal of Nano-and Electronic Physics* 2021,13 (5), 05029-1 - 05029-5. doi:10.21272/jnep.13(5).05029 (**Scopus, Q4**).
2. Pinchuk-Rugal, T.M.; Kulish, M.P.; Dmytrenko, O.P.; Momot, A.I.; Misiura, A.I.; Aliksandrov, M.A.; **Popruzhko, V.M.**; Kolomys, O.F.; Shlapatska, V.V. Mechanisms of formation of polyene structures in radiation-functionalized PVC-MWCNT polymer nanocomposites. *Vibrational Spectroscopy* 2023, 125, 103495. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2023.103495> (**Scopus, Q3**).
3. **Popruzhko, V.M.**; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Misiura, A.I.; Pavlenko, O.L.; Momot, A.I.; Busko, T.O.; Aliksandrov, M.A.; Onanko, A.P.; Strelchuk, V.V. Electrical and optical properties of polyamide 6 nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids* 2023.390, 1-8 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123152> (**Scopus, Q1**).
4. Onanko, Y.A.; Charnyi, D.V.; Yatsiuk, M.V.; Matselyuk, E.M.; Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Gaponov, A.M.; **Popruzhko, V.M.**; Kurochka, L.I.; Ilyin P.P. Optimization of the parameters of filters with expanded polystyrene and zeolite loading during the purification of natural and wastewater, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene. *Zbirnik statej II Vseukrainski naukovo-praktychni chutannya pam'yati I.I. Gordiyenka*, 2022, 36-39. ISBN 978-617-527-255-8 (**category B**).
5. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; **Popruzhko, V.M.**; Gaponov, A.M.; Kurochka L.I.. Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes. *Zbirnik statej IX mizhnarodnoï zaochnoï naukovo-*

praktichnoi konferencii "Aktual'ni pitannya biologichnoi nauki", 2023, 137-140.
[.http://www.ndu.edu.ua/storage/2023/Biol_conf_stat_2023.pdf](http://www.ndu.edu.ua/storage/2023/Biol_conf_stat_2023.pdf) (**categoryB**).

6. Aliksandrov, M. A.; Gaponov, A. M.; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Naumenko, A.; **Popruzhko, V. M.**; Kulish, M. P. Conjugate formation in films of polyethylene glycol and polypropylene glycol nanocomposites with multiwall carbon nanotubes. *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceeding in Physics* 2021, 264, 143-152.

doi.org/10.1007/978-3-030-74800-5_9 (**Scopus**).

7. **Popruzhko, V. M.**; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Momot, A. I.; Pavlenko, O. L.; Misiura, A. I.; Aliksandrov, M. A.; Kulish, M. P.; Busko, T. O.; Onanko, A. P. Mechanisms of Structural Functionalization of the A-Form of Polyamide-6 with Methylene Blue. *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. Springer Proceeding in Physics* 2023, 297, 99-121. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_6 (**Scopus**).

Approbation works:

1. Y.A. Onanko, D.V. Charnyi, M.V. yatsiuk, E.M. Matselyuk, A.P. Onanko, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, T. M. Pinchuk-Rugal, **V. M. Popruzhko**, A.M. Gaponov, L.I. Kurochka, P.P. Ilyin. Synergy of analastetic and elastic deformations in SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polivinyllchloride. Book of abstract "Chemistry, physics and technology of surface", 11-22 October 2023, Kyiv, Ukraine. p. 114.

2. Aliksandrov M. A., Gaponov A. M., Pinchuk-Rugal T. M., Dmytrenko O. P., **Poprugko V. M.**, Kulish M. P. Electrical conductivity and optical properties of polypropylene glycol composites with multiwall carbon nanotubes. *Nanotechnology and nanomaterials*" (NANO-2021), August 25-27, 2021, Lviv, Ukraine, p. 53.

3. Onanko, A. P.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.**; Kurochka, L. I. Mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinylchloride, extended polystyrene. *Book of abstracts international conference "Chemistry, physics and*

technology of surface” (ICS-2022). - Київ: Видавництво ІХП НАН України. (19-20.10.2022), 2022, С. 132.

4. Onanko, A.P.; **Popruzhko, V.M.**; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Onanko, Y.A.; Charnyi, D.V.; Pinchuk-Rugal, T.M. Mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinyl chloride, porous polystyrene. *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022)*, August 25-27, 2022, Lviv, Ukraine, p. 167.

5. 1. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Busko, T.O.; **Popruzhko, V.M.** Indicator surface of anelastic-elastic properties of SiO₂, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinylchloride, porosity polystyrene. *Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20)*, Portugal, Porto, (2.07.-7.07.2023), 2023, 261-262. https://paginas.fe.up.pt/~icem20/proceedings_icem20/ (**WoS**) .

2. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Pavlenko, O.L.; **Popruzhko, V.M.**; Gaponov A.M. Mechanical spectroscopy, indicator surface of anelastic-elastic properties of Ti alloys, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene, porosity polystyrene. *Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20)*, Portugal, Porto, (2.07.-7.07.2023), 2023, 263-264. https://paginas.fe.up.pt/~icem20/proceedings_icem20/ (**WoS**).

6. Onanko, A. P.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.** Synergy of anelastic and elastic deformations in SiO₂, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene.. *Збірник тез міжнародної науково-практичної онлайн-конференції “Прискорення змін для подолання водної кризи в Україні”*, Київ, (22.03.2023), 2023, 123-124. <https://igim.org.ua/> .

7. Onanko, A. P.; Marysyk, S. V.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.**; Gaponov, A. M.; Kurochka, L. I. Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene,

polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes. *Book of abstracts XXIV International conference for students, PhD students and young scientists "Modern chemistry problems" 2023*, Kyiv, KNU, (17-19.05.2023), 2023, 140-141. <https://zenodo.org/records/8127601>.

8. **Popruzhko, V. M.**; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Onanko, A. P.; Momot, A. I.; Pavlenko, O. L.; Misiura, A. I.; Aliksandrov, M. A.; Kulish, M. P.; Busko, T. O. Mechanisms of structural functionalization of the α -form of polyamide-6 with methylene blue. *Book of abstracts international research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2023)*, Lviv, LPNU.(16-19.08.2023), 2023, 170. <https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano2023.pdf>.

9. Ilyin P.P., Onanko Y.A., Charny D.V., Yatsiuk M.V., Matselyuk E.M., Marasyk S.V., Onanko A.P., Dmytrenko O.P., Kulish M.P., Pinchuk-Rugal, T. M., Popov S.A., **Popruzhko, V. M.**, Gaponov A.M., Kurochka L.I. Inelastic mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation and structural functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes. *Proceedings of the IX International Scientific-Technical Conference "Problems of modern power engineering and automation in the system nature management (theory, practice, history, education)"*. - Київ: Видавництво НУБіП України. 2023, С. 108-110.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ І.....	22
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	22
1.1 Структура та електропровідні властивості поліетиленгліколю	22
1.2 Структура та електропровідність полівінілхлороиду	25
1.3 Оптичні властивості поліетиленгліколю та ПВХ	28
1.4 Молекулярна та кристалічна структура поліамідів.....	30
1.5 Динамічні механічні властивості ПА-6 та композитів.....	34
1.6. Люмінесценція поліаміду та їх композитів	36
1.7 Коливні властивості поліаміду та їх композитів	39
1.8 Електропровідність композиту поліаміду та композитів.	41
1.9 Висновки до розділу 1	47
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	48
2.1. Об'єкти досліджень.....	48
2.2. Виготовлення нанокompозитів та методи досліджень	49
2.3 Висновки до розділу 2	55
РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ.....	56
3.1. Електропровідні властивості композитів ПЕГ-400 та ПВХ з вуглецевими нанотрубками.....	56
3.2. Оптичні властивості систем ПЕГ-400 та ПВХ, наповнених вуглецевими нанотрубками.....	60
3.3 Висновки до розділу 3	70

РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІД-6- БАРВНИК МЕТИЛЕНОВИЙ СИНІЙ	71
4.1. Квантово-хімічне моделювання електронних властивостей молекул системи ПА-6 – МС	71
4.2. Фізичні властивості поліаміду -6.....	80
4.3. Спектр КРС поліаміду -6.....	87
4.4. Квантово-хімічне моделювання спектрів КРС системи ПА-6	88
4.5. Фотолюмінесценція системи ПА-6 – МС	101
4.6 Висновки до розділу 4	107
РОЗДІЛ 5 СТРУКТУРНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІД-6- ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ.....	109
5.1. Квантово-хімічне моделювання електронних властивостей молекул системи ПА-6 – БВНТ.....	109
5.2. Електропровідність та механічні властивості нанокompозитів ПА-6- БВНТ	112
5.3. Оптичні властивості нанокompозитів ПА-6- БВНТ.....	119
5.4 Висновки до розділу 5	129
ВИСНОВКИ.....	130
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПЕГ – Поліетиленгліколь

ПВХ - Полівінілхлорид

БВНТ - Багастонні вуглецеві нанотрубки

МС- Метиленовий синій

ПА-6 – Поліамід-6

ϕ_c -Поріг перколяції

σ - Електропровідність

t- критичний індекс

q- Заряд електрона

D- Дипольний момент пономерної ланки

НОМО- Вища зайнята молекулярна орбіталь

LUMO -Найнижча незайнята молекулярна орбіталь

λ - Довжина хвилі збудження

T- Температура

E-Модуль пружності

G-Модуль зсуву

μ -Коефіцієнт Пуассона

θ_d -Температура Дебая

КРС- Комбінаційне розсіяння світла

ФЛ-Фотолюмінесценція

ВСТУП

Актуальність дослідження. Композити на основі карбоданцюгових полімерів полівінілхлориду та поліетерів поліетиленгліколю широко застосовуються в різних наукоємних галузях, господарстві, медицині та фармакології. Для покращення структурних, електропровідних, механічних, оптичних та інших властивостей застосовується структурна функціоналізація, механізми якої на сьогоднішній день є недостатньо дослідженими. Покращення фізико-механічних властивостей полімерів реалізується за рахунок створення композитів з вуглецевими нанотрубками та барвниками. Вказані модифікатори та вуглецеві нанотрубки, в тому числі багатостінні при взаємодії з полімерною матрицею можуть значним чином впливати на електропровідні, оптичні, механічні та інші властивості. Покращення вказаних характеристик може бути реалізовано при модифікації полімерної матриці, наприклад, внаслідок створення в матриці полієнових структур.

Особливе місце серед полімерних матриць займають поліаміди, зокрема поліамід-6 (ПА-6). Наявність пептидного зв'язку в ПА-6 сприяє модифікації його властивостей внаслідок створення на його основі нанокомпозитів з різноманітними наночастинками, так само з вуглецевими нанотрубками і барвниками. У випадку функціоналізації полімерної матриці та їх взаємодії з макромолекулами ПА-6, відбувається більш ефективне формування провідного кластера і, як наслідок, посилення перколяційної електропровідності.

Разом з тим, при вивченні електропровідності важливе значення має провідність в місці контакту частинок наповнювача. Контактний опір включає не лише омічну складову, а також виконання умов для тунелювання носіїв заряду. Можна очікувати, що структурна функціоналізація полімерів молекулярними системами, в яких присутні делокалізовані π -електрони також буде сприяти покращенню тунельної провідності. Окрім того структурна функціоналізація поліаміду сприятиме ефективній модифікації структурних, механічних та оптичних властивостей полімерних композитів.

Одержання структурно функціоналізованих полімерних нанокомпозитів та встановлення механізмів покращення їх фізико-механічних властивостей є важливою та актуальною задачею.

Для вирішення вказаної задачі в роботі досліджувалися полімери полівінілхлориду (ПВХ), поліетиленгліколю (ПЕГ), поліаміду 6 структурно функціоналізовані багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ) і барвником метиленовим синім (МС).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в рамках держбюджетних тем 19БФ051-03 «Встановлення механізмів підвищення контактної електропровідності в радіаційно функціоналізованих полімерних композитах із π -спряженими модифікаторами» та 22БФ051-03 «Радіаційна функціоналізація електропровідності і кон'югації в полімерних системах з наноприсадками», НДЛ Електронно-оптичних процесів.

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є вивчення структури, електропровідності та оптичних властивостей нанокомпозитів поліетиленгліколю, полівінілхлориду, поліаміду-6 і їх композитів з метиленовим синім та багатостінними вуглецевими нанотрубками для встановлення механізмів модифікації вказаних властивостей.

Для досягнення поставленої мети було виконано *наступні завдання*:

- виготовлення плівок чистого поліетиленгліколю і його комополімерів з багатостінними вуглецевими нанотрубками з вмістом 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 об. част. багатостінних вуглецевих нанотрубок методом «Doctor blade coating»;
- виготовлення зразків чистого полівінілхлориду і його комополімерів з багатостінними вуглецевими нанотрубками з вмістом 0,0001; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,001 об. част. багатостінних вуглецевих нанотрубок методом гарячого пресування;
- проведення квантово-хімічного моделювання фрагментів барвника метиленовий синій, багатостінні вуглецеві нанотрубки, поліамід-6 та систем поліамід-6-метиленовий синій, поліамід-6- багатостінні вуглецеві нанотрубки;

- виготовлення зразків чистого поліаміду-6 і його композитів з барвником метиленовим синім з вмістом 0,001, 0,002, 0,007, 0,01, 0,015, 0,017 об. част. метиленового синього методом гарячого пресування;

- визначення структури, ступеня кристалічності систем поліамід-6-метиленовий синій, поліамід-6- багатостінні вуглецеві нанотрубки;

- дослідження динамічних механічних властивостей поліамід-6-метиленовий синій, поліамід-6- багатостінні вуглецеві нанотрубки;

- вивчення оптичних властивостей комбінаційного розсіяння світла та фотолюмінесценції поліамід-6-метиленовий синій, поліамід-6- багатостінні вуглецеві нанотрубки;

- встановлення механізмів впливу вуглецевих нанотрубок та модифікатора метиленового синього на модифікацію фізико-механічних властивостей полімерних систем поліетиленгліколю, полівінілхлориду, поліаміду-6 і їх композитів.

Об'єктом досліджень є механізми впливу наповнювачів багатостінних вуглецевих нанотрубок і метиленового синього і на структуру та фізико-механічні характеристики полімерів поліетиленгліколю, полівінілхлориду, поліаміду-6 та їх нанокомпозитів.

Предметом досліджень є моделювання, структура, механічні властивості, електропровідність, внутрішньо-, міжмолекулярна будова і електронна структура полімерів поліетиленгліколю, полівінілхлориду з вуглецевими нанотрубками та систем поліамід-6-метиленовий синій, поліамід-6- багатостінні вуглецеві нанотрубки.

Методи дослідження: квантово-хімічне моделювання, комбінаційне розсіяння світла, фотолюмінесценція, рентгенівська дифракція, електропровідність, визначення механічних модулів зсуву, пружності, коефіцієнта Пуассона, температури Дебая.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше показано що допування поліаміду-6 спряженою молекулярною системою метиленового синього призводить до помітного зростання електропровідності, що зумовлено стрибковим механізмом поляронів/ біполяронів;

- вперше встановлено, що в поліаміді 6 добування метиленовим синім супроводжується зростанням ступеня кристалічності в інтервалі концентрації які досліджувалися що пов'язано з формуванням центрів зародкоутворення за участю барвника;

- вперше показано, що із зміною концентрації допанта металевого синього відбувається перебудова спектрів флуоресценції, що зумовлено дефектоутворенням внаслідок міжмолекулярної взаємодії молекул барвника з амідними групами поліаміду-6;

- вперше показано, що через високі теплові властивості поліаміду -6 досягнути сегрегованої структури в системі поліамід-6-вуглецеві нанотрубки складно, що впливає на підвищення порогу перкаляції до $\phi_c=0,0141$ об.част.;

- вперше встановлено, що зі зміною концентрації вуглецевих нанотрубок ступінь кристалічності зростає, динамічні механічні модулі ($\nu \sim 1$ МГц) поведуть себе немонотонно, що підтверджує складний характер взаємодії макромолекул з нанотрубками в склоподібному стані, а також підтверджується поведінкою спектрів КРС.

Практичне значення одержаних результатів. Композити поліетиленгліколю та полівінілхлориду широко використовуються в медицині та інших промислових галузях, а створення новітніх полімерних композитів поліаміду з покращеними фізико-механічними, оптичними та особливо, електропровідними характеристиками, дозволяє їх широко використовувати для створення антирадарних покриттів в широкому діапазоні частот електромагнітного випромінювання. Такі покриття можуть використовуватись для різноманітних засобів військового призначення та широкого набору приладів користування, що важливо для вирішення багатьох проблем в сфері національної безпеки, оборони України і соціально-економічного життя. Крім того, покращення механічних та термостійких властивостей полімерних композитів на основі поліаміду є визначальними для їх застосування в автомобільній та текстильній галузях.

Особистий внесок здобувача. Автор приймав участь в усіх етапах наукових досліджень: постановка мети та завдання досліджень, аналіз літературних даних, виконання всього спектру експериментальних робіт, інтерпретації та узагальненні основних положень дослідження, підготовці статей та тез доповідей до публікації. Експериментальну частину досліджень виконано.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи було представлено на наступних конференціях: International research and practice conference “nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021, 2022, 2023) (Львів, 2021, 2022, 2023); “Nanostructures and nanomaterials in medicine: challenges, tasks and perspectives” (Київ, 2021); Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, physics and technology of surface” (Київ, 2022); “International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20) ”, Portugal, Porto (2023); Міжнародна науково-практична онлайн-конференція “Прискорення змін для подолання водної кризи в Україні” (Київ, 2023); XXIV International conference for students, PhD students and young scientists “Modern chemistry problems”, (Kyiv, 2023).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 16 наукових праць, з них 5 статей, в тому числі 3 статті у наукометричній базі Scopus (Q1-Q4), 2 роботи категорії Б, 2 розділи монографій у наукометричній базі Scopus і 9 тез доповідей конференцій, в тому числі в базі даних WoS.

Дисертація складається із вступу, **п'яти розділів**, висновків, списку використаних джерел; викладена на 153 сторінках містить 79 рисунків, 7 таблиць, список використаних джерел складає 153 найменування.

РОЗДІЛ І

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

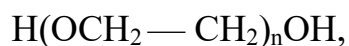
1.1 Структура та електропровідні властивості поліетиленгліколю

Полімери – це високомолекулярні органічні сполуки, які утворюються в результаті з'єднання численних мономерних ланок за допомогою ковалентних зв'язків. Структура і властивості конкретного полімеру залежать від виду використаних мономерів та способу їх поєднання.

На основі природи мономерних ланок і способу їх полімеризації полімери можна класифікувати на різні типи. Наприклад, еластомери – гумоподібні полімери, які можуть деформуватися під дією сили та повертатися до своєї початкової форми після її припинення; термопластики – полімери, які плавляться при підвищенні температури; термореактивні – полімери, які стають необоротно твердими після полімеризації.

Кожен тип полімеру знаходить своє застосування в різних галузях промисловості завдяки своїм унікальним властивостям. Так, полімери використовують у виробництві пакувань, будівельних матеріалів, текстилю, медичного обладнання та багатьох інших виробів. Дослідження та розробка нових полімерних матеріалів з різними функціональними властивостями є актуальним напрямком в сучасній науці та техніці [1-3].

Поліетиленгліколь- є розчинним, біосумісним, нетоксичним полімером, що широко використовується в різних галузях господарства, біології, та медицині. В залежності від молекулярної ваги полі етиленгліколь може перебувати в рідкому або твердому станах [4-7]. Загальна назва поліконденсованих полімерів етиленгліколю або полімеризованих полімерів окису етилену і води, представлених емпіричною формулою $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_m\text{CH}_2\text{OH}$, де m — середнє число оксіетиленових груп. Відповідно загальна формула ПЕГ:



де n — кількість $m + 1$ і визначає ступінь полімеризації, яка більше або дорівнює 4, напр., n ПЕГ 200=4,2. Зустрічається інша емпірична формула ПЕГ: $(C_2H_4O)_{n+1}H_2O$.

Поліетиленгліколь має частково кристалічну структуру, рис.1.1. Інтенсивний максимум біля $2\theta=20^\circ$ з орторомбічною елементарною коміркою, характерний для ПЕГ і незначне аморфне гало біля $2\theta=40^\circ$ [8-10]

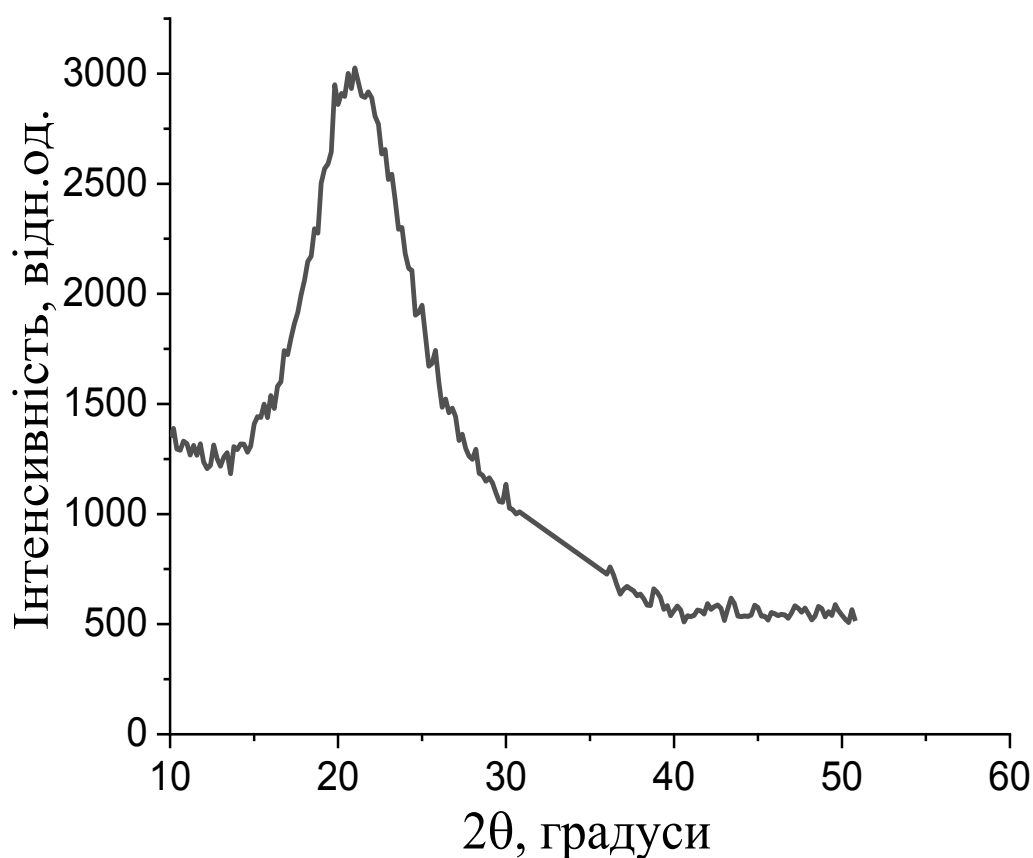


Рис.1.1. Рентгенівська дифрактограма чистого ПЕГ-400 [19].

Додавання до поліетиленгліколю різноманітних наповнювачів, зокрема вуглецевих нанотрубок суттєво впливає на його властивості, зокрема електропровідність [10-17].

Перколяція у зразках ПЕГ-НТ спостерігається вже при концентраціях НТ 0,4 - 0,6%. Використовуючи перколяційну теорію, автори розраховали параметри порогу перколяції і критичного індексу t , використавши метод найменших квадратів.

Значення критичного індексу t виявилися меншими ніж теоретичне значення $t \approx 2$. Це пояснюється процесами агрегації НТ після виготовлення композиту. Як видно з рис. 1.19, НТ перебувають у агломерованому стані [11]. Рис. 1.2.

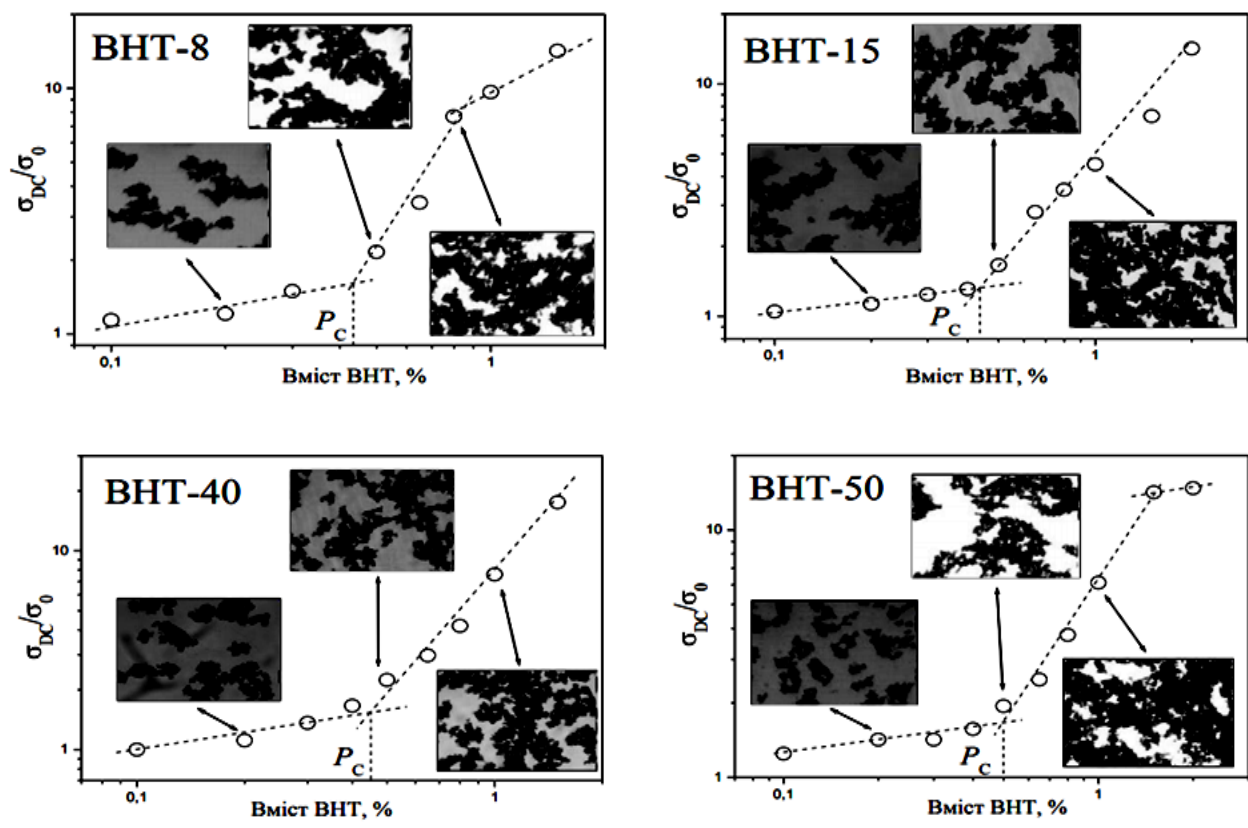


Рис. 1.2. Концентраційні залежності електропровідності ПЕГ-НТ з різним діаметром НТ. На вкладках наведені мікрофотографії композитів [11].

Концентраційні залежності електропровідності ПЕГ-НТ з різним діаметром НТ. На вкладках наведені мікрофотографії композитів [11]. На перколяційні параметри також впливає метод приготування композиту. Так у роботі [19] автори дослідили залежність порогу перколяції від часу УЗ диспергування. Так при 0,5 хв було отримано найменший поріг перколяції 0,3% збільшення часу призводить до зміщення порогу перколяції до більших високих концентрацій рис. 1.3. Автори пояснюють це особливістю структурування наповнювача в матриці. Збільшення часу диспергування призводить до руйнування НТ і агрегатів. При механічному перемішуванні, наповнювач знаходиться у вигляді великих агрегатів, і зменшення порогу перколяції відбувається через те, що кількість контактів між нанотрубками

мала. Наповнювач у такому випадку не розбивається і тому фаза, де НТ знаходяться окремо, відсутня майже повністю. І саме це призводить до зменшення провідності в до перколяційні області.

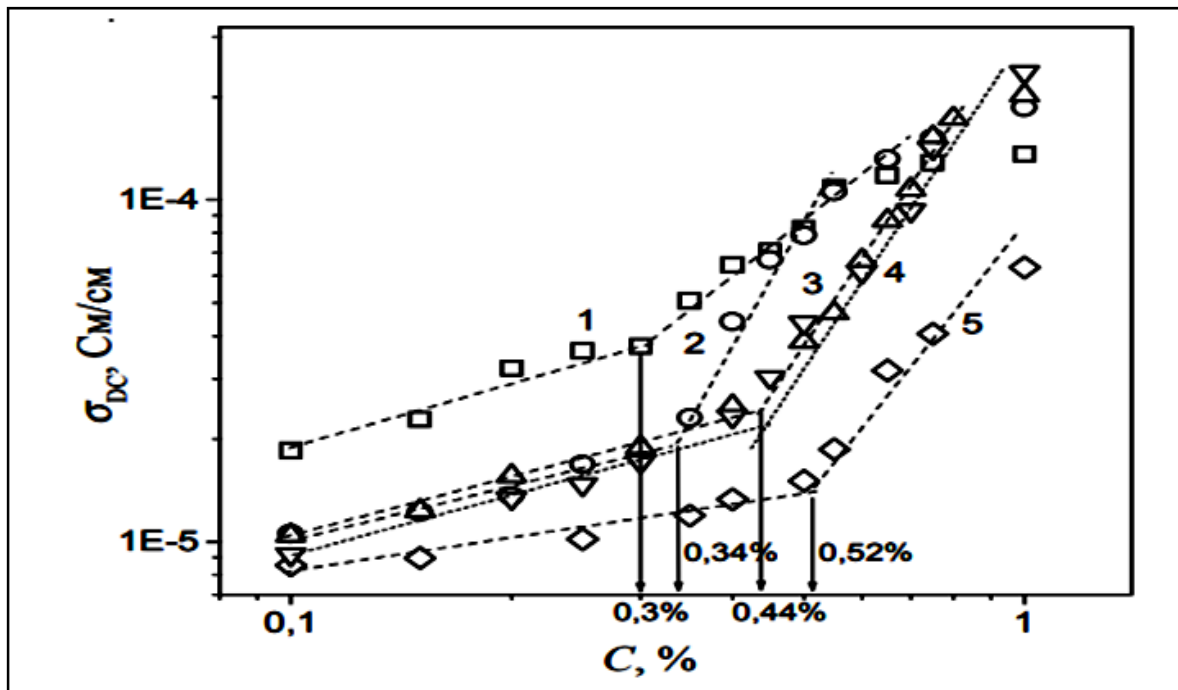


Рис. 1.3. Концентраційна залежність провідності композиту ПЕГ-НТ: (1) – УЗ 0,5хв.; (2) – УЗ 2,5хв.; (3) – УЗ 5хв.; (4) – УЗ 10хв.; (5) – механічне перемішування [19].

1.2 Структура та електропровідність полівінілхлориду

Полівінілхлорид (ПВХ) або поліхлорвініл, поліхлорвінілова смола — безбарвна, прозора пластмаса, термопластичний полімер, продукт полімеризації хлорвінілу $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, рис.1.4. Щоб одержати з поліхлорвінілу м'який матеріал, його змішують з пластифікатором. Поліхлорвініл досить стійкий проти дії кислот і лугів. Він має високі діелектричні властивості, негорючий, легко фарбується. Поліхлорвініл порівняно легко розкладається при нагріванні, виділяючи хлористий водень. Істотним недоліком ПВХ є низька теплостійкість (не вище 70°C). При низьких температурах пластифікат втрачає

міцність, а при високих різко погіршує свої діелектричні властивості. Хлоруванням полівінілхлориду одержують перхлорвінілову смолу, з якої виготовляють хімічно стійке волокно хлорин [20].

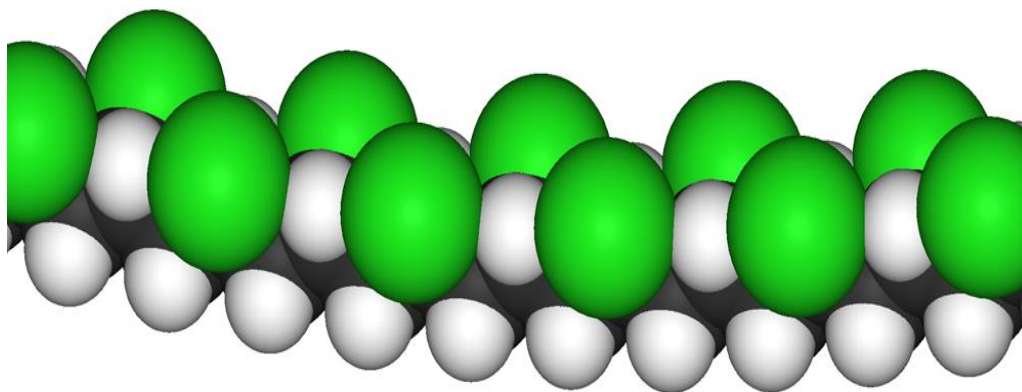


Рис.1.4. Вигляд молекули ПВХ [20].

ПВХ – аморфний полімер, що має незначну частину кристалічної фази. Має орторомбічну структуру з параметрами ґратки: $a = 1,06$ нм, $b = 0,54$ нм, $c = 0,51$ нм. Також має дві модифікації – синдіотактичну і ізотактичну.

Ступінь полімеризації 100-2500. Елементарні ланки у ланцюгах полімеру зазвичай розташовані в положенні 1,2. Ступінь впорядкованості макромолекул залежить від температури полімеризації і від молекулярно маси. Максимальна впорядкованість відбувається тільки при температурах вище 55°C або при відпалі за температур $70-80^{\circ}\text{C}$. При певній кристалічності ПВХ варто враховувати масовий коефіцієнт поглинання μ , через присутність атомів Cl , які є важкими в порівнянні з іншими. Так при довжині хвилі $0,054$ нм $\mu=3,54$, при $0,071$ нм - $\mu=6,9$, при $0,25$ нм - $\mu=2,65$. Конформація ланцюга у ПВХ має форму плоского зигзагу [21]. Полівінілхлорид існує тільки у безструктурній формі і виявляє низьку здатність до кристалізації. При великому навантаженні у синдіотактичному полівінілхлориді може утворюватися кристалічна структура з ромбічною ґраткою, що має розміри $1,06$ нм, $0,54$ нм, $0,50$ нм = $a = b = c$.

При додаванні БВНТ до ПВХ провідність останнього збільшується. БВНТ показує ріст провідності при дуже малих концентраціях в полімері. У той же час, композити ПВХ-БВНТ мають недостатньо високі екрануючі властивості в порівнянні з іншими модифікаторами. Це пов'язують з технологічними труднощами досягнення повної деагломерації і рівномірного розподілу наноматеріалу в полімерній матриці [22].

При збільшенні концентрації наповнювача, характер залежності електропровідності від температури змінюється. Так, для чистого ПВХ і композиту ПВХ+0,04% БВНТ провідність зростає з підвищенням температури, при тому, що ця концентрація лежить нижче порогу перколяції. Припускається, що існує йонний характер провідності в цих системах, оскільки зростання провідності з температурою є ознакою йонної провідності і відбувається внаслідок підвищення рухливості йонів. Перехід від склоподібного у високоеластичний стан призводить до більш сильної залежності провідності від температури, що пояснюється полегшенням руху йонів у стані полімеру з підвищеною молекулярною рухливістю σ , (См/см) [24].

При незначному перевищенні порогу перколяції відбувається різка зміна характеру провідності, так при 0,054% НТ величина провідності різко зростає і спостерігається дуже слабка залежність площі зразку від температури. Це свідчить про перехід до електронної провідності за фазою наповнювача. На рис. 1.5 зображено перколяційну криву для композита ПВХ+БНТ.

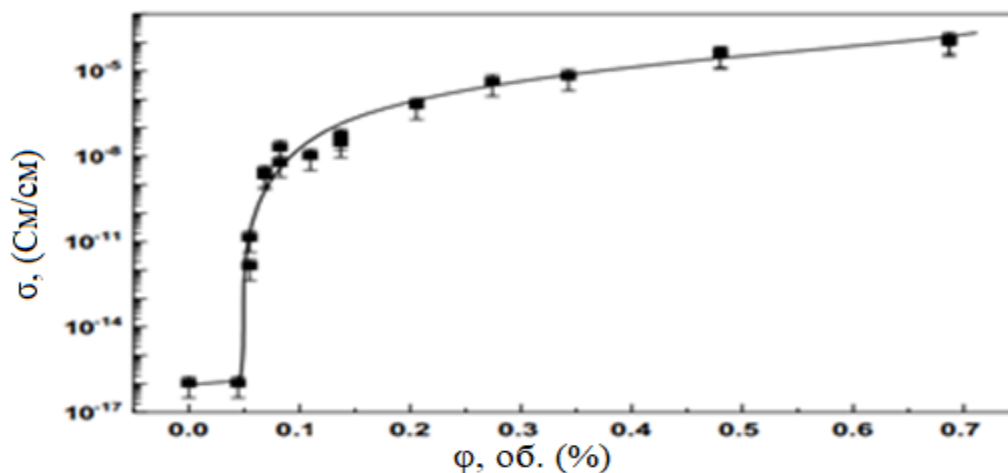


Рис. 1.5. Залежність провідності σ від концентрації ϕ НТ для композиту ПВХ-НТ [24].

Поріг перколяції має низьке значення для такого композиту, і становить $\phi_c = 0,00047$ (0,05 об.%). Це пояснюється високою анізотропією НТ і співвідношенням довжини до діаметру НТ $l/d \approx 1000$. Чим більше значення цього співвідношення тим нижче поріг перколяції. Параметр $t = 3,3$, що більше ніж теоретичне значення $t = 2$ [25]. Основний механізм передачі заряду в композитах полімер-нанотрубки, це тунелювання електрону, що ґрунтується на переході електрона з близько розташованих нанотрубок. Це не включає в процес нанотрубки, що дотикаються. Електрони можуть переходити завдяки тунельним зонам, що виникають коли відстань між нанотрубками достатньо мала. Тунельний ефект в першу чергу залежить від відстані між сусідніми НТ [26-29].

1.3 Оптичні властивості поліетиленгліколю та ПВХ

Частоти коливань атомів у молекулах знаходяться в області електромагнітного спектру від 5000 до 200 см^{-1} (від 2 до 50 $\mu\text{м}$). Визначити в даному діапазоні частоти коливань можна, застосовуючи методи інфрачервоного (ІЧ) поглинання, або комбінаційного розсіяння світла (КРС). Варто звернути увагу, що в ІЧ-спектрах проявляються (ϵ активними) лише такі коливання, за яких відбувається зміна дипольного моменту молекули. В спектрах КРС активними ϵ коливання, за яких відбувається зміна поляризації молекули.

КРС спектр чистих БВНТ і ПЕГ мають свої характерні піки. Так для БВНТ це наявність ліній $D = 1350 \text{ см}^{-1}$, $G = 1580 \text{ см}^{-1}$ і $G' = 2700 \text{ см}^{-1}$. А для ПЕГ це пік на 1500 см^{-1} і набір багатьох піків в межах $2800\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$, що викликані вібрацією багатьох хімічних зв'язків [29]. На рис. 1.6 зображено спектри КРС для чистих БВНТ, чистого ПЕГ і композиту ПЕГ+БВНТ. Помітно, що зі спектрів можна чітко розрізнити де БВНТ, наявність 3х піків, а де ПЕГ, багато піків, що близько лежать.

Порівнюючи всі спектри, можна прийти до висновку, що додавання БВНТ до ПЕГ істотно не змінило спектр КРС, адже основні піки кожного матеріалу лежать на тих саме довжинах хвиль.

Це означає, що нанотрубки не внесли істотних змін у структуру полімеру, інакше це було б помітно на спектрі КРС [30-31].

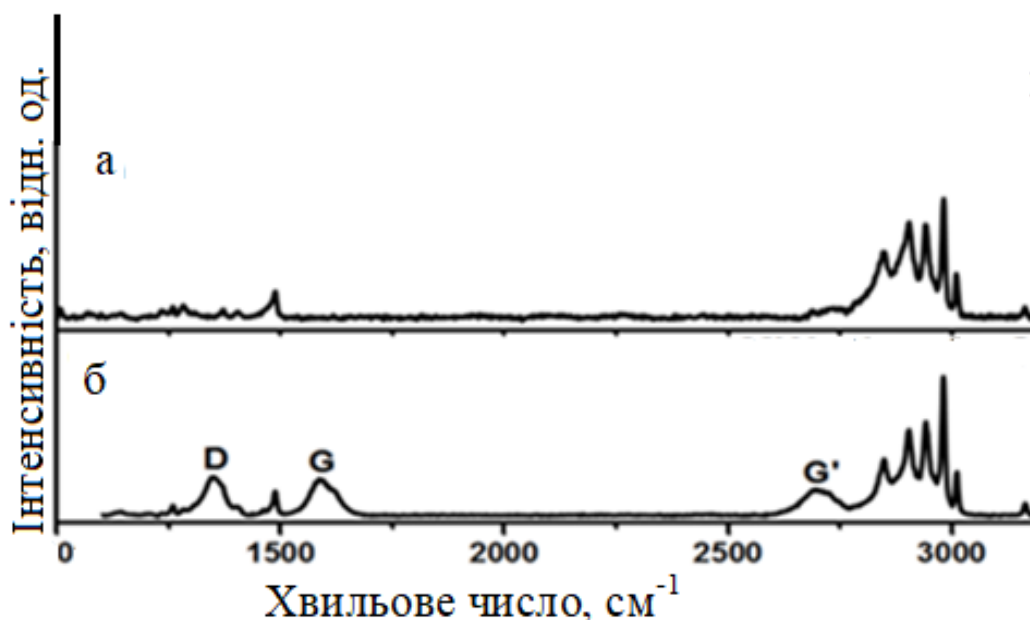
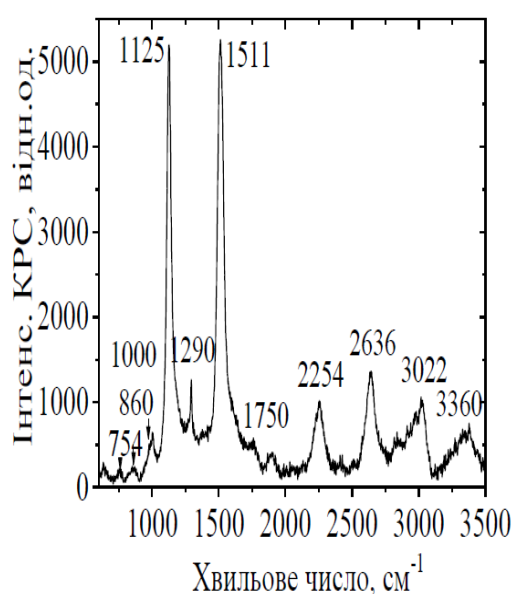
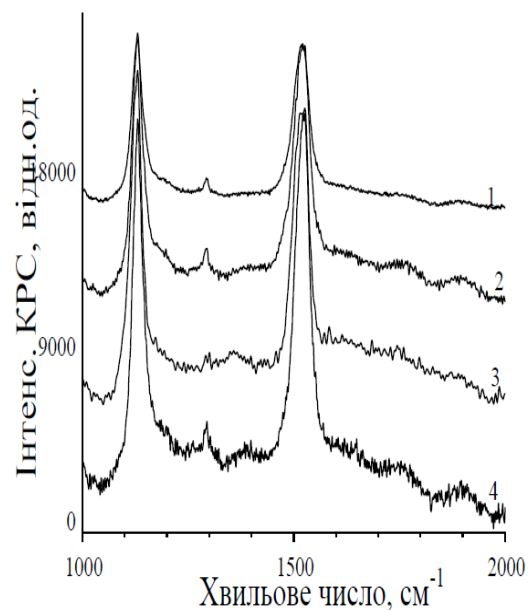


Рис. 1.6. КРС спектр: а – чистого ПЕГ; б – композиту ПЕГ+БВНТ [30].

Внаслідок дегідрохлоринації, в ПВХ наявні дефектні структури (полієни C=C) різних довжин [32, 33], рис.1.7.



а



б

Рис. 1.7. Спектр КРС чистого полівінілхлориду (а) та композитів полівінілхлориду-багатостінні вуглецеві нанотрубки з 0.2 (1); 0.5 (2); 1.0 (3) і 2.0 (4) ваг.% ($d=15$ мм, $\lambda=488$ нм, $T=300$ К) [34].

Найбільш інтенсивними є смуги, що відповідають коливанням між атомами вуглецю з частотою $\nu = 1125$ см^{-1} та коливанням між атомами вуглецю та атомами двійних зв'язків з частотою поблизу $\nu = 1511$ см^{-1} .

Також наявне розсіювання вищих гармонік для мод коливань ν_1 та ν_2 з 2254 ($2\nu_1$), 2636 ($\nu_1 + \nu_2$) та 3360 см^{-1} ($3\nu_1$). Для нанокомпозитів ПВХ-БВНТ видно коливні моди, властиві ненаповненому ПВХ. Високонтенсивними є відповідає ν_2 , ($\nu_1 + \nu_2$) та ($2\nu_2$), що належать дефектних спряжених полієнів. Окрім того, зі збільшенням вмісту трубок відбувається трансформація коливних мод $C = C-H$, $C-C$, $C = C$ та їх вищі гармоніки стають більш вираженими. Отже, БВНТ впливають на формування лінійних спряжених структур ПВХ, що супроводжується механіко-хімічною деструкцією макроланцюгів) [34].

1.4 Молекулярна та кристалічна структура поліамідів

Поліаміди представляють сімейство полімерів, до якого належать синтетичні матеріали (такі як нейлон або арамід). Вони формуються шляхом конденсаційної полімеризації амінів і карбонових кислот або їх похідних. Характерною особливістю молекулярної структури поліамідів є регулярна альтернація зв'язків амідів ($-CONH-$) у їхніх довгих ланцюгах. Багато поліамідів є частково кристалічними, що надає їм високу міцність, жорсткість і термічну стійкість, проте ступінь їх кристалічності може варіюватися в залежності від типу поліаміду і умов його синтезу. Щодо водопоглинання, поліаміди мають тенденцію поглинати вологу, що може змінювати деякі з їхніх механічних властивостей. З термічного погляду, поліаміди відрізняються високою температурою плавлення та відмінною термічною стабільністю порівняно з багатьма іншими полімерами. Вони також мають чудові механічні властивості, зокрема високу міцність на розтяг і стійкість до ударів.

Хімічно, поліаміди стійкі до більшості розчинників, хоча і можуть деградувати внаслідок взаємодії з кислотами. Додатково, за допомогою модифікацій, деякі поліаміди можуть набувати електропровідних або антистатичних властивостей. Нарешті, поліаміди можуть ефективно комбінуватися з іншими полімерами для створення композитних матеріалів, що поєднують переваги обох компонентів.

Поліамід 6 (ПА-6) – це один з перших поліамідів, який був створений, і він, поряд із поліамідом 6,6, є основним у своєму сегменті з комерційної точки зору. ПА-6 представляє собою лінійний синтетичний поліамід, у його хімічній структурі повторювана одиниця містить шість вуглецевих атомів: один у амідній групі ($-\text{CONH}-$), а п'ять у фрагменті $-(\text{CH}_2)_5-$, який об'єднує амідні групи [36]. ПА6 має кристалічний поліморфізм та дві кристалічні фази: α та γ . Рис. 1.8 демонструє схематичні кристалічні структури для кристалів α (а) та γ (б) ПА 6 [36-37].

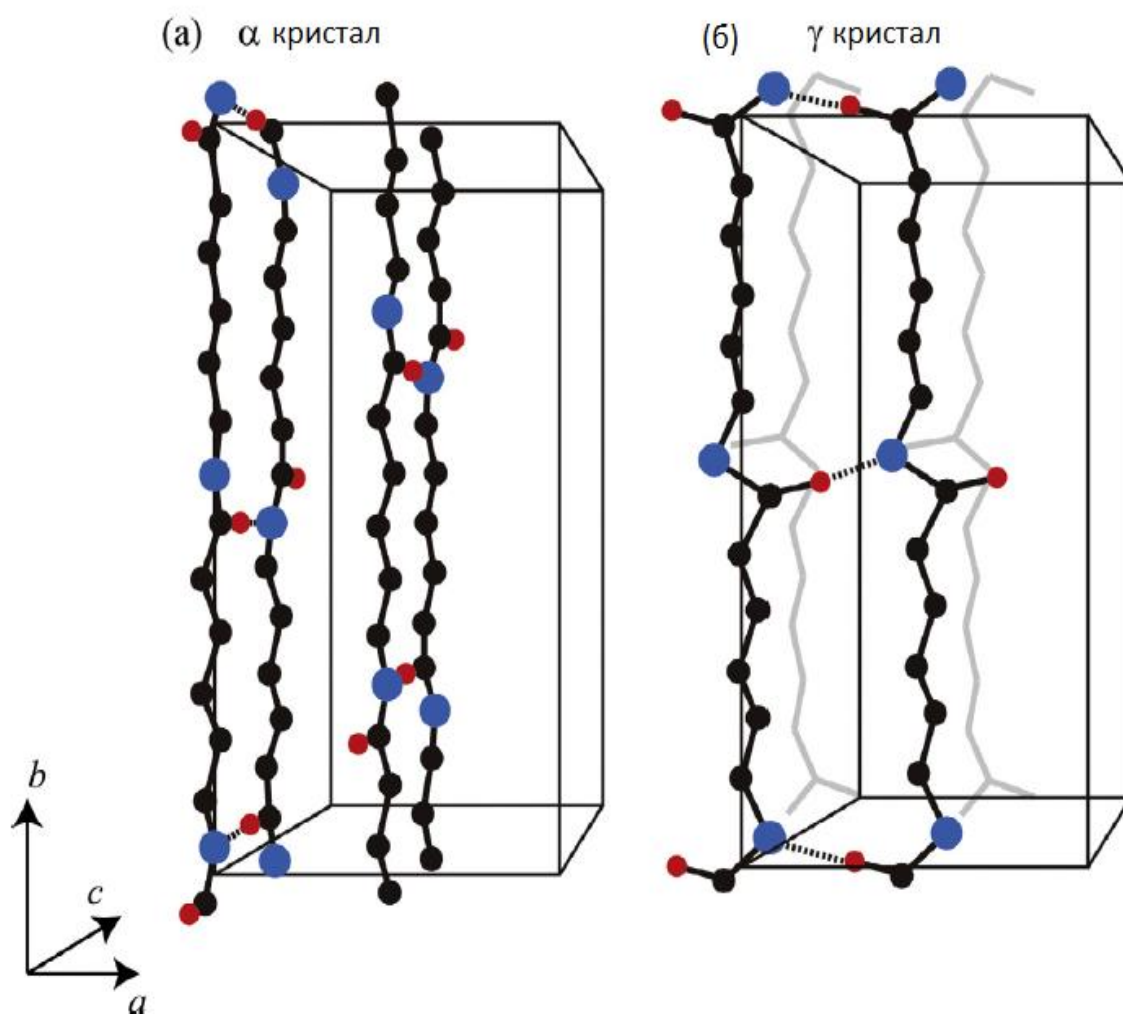


Рис. 1.8. Схематичне зображення кристалічних структур для кристалів (а) α і (б) γ [37].

ПА 6 володіє розмаїттям характеристик, від еластичності до високої міцності та в'язкості. Основні риси, такі як хімічна стійкість, міцність, термічна усталеність, привабливий зовнішній вигляд та простота в обробці, визначають його широку придатність у різних галузях. На рис. 1.9 показано структурну формулу ПА-6.

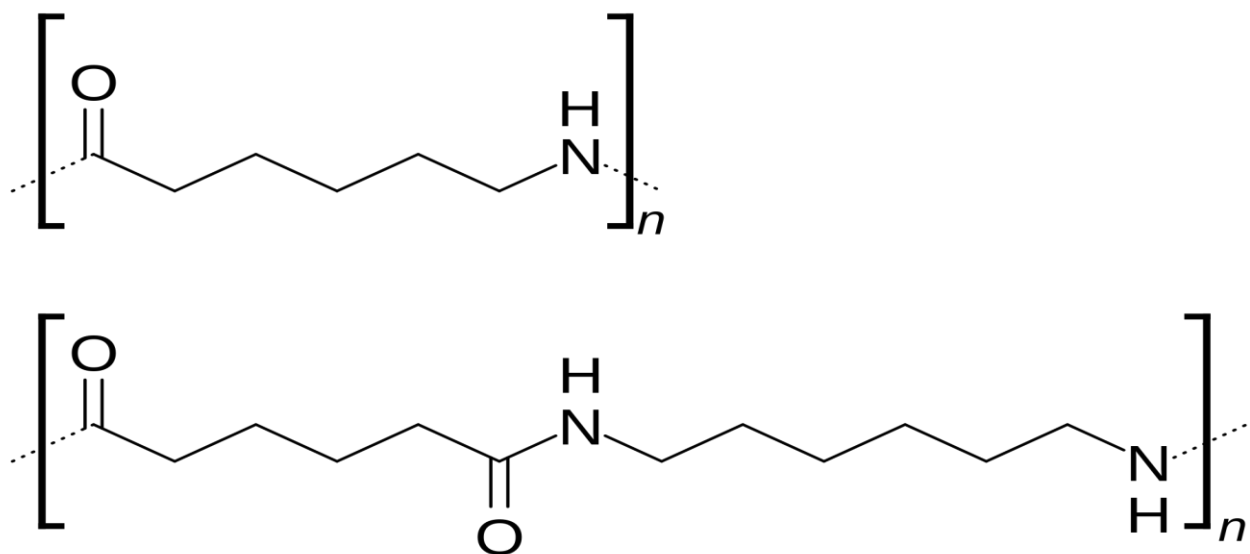


Рис.1.9. Структурна формула поліаміду [35]

Процес виробництва ПА-6 на промисловому рівні базується на полімеризації ϵ -капролактаму за методом розкриття кільця. Ініціація може відбуватися за допомогою води чи потужної основи. Полімеризація, яка починається від води, називається гідролітичною, в той час як ініціювання потужною основою веде до аніонної полімеризації в безводних умовах. Є різноманітні методики синтезу поліамідів, включаючи об'ємне поліамідування (поліконденсація), аніонну полімеризацію та поліамідування в розчинниках. Головний метод полімеризації ПА-6 полягає в гідролітичній полімеризації ϵ -капролактаму при температурі 250-270°C. Цей процес включає три рівноважних реакції: на початку відбувається гідроліз ϵ -капролактаму, перетворюючи його на ϵ -амінокапронову кислоту. За допомогою полімеризації з розкриттям кільця, ϵ -капролактаму додається до кінцевої групи аміну ростучого ланцюга (який може також бути ϵ -амінокапроною кислотою). Заключна реакція поліконденсації між аміновими та карбоновими кінцевими групами створює

високомолекулярний продукт, при цьому відділяється вода. Розкриття кільця та поліконденсація проходять одночасно впродовж більшої частини процедури.

Кристалізація поліаміду 6 є важливим явищем, яке може впливати на його структурні та механічні властивості. Останні спостереження, отримані з допомогою рентгенівської дифрактометрії, привертають увагу до специфічних структурних змін у поліаміді 6 після подвійного затвердіння (Рис. 1.10).

При проведенні ізотермічної кристалізації поліаміду 6 після його плавлення та подальшого затвердіння при 0 °С, на рентгенівських дифрактограмах з'являються три виразні піки на кутах 2θ , рівних 9,4°, 18,9° та 28,5°. Ці піки вказують на створення нової довгодіапазонної упорядкованої структури. Ця унікальна упорядкована структура з'являється під впливом таких параметрів, як швидкість охолодження під час первинного та вторинного затвердіння, температура і час ізотермічної кристалізації. Ці знахідки відкривають новий шлях для розуміння процесів кристалізації у поліаміді 6 та можуть вказувати на нові можливості для керування його властивостями шляхом зміни умов процесу [38].

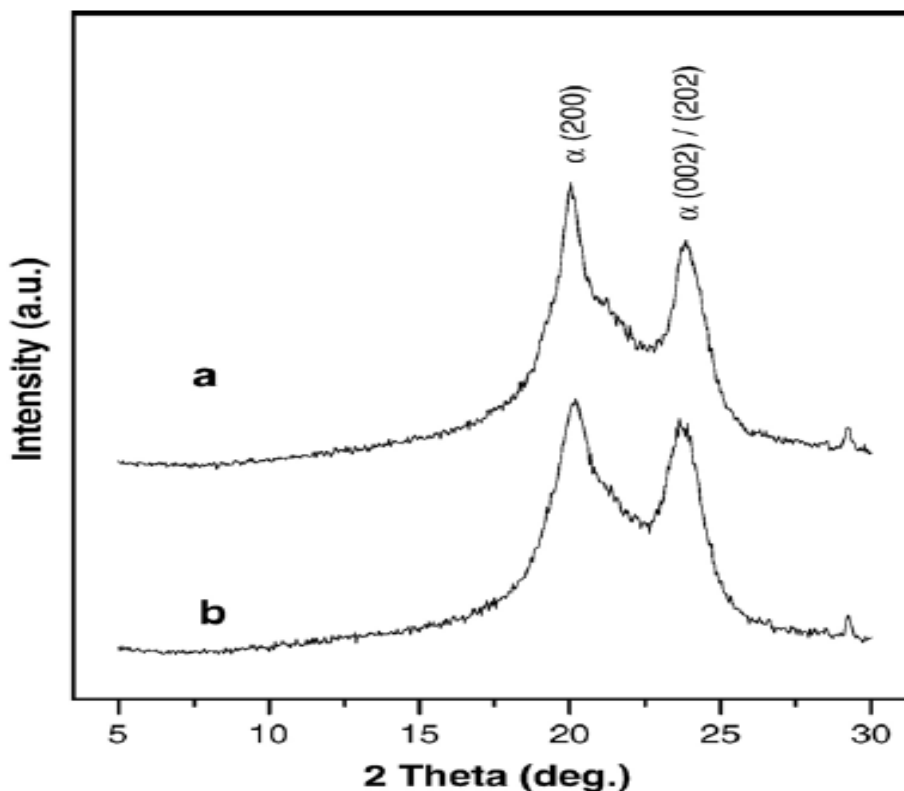


Рис. 1.10. Дифрактограми рентгенівських променів плівок поліаміду 6: (а) розплавлена плівка поліаміду 6 натурально охолоджується пресом до 180 °С для

ізотермічної кристалізації протягом 30 хвилин, а потім швидко охолоджується у льодяній воді; (b) плівка швидко охолоджується з розплавленого стану до 180 °С для ізотермічної кристалізації протягом 30 хвилин, а потім охолоджується до кімнатної температури на повітрі [39].

1.5 Динамічні механічні властивості ПА-6 та композитів

Динамічні механічні властивості поліаміду та його нанокompозитів стають ключовим об'єктом вивчення у сучасних наукових дослідженнях [39-47]. Поліамід (ПА), разом із його модифікаціями ПА-БВНТ та ПА-БВНТ-СООН, піддаються аналізу за допомогою одновісного подовження для вивчення впливу БВНТ на механічні властивості сформованих нанокompозитів, рис.1.11-1.13.

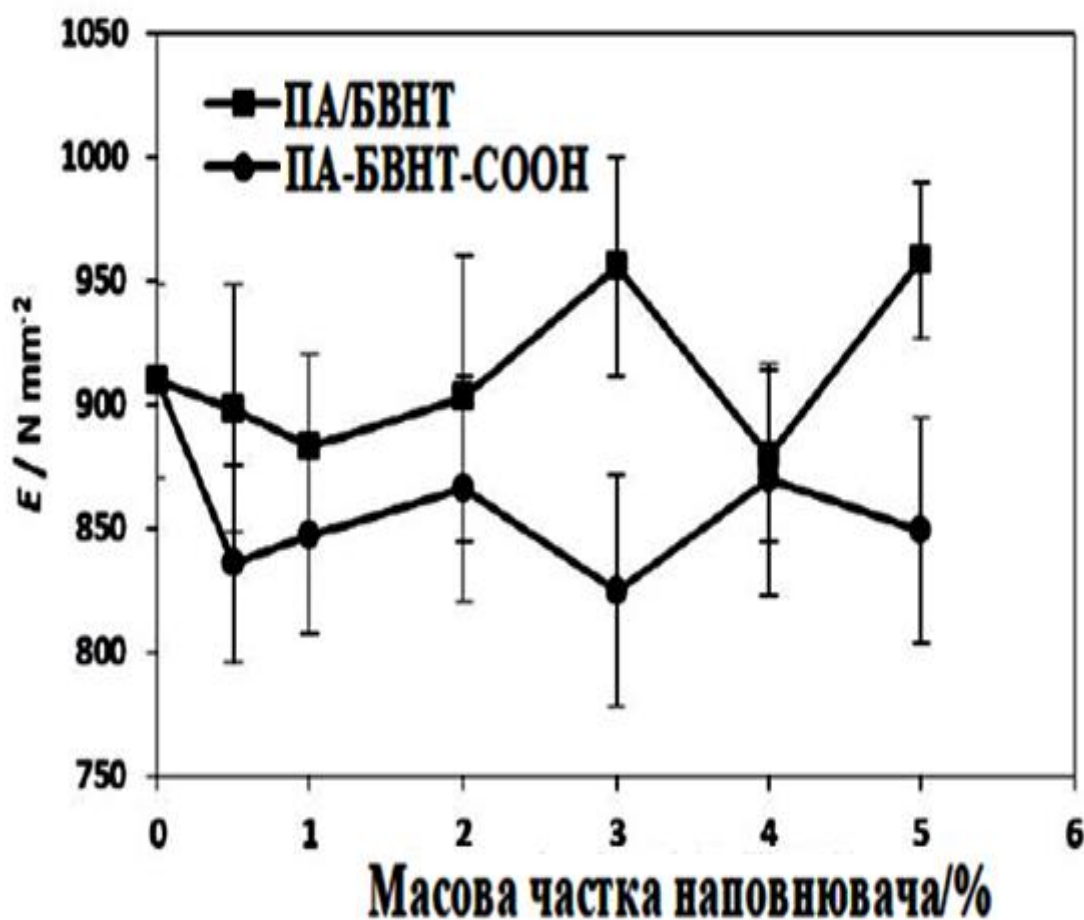


Рис.1.11. Вплив масової частки наповнювача на модуль пружності ПА-БВНТ, ПА-БВНТ-СООН [47].

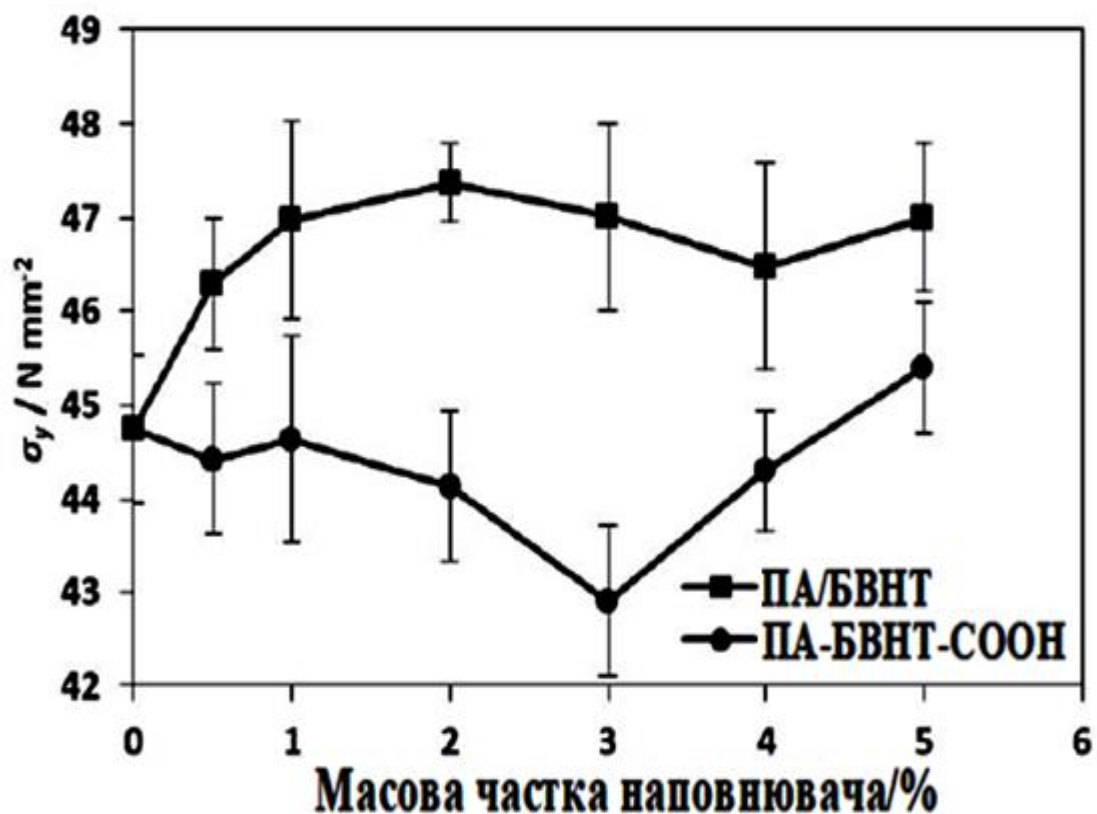


Рис.1.12. Вплив масової частки наповнювача на межу плинності ПА-БВНТ і ПА-БВНТ-СООН [47].

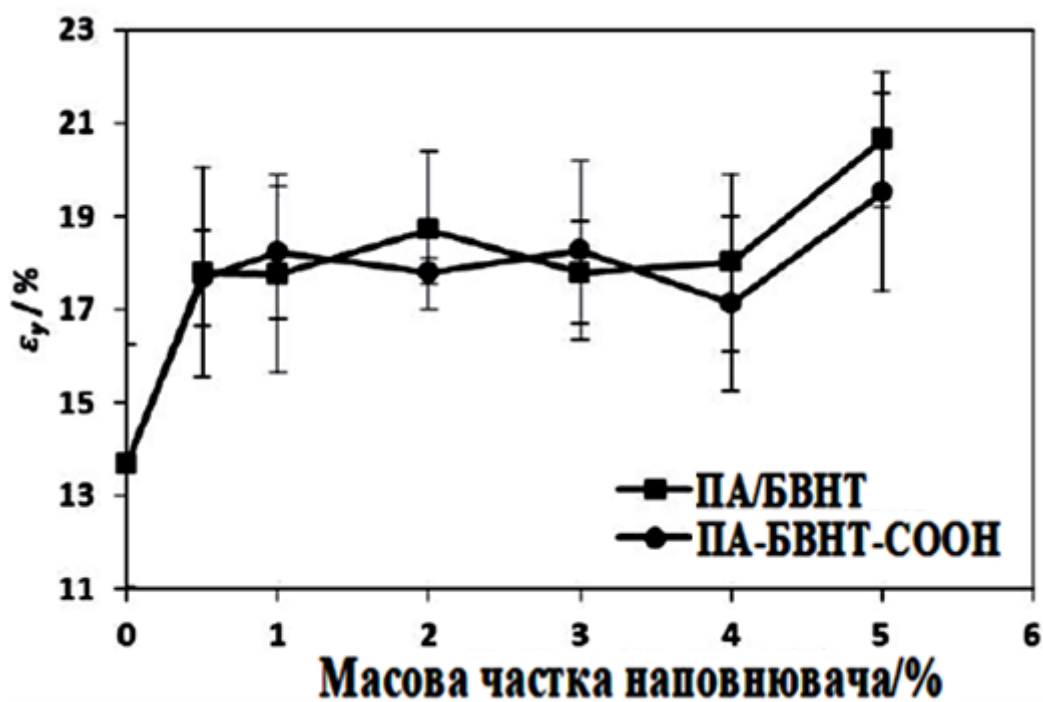


Рис. 1.13. Вплив масової частки наповнювача на деформацію нанокompозитів ПА-БВНТ і ПА-БВНТ-СООН [48].

Основою на аналізі дифрактограм, визначено основні характеристики таких властивостей, як модуль пружності (E), межа плинності (σ_y) та деформація при текучості (ϵ_y). Ці показники отримують на основі вивчення залежностей напруги (σ) від деформації (ϵ).

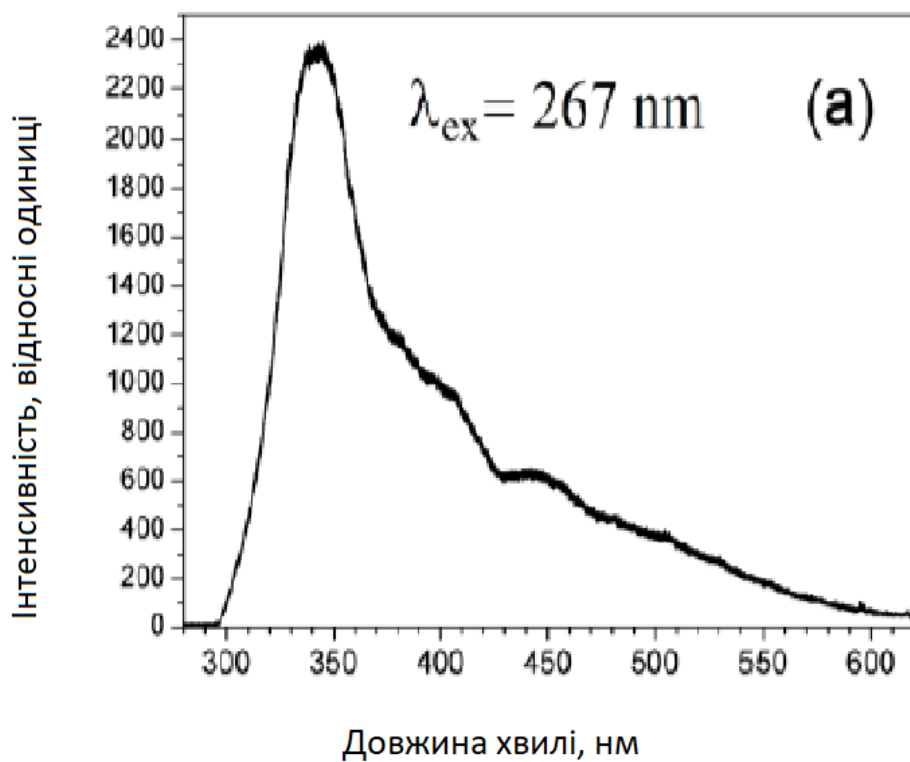
Додавання двох типів наповнювачів змінює модуль пружності. Специфічно, при введенні БВНТ нанокompозити демонструють підвищення модулю в порівнянні з композитами, змодифікованими БВНТ-СООН. Додаткові результати вказують на зміни в межах плинності та деформації при текучості після додавання обох типів наповнювачів.

Додавання БВНТ підвищує напругу порівняно з чистим ПА, в той час як БВНТ-СООН її зменшує. Що стосується деформації, вона підвищується при додаванні невеликих часток обох наповнювачів, але за певних умов знову збільшується.

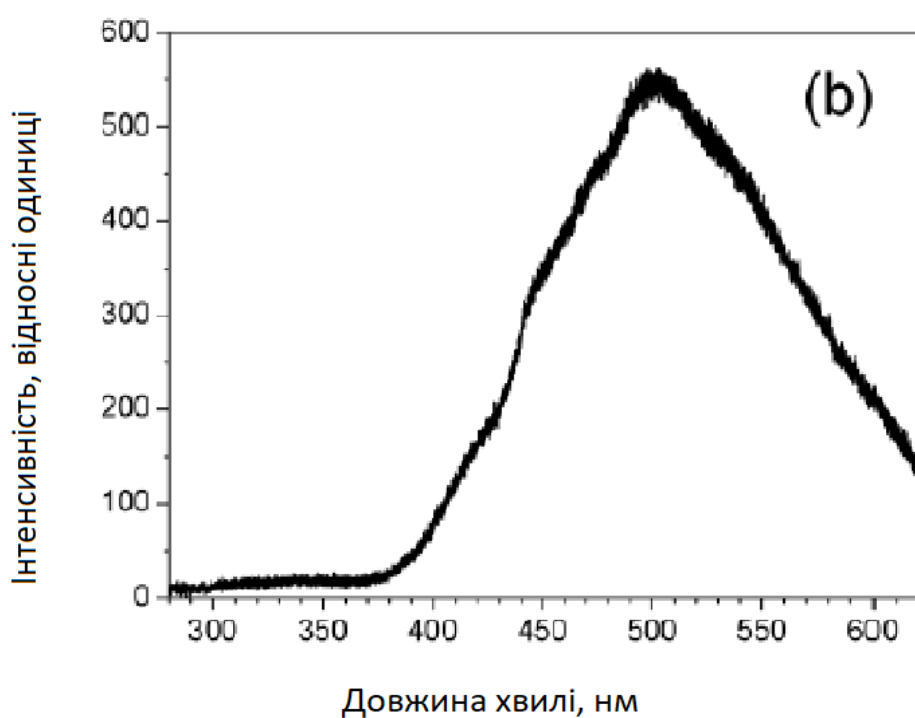
Особливою увагою є до наповнювача, а саме вплив на кристалічність матриці, яка, в свою чергу, впливає на механічні властивості. Так, обидва типи наповнювачів зменшують кристалічність, що веде до впливу на модуль пружності, межу текучості і деформаційність. Завдяки цьому нанокompозити стають більш міцними, ніж чиста матриця ПА.

1.6. Люмінесценція поліаміду та їх композитів

ПА-6 відрізняється ефектом люмінесценції. Різні морфологічні варіанти кристалічної структури цього полімеру (α та γ форми) мають неподібні люмінесцентні характеристики. На Рис. 1.14. зображено явище люмінесценції для цих двох форм. У ПА-6 присутні дві відмінні кристалічні модифікації: α та γ , вони характеризуються різними способами упаковки полімерних молекул. Спектральний діапазон ПА-6 охоплює від 300 нм до 800 нм. Спектральна крива α -форми, представлена на Рис. 1.14 (а) при кімнатній температурі, показує яскравий максимум у наближеному ультрафіолетовому діапазоні (приблизно 340 нм) [49,50].



a



б

Рис. 1.14. Порівняння спектрів люмінесценції зразків ПА-6 у кристалічній формій α (а) і γ (б) [49].

Поліамід-6 у взятому зразку представлений γ -формою кристалізації, його спектр відрізняється від інших, як це зображено на Рис. 1.14 (b). У цьому спектрі не спостерігається максимум у наближеному УФ-діапазоні; він знаходиться у видимому спектрі біля 500 нм. Збудження за допомогою фіолетового випромінювання (використовуючи діодний лазер з $\lambda_{\text{ex}} = 407$ нм) відображено на Рис. 1.15. Без залежності від кристалічної форми, на спектрі в області Стокса максимальне значення спостерігається при 480 нм. Додатково, при використанні збудження зеленим лазером (532 нм), видно світіння у діапазоні оранжево-червоних відтінків.

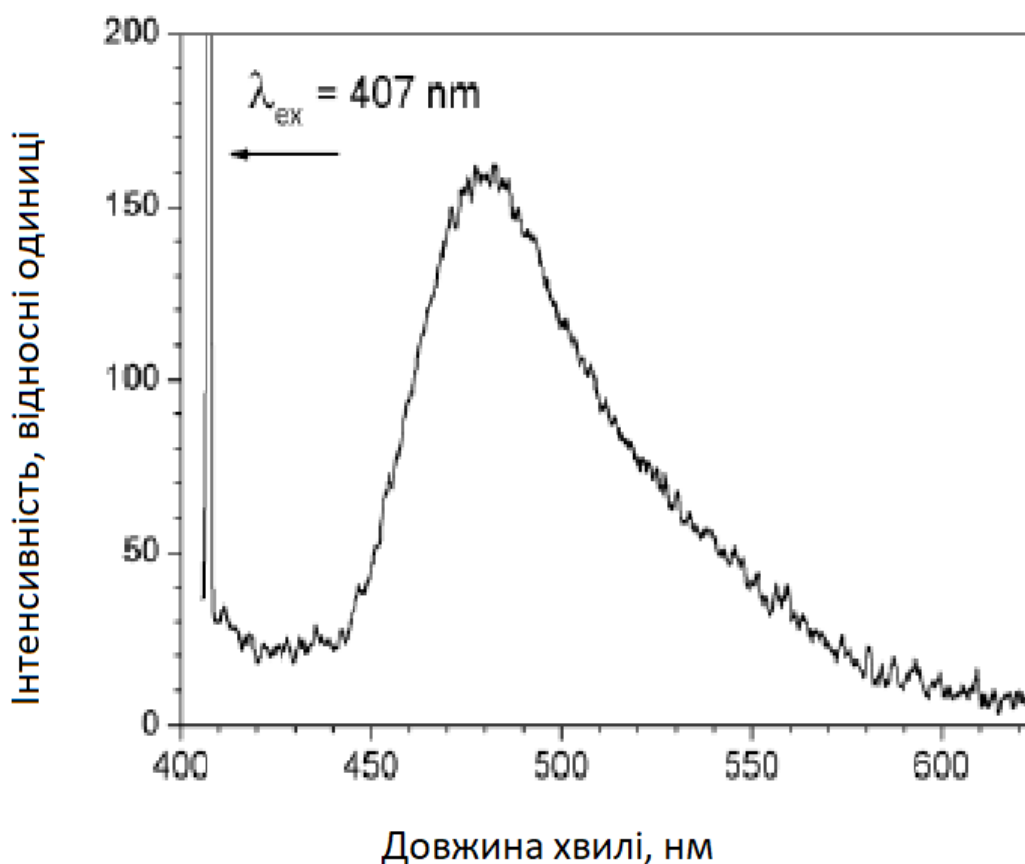


Рис. 1.15. Люмінесценція ПА-6 при збудженні діодним лазером на 407 нм [49]

Отже, джерело люмінесценції не пов'язане з конкретними збудженими молекулярними енергетичними рівнями, а є наслідком збуджень, розподілених по полімерній структурі і мають неперервний спектр.

1.7 Коливні властивості поліаміду та їх композитів

Для дослідження характеристик полімерів використовують раманівську спектроскопію як ключовий засіб визначення орієнтації полімерних ланцюжків. Вона має декілька вирішальних переваг перед такими методами як рентгенівська спектроскопія чи ІЧ-аналіз. До цих переваг належать: непотреба в складній підготовці зразків, швидкість отримання даних, зокрема за допомогою мультіканального детектора, та здатність фокусувати промінь на мікроскопічні частини зразка. Важливо, що раманівський аналіз виявляє не лише кристалічні структури, але й аморфні та перехідні області, що часто зустрічаються в полімерах. Більше того, ця техніка дозволяє отримувати глибокий аналіз структури матеріалу без необхідності змінювати його морфологію.

Процес раманівського розсіювання у полімері відбувається через взаємодію падаючого світла з коливаннями молекул. В контексті квантової теорії, комбіноване розсіяння світла виникає в результаті поглинання енергії падаючого фотона молекулою або кристалом. Це призводить до того, що молекула переходить з основного коливного стану в збуджений. На Рис. 1.16. представлені діаграми переходів, пов'язаних із поглинанням та раманівським розсіюванням світла.

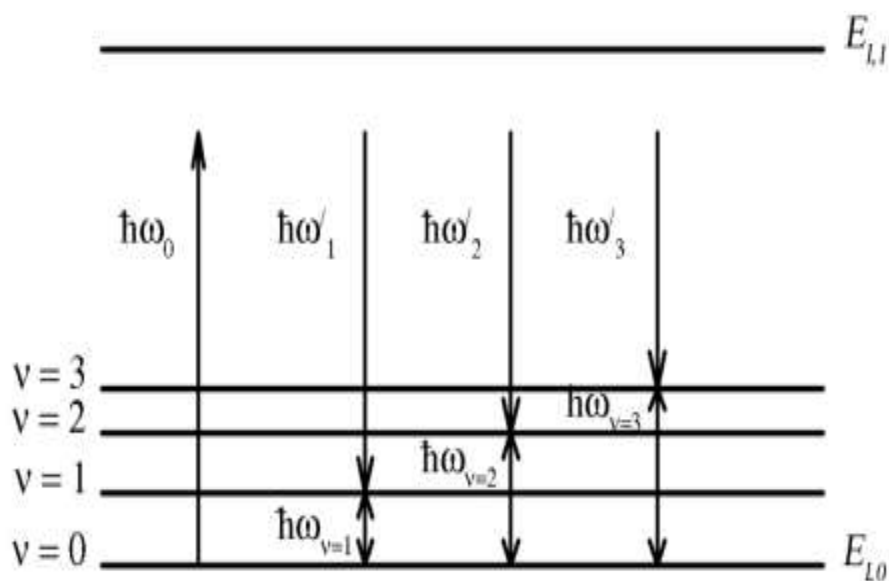


Рис. 1.16. Схема переходів при поглинанні та раманівському розсіянні світла.

Видно, кількість енергії збуджуючого фотона ω_0 не достатня для того, щоб молекула після абсорбції цієї енергії перешла з основного електронного стану $E_{1,0}$ до збудженого стану $E_{1,1}$. Однак ця енергія вистачає для переведення молекули в збуджений коливний стан. Залежно від конкретного збудженого коливного стану ($\nu = 1, 2, 3\dots$), на який переходить молекула, розсіяний фотон набуває певної енергії. Тут $\omega_{\nu=1}$, $\omega_{\nu=2}$ представляють енергію коливань молекули або оптичного фонуна кристалу в першому та другому збуджених станах. Раманівський спектр ПА-6 містить смуги коливань у діапазоні $100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, які слабо інтенсивні і з'являються не завжди, а також основні інтенсивні смуги у діапазонах $1060\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ та $2000\text{-}3000\text{ см}^{-1}$. Спектр раманівського розсіяння будь-якого полімеру відображає конформацію його ланцюга, оскільки вона впливає на його коливальні характеристики [51-53].

На Рис. 1.17 показано, що для всіх опромінених зразків ці характеристики нижчі порівняно з неопроміненими зразками.

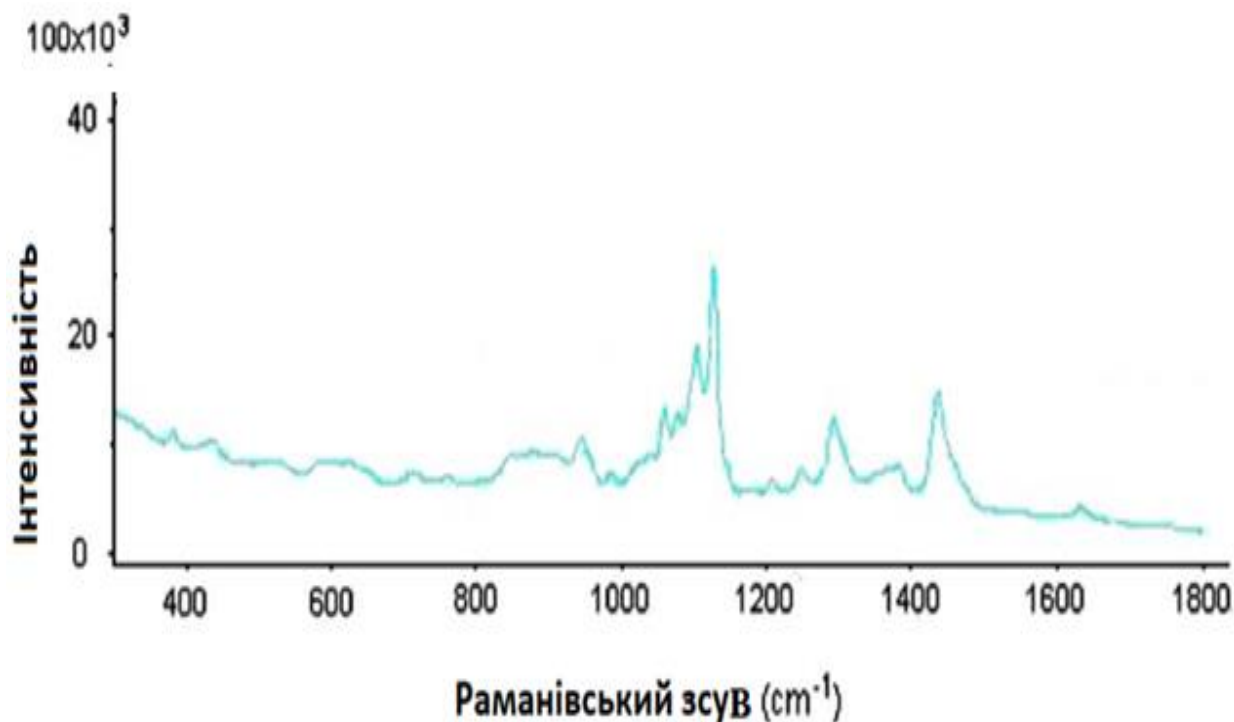


Рис. 1.17. Спектри комбінаційного розсіювання при кімнатній температурі ПА-6 [53].

В Таблиці 1 наведено уже узгодженні коливання зв'язків в ПА-6 і їх частоти.

Таблиця 1.1.

Віднесення піків для коливальних мод комбінаційного розсіювання [53].

Призначення групи	Хвильове число (см^{-1})
<i>N-H розтягування</i>	3301
<i>CH₂ асиметричне розтягування</i>	2925
<i>CH₂ симетричне розтягування</i>	2900
<i>CH₂ симетричне розтягування</i>	2886
<i>CH₂ симетричне розтягування</i>	2850
<i>Амід I (n C=O)</i>	1634
<i>CH₂ згинання</i>	1437
<i>CH₂ коливання</i>	1374
<i>CH₂ скручування</i>	1296
<i>Амід III</i>	1261
<i>N-H коливання</i>	1240
<i>C-C розтягування</i>	1140
<i>C-C розтягування</i>	1128
<i>C-C розтягування</i>	1093
<i>C-C розтягування</i>	1062
<i>C-CO розтягування</i>	948
<i>CH₂ розгойдування</i>	861
<i>Амід IV (d C=O)</i>	630
<i>Амід VI (g N-H)</i>	580,620

1.8 Електропровідність композиту поліаміду та композитів.

Поліаміди в природному стані є діелектриками, тобто матеріалами з низькою електропровідністю. Однак під впливом додавання провідних наповнювачів або

введенням специфічних хімічних груп, електропровідність поліаміду може змінюватися. Один із способів покращення електропровідності поліаміду полягає в додаванні вуглецевих нанотрубок, графену, металевих частинок або провідних полімерів, таких як поліанілін. Ці наповнювачі створюють провідні шляхи в матриці поліаміду, що сприяє перенесенню зарядів.

Дослідження електричних властивостей плівок ПА-6/ПАНІ було проводиться за допомогою діелектричного спектрометра та методу релаксації потенціалу. У процесі дослідження плівки розміщуються між двома електродами, контактуючи із ізолюючою стороною плівок [54-56].

Згідно Рисунку 1.18, демонструється еволюція реальної частини діелектричної проникності ϵ' плівок з різними концентраціями аніліну при температурі $T = -110^\circ\text{C}$.

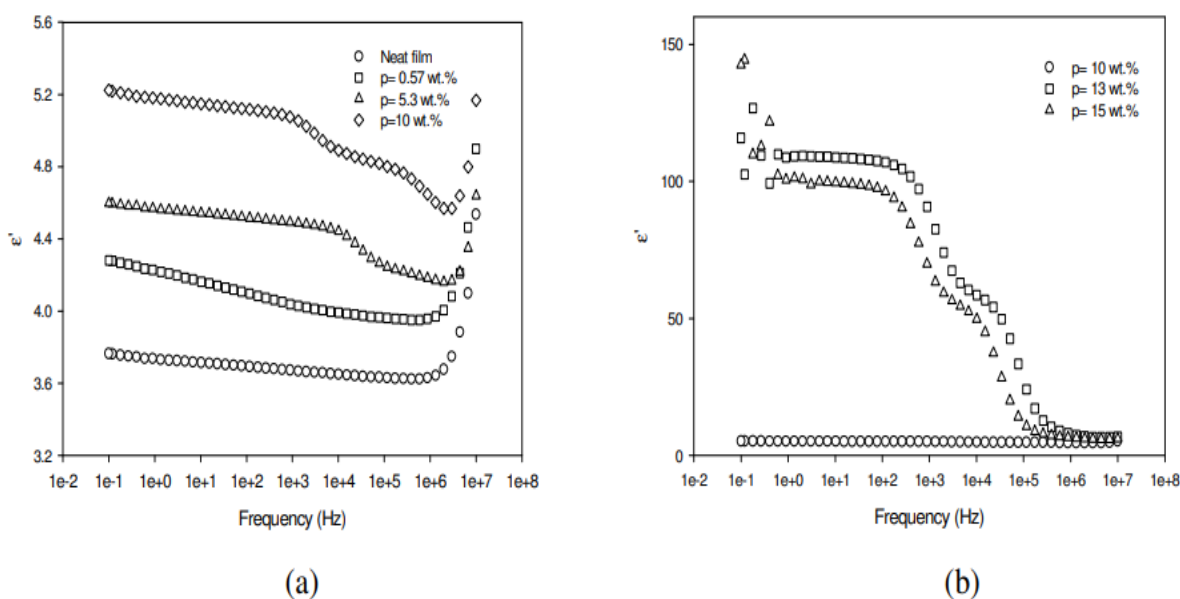


Рис. 1.18. Зміна відносної діелектричної проникності в залежності від частоти для плівок ПА-6, що містять різні концентрації аніліну при $T = -110^\circ\text{C}$ [56].

При додаванні провідних наповнювачів до ізолюючого полімеру, діелектрична константа композиту зростає пропорційно об'ємній долі наповнювача, як це було передбачено теорією перколяції (див. Рис. 1.18.a). Відмічено різке зростання діелектричної константи, коли об'ємний вміст наповнювача перевищує 10 мас. % (Рис. 1.18 б).

Основна увага приділена тому, що діелектрична константа композиту є функцією його ємності, що пропорційна кількості заряду, накопиченому на обох поверхнях зразка під дією електричного поля. З цієї точки зору, діелектрична константа композитів буде вищою, ніж у чистого ПА-6, і вона також буде зростати зі збільшенням концентрації наповнювачів.

Для концентрацій, що перевищують 10%, високі значення ϵ' (при низьких частотах) пов'язані з гетерогенністю зразка. Це призводить до збільшення міжфазної поляризації, що виявляється різким зниженням ϵ' при вищих частотах.

Рис.1.19. представляє частотну залежність ϵ'' для композитних плівок PA/PANI.

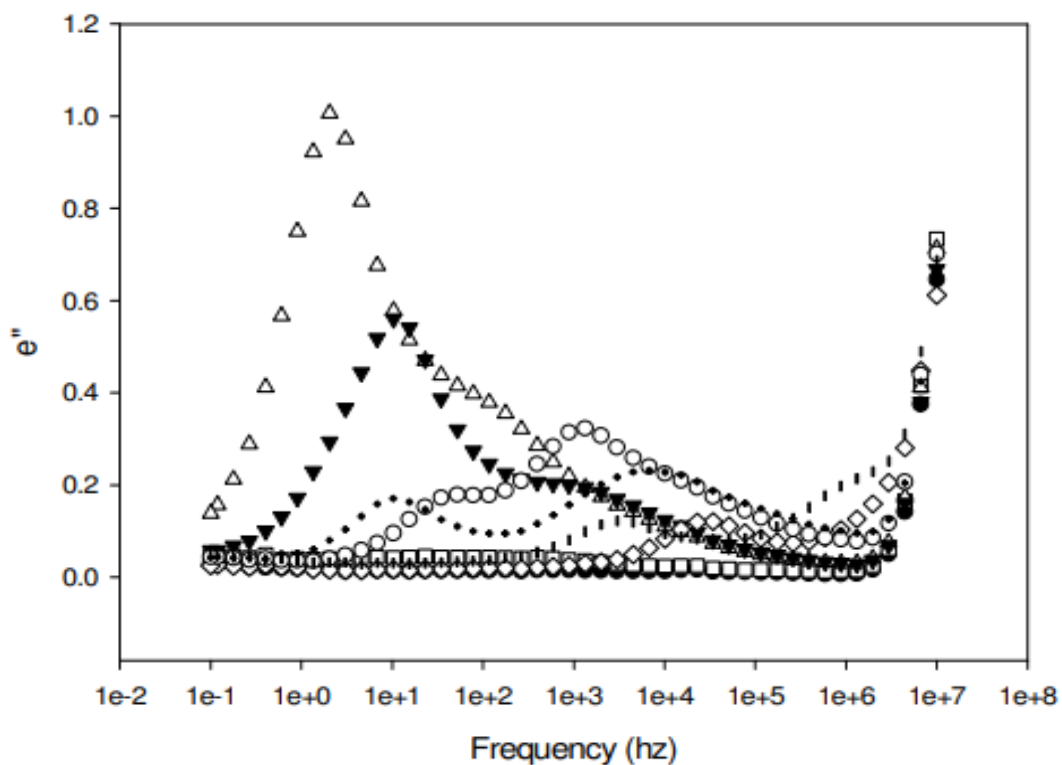


Рис. 1.19. Зміна ϵ'' в залежності від частоти для плівок PA-6, що містять різні концентрації аніліну при $T=-110^{\circ}\text{C}$ [56].

Порівняно з первинною плівкою, криві свідчать, що присутність PANI в плівці спричиняє значне зростання ϵ'' на всьому дослідженому частотному діапазоні та для всіх концентрацій PANI.

Автори робіт [57-62] показали, що композити на основі вуглецевих нанотрубок та БВНТ з поліетиленовим покриттям з використанням матриці, такої як ПА6, мають перколяційні властивості. Вже для невеликої концентрації БВНТ (тобто 1 мас.%) матриця ПА6 збільшує свою провідність на кілька порядків, зокрема на п'ять порядків для зразка, що містить 1 мас.% БВНТ, змішаних у розплаві, і на вісім порядків для зразка, виготовленого з використанням БВНТ з поліетиленовим покриттям. Цікаво спостерігати, що в усьому дослідженому діапазоні композиційних нанокompозитів, виготовлених з використанням вуглецевих нанотрубок з ПЕ вони показують значно покращені електричні характеристики. Відмінності між двома наборами зразків досягають приблизно до близько 5 мас.% завантаження наповнювача, фактично близько трьох порядків величини електропровідності спостерігається при будь-якому складі; чим вищий вміст БВНТ (тобто 7 мас.%), тим менший розрив між двома наборами композитів, рис.1.20.

Підгонкові рівняння представлені на рис.1.21. Вони корисні для хорошого прогнозування електропровідності таких нанокompозитів при будь-якому завантаженні наповнювача. Відповідно до традиційної теорії перколяції електропровідність електропровідних композитних матеріалів можна передбачити за таким рівнянням:

$$\sigma_{\text{комп}} = \sigma_0(x-x_c)^t \text{ при цьому } x > x_c$$

де t — критичний показник, x (wt.-%) — вагова частка наповнювача, x_c (wt.-%) — поріг перколяції, а σ_0 ($S \cdot m^{-1}$) — параметр, який в основному залежить від електропровідності наповнювача. Зазвичай x_c (wt.-%), t і σ_0 ($S \cdot m^{-1}$) можна визначити експериментально, підбираючи експериментальні дані з рис. 4. З рівняння (1) найкраще підігнані значення x_c (wt.-%), t і σ_0 ($S \cdot m^{-1}$) можна отримати для двох наборів нанокompозицій.

Поріг перколяції становить 0,4 мас.% для ПА6/БВНТ і 0,1 мас.% для ПА6/ПЕ покритих БВНТ. Отримані значення σ_0 ($S \cdot m^{-1}$) ($6,00 \cdot 10^{-7} S \cdot m^{-1}$ для ПА6/БВНТ та $3,00 \cdot 10^{-5} S \cdot m^{-1}$ як ПА6/ПЕ покритих БВНТ) набагато нижча, ніж очікувана провідність для нанокompозитів з нанотрубок. Це може бути пов'язано з морфологією композитів, де провідні нанотрубки розділені областями ізоляційної матриці,

рис.1.20. Отже, провідність обмежується тунелюванням між потенційними бар'єрами в провідних областях.

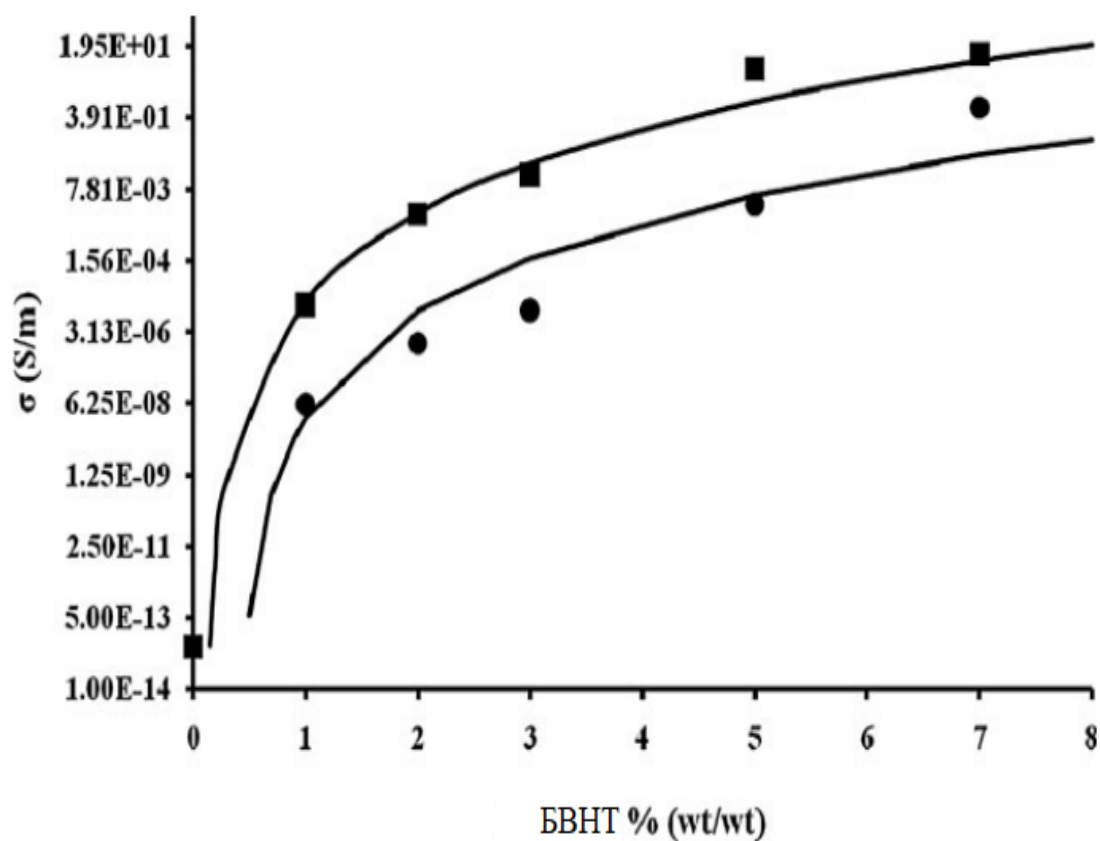


Рис.1.20 Електропровідність σ_0 ($S \cdot m^{-1}$) для ПА6/БВНТ (●) і ПА6/РЕ MWNT (■) як функція відносного вмісту БВНТ (w/w) [62].

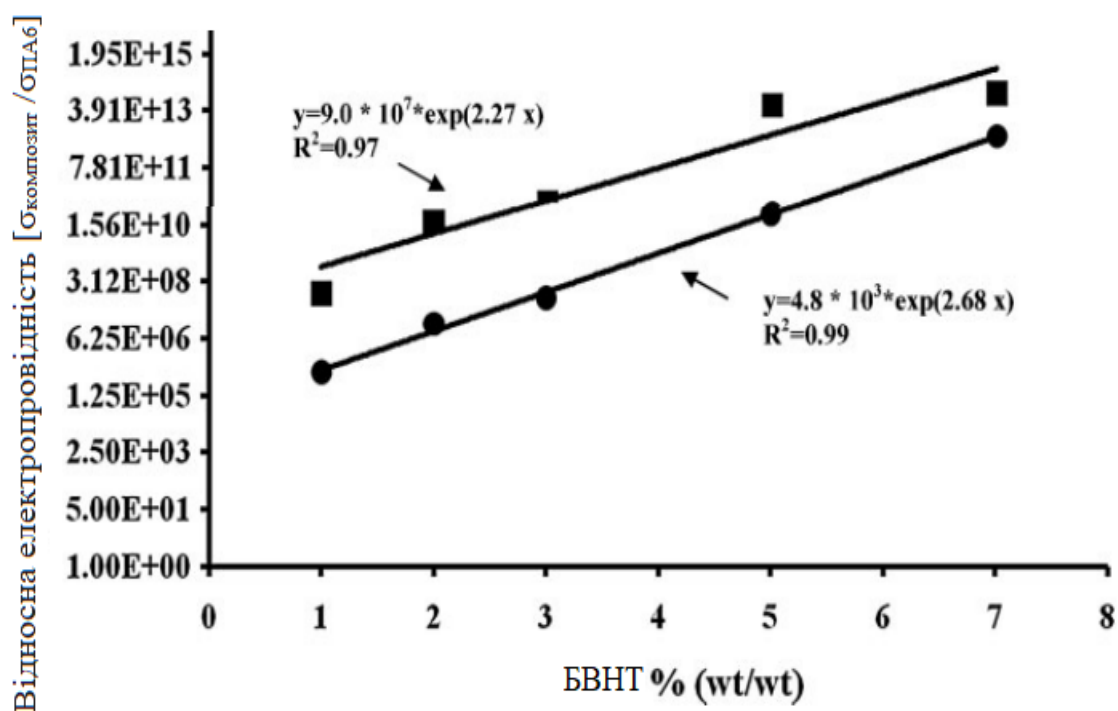


Рис. 1.21. Відносна провідність для ПА6/БВНТ (●) і ПА6/БВНТ-ПЕ з покриттям (■) як функція відносного вмісту БВНТ (w/w) [62].

Цікаво відзначити, що σ_0 ($S \cdot m^{-1}$) нижча для первинних нанотрубок по відношенню до нанотрубок покриті шаром ПЕ. Поріг перколяції вчетверо нижчий для нанокомпозитів, наповнених ПЕ/покритими БВНТ, ніж для нанокомпозитів, завантажених первинними нанотрубками. Ми можемо висунути гіпотезу, що поліолефіновий шар навколо нанотрубок сприяє і прагне стабілізувати дисперсію нанотрубок, запобігаючи будь-якій повторній агломерації. Як результат, більш дрібнодисперсні БВНТ з поверхневим покриттям можуть створити фізичну мережу, яка підвищує опір контакту на області, де нанотрубки контактують одна з одною, виправдовуючи вищу виміряну електропровідність.

Таким чином, достатнє диспергування нанотрубок призводить до значного покращення теплових і електричних властивостей отриманих матеріалів, навіть при дуже низькому вмісті нанопоповнювача.

1.9 Висновки до розділу 1

Фізично-хімічні властивості: Поліамід 6 (РА-6) відзначається високою молекулярною масою, стійкістю до хімічних реакцій та специфічною кристалічною структурою.

Механічні властивості: вивчення показали, що додавання різних наповнювачів, зокрема нанотрубок та модифікованих нанотрубок до поліаміду 6, може змінювати його механічні властивості, такі як модуль пружності, межа плинності та деформація.

Термічні властивості: поліамід 6 має високу температуру плавлення і термічну стабільність, що робить його підходящим для виробництва виробів, що піддаються термічній обробці.

Електричні властивості: проведені дослідження з використанням діелектричного спектрометра показали, що додавання аніліну до ПА-6 може змінювати його діелектричні властивості. При цьому зі збільшенням концентрації наповнювача збільшується й діелектрична проникність матеріалу.

Інтерфейсні взаємодії: поліамід 6 має специфічні взаємодії з різними наповнювачами, які впливають на його загальні властивості. Зокрема, при додаванні наповнювачів, таких як анілін або нанотрубки, відбувається поляризація на границях розділу, що впливає на електричні властивості композиту.

Загальний підхід: Поліамід 6, завдяки своїм унікальним властивостям, може бути модифікований для використання в різноманітних застосуваннях, від текстилю до авіаційної промисловості. Його властивості можна оптимізувати з використанням різних наповнювачів для конкретних потреб.

У результаті можна зробити висновок, що поліамід 6 є високоефективним матеріалом, який може бути адаптований до різних вимог завдяки своїм змінним властивостям, і це робить його атрактивним для наукових досліджень та промислового використання.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Об'єкти досліджень

В роботі досліджувались композити з наступних полімерних матриць:

1) полівінілхлориду С-7058 (ПВХ), марка С-7058 (Україна), $T_{пл} = 150^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$

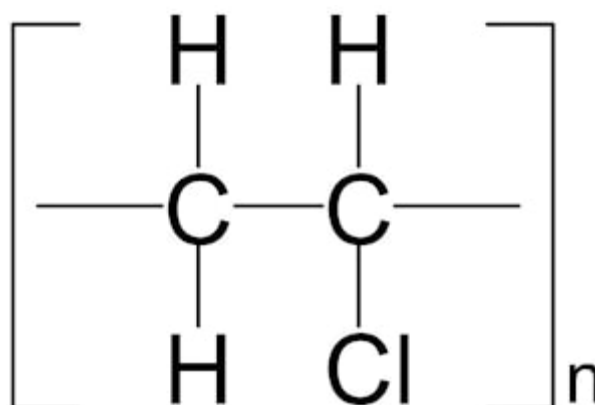


Рис.2.1. Структурна формула полівінілхлориду.

2) поліетиленгліколю (ПЕГ-400 (Україна), $T_{пл} = -18^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$

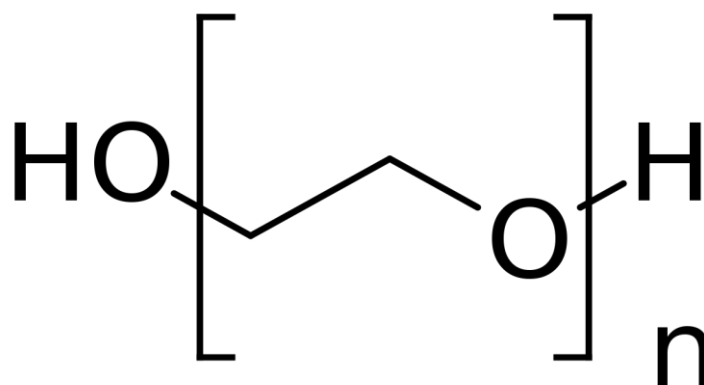


Рис.2.2. Структурна формула ПЕГ-400.

3) Поліаміду -6 (Україна) $T_{пл} = -230^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$.

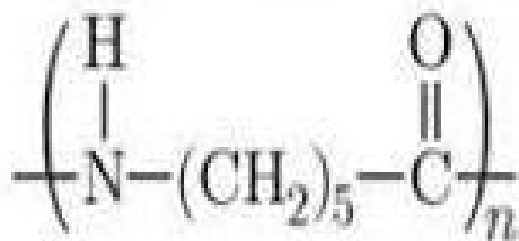


Рис.2.3. Структурна формула поліаміду-6.

В якості наповнювачів використовувались багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), виробництва NANOCYL (Sambreville, Бельгія) діаметром (d) 9,5 нм та довжиною (l) 1,3 мкм. Відношення $l/d \sim 137$. В якості каталізаторів використовувалися оксиди заліза. Реакція отримання вуглецю проходила при температурах 490°C та метиленовий синій барвник (МС), структурну формулу метиленового синього наведено на рис.2.4.

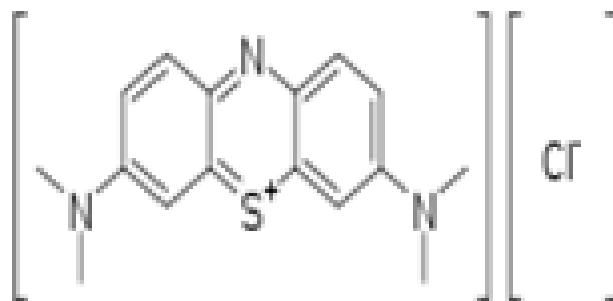


Рис.2.4. Структурна формула МС.

2.2. Виготовлення нанокомпозитів та методи досліджень

Зразки композитів, отримані методом гарячого пресування, для цього механічну суміш порошку полімеру та нанотрубок або барвника поміщали в закрити металічну пресформу за температури та надавали зовнішній тиск 30 МПа. Зразки мали форму дисків з діаметром 30 мм та товщиною близько 2 мм. Концентрації для

композитів ПА-6/МС та ПА-6/БВНТ становили 0-0,015 об. част. Концентрація вуглецевих нанотрубок в композитах ПВХ складала 0-0,002 об. част. БВНТ.

Плівки з чистого ПЕГ-400 та його композитів з БВНТ були синтезовані методом «Doctor blade coating» . Температура виготовлення плівок становила приблизно 180 С. Товщина плівок становила 100-200 мкм, концентрація БВНТ становила 0,2-1,0 ваг. %.

Комп'ютерне моделювання систем ПА-6/БВНТ, ПА-6/МС проводилося за допомогою програмного пакету Gaussian 09, методом теорії функціоналу густини (ТФГ) з гібридним функціоналом B3LYP та базисним набором 6-31G(d).

Для нанокompозитів ПА-6/БВНТ кристалічна структура була проаналізована за допомогою рентгенівської дифракції за використання монохроматичного випромінювання $\text{CuK}\alpha$ (довжина хвилі $\lambda = 0,154178$ нм) з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 М. Структуру кристалічної ґратки нанокompозитів визначено згідно з блок-схемою приладу, яка зображена на рис. 2.5..

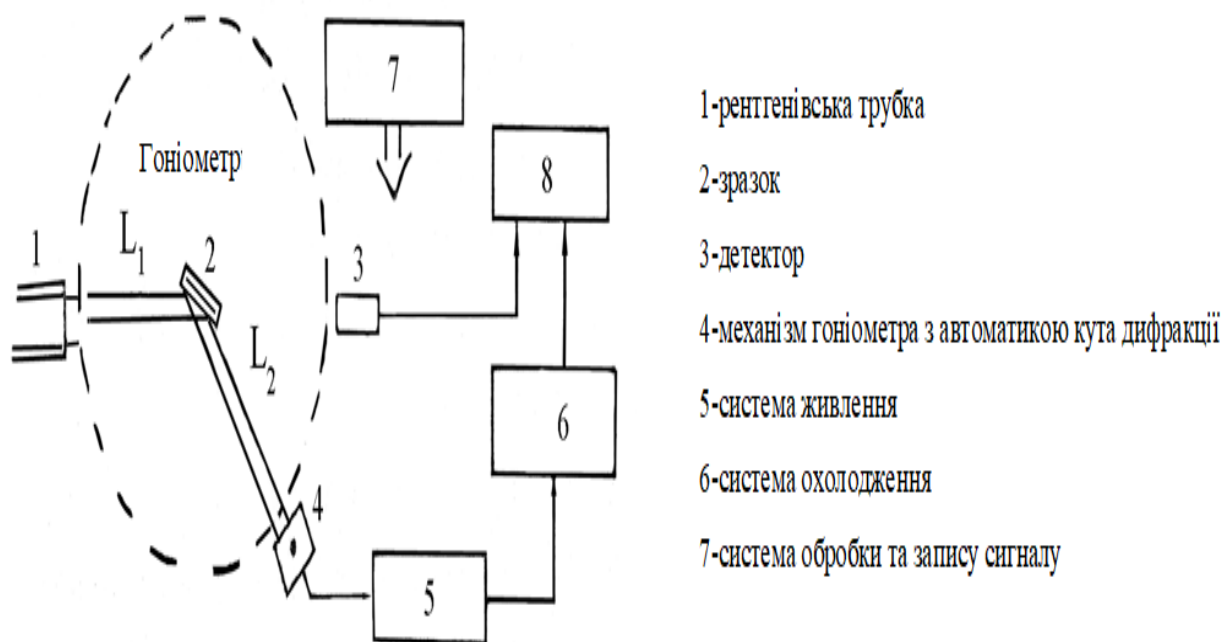


Рис.2.5. Блок-схема рентгенівського дифрактометра.

У полімерах, рівень кристалічності визначається за допомогою масової або об'ємної фракції. Оцінка ступеня кристалічності у полімерах і їх композитах базується на двофазній моделі [63].

Для виділення кристалічної фази застосовувалося рівняння:

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + K_x I_a}, \quad (2.1)$$

де I_c та I_a - інтегральна інтенсивність кристалічної та аморфної фаз відп відно, K_x - константа.

В рисунку 2.6 представлений базовий графічний підхід до відокремлення інтегральних інтенсивностей розсіювання, що стосуються аморфної та кристалічної фаз:

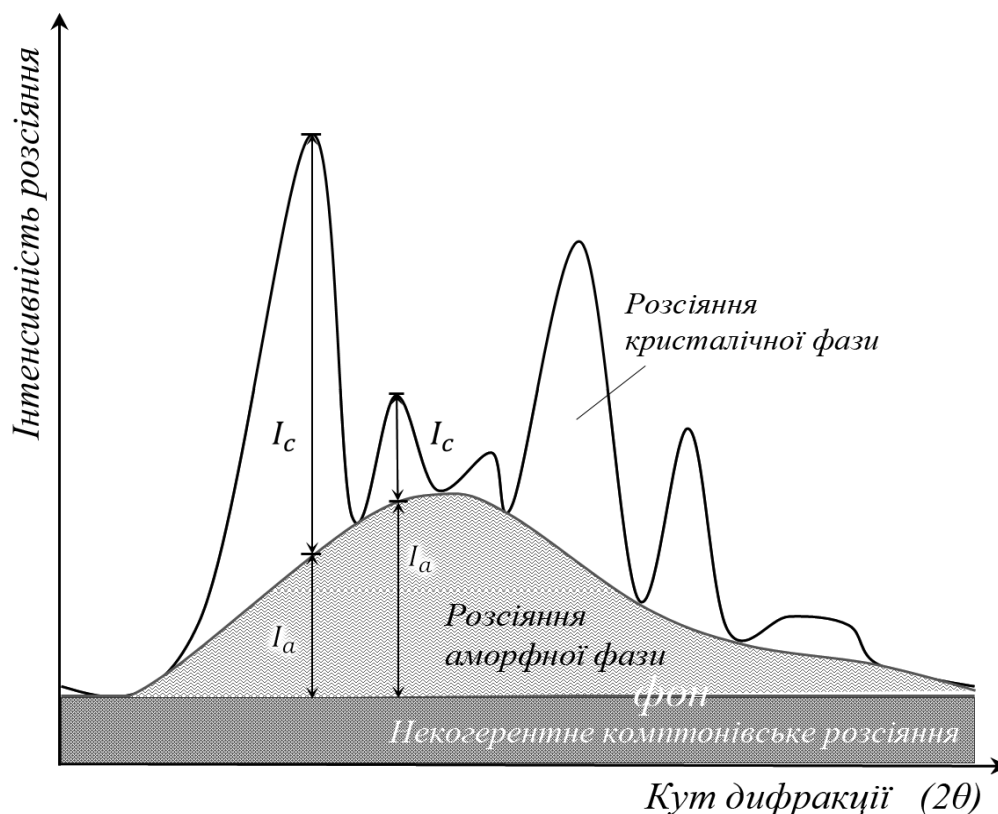


Рис.2.6. Розсіювання кристалічної та аморфної фаз частково кристалічного полімеру.

Класифікація на кристалічну (когерентну) та аморфну (дифузну) складову виконувалася за допомогою обробки експериментальних рентгенограм за допомогою програмного пакету Peak Fit 4.12. Точність розділення експериментальних кривих становила близько 98%.

В ході комплексного вивчення композитів на основі ПА-6, наповнених багатостінними вуглецевими нанотрубками та барвником МС було проведено дослідження електропровідності даних композитів. Виміри опору зразків проводились при постійному струмі за допомогою тераметра Е6-13А (Радіотехніка, Латвія) відповідно до ДСТУ 6433.2-71 і ДСТУ 20214-74, рис.2.7.



a



б

Рис.2.7. Тераометр (а) та вимірювальна комірка (б).

Значення напруги між електродами становило 100 В. Виміри проводилось двоелектродним методом з використанням електродів з латуні діаметром 20 мм. Експериментальні значення електропровідності (σ) композитів розраховано на основі значення опору за допомогою рівняння:

$$\sigma = \frac{h}{RS} \quad (2.2)$$

де R – опір зразку (Ом) отриманий за допомогою тераомметра, h – товщина зразку (см), S – площа зразку (см²), що контактує з електродами.

Для дослідження механічних властивостей нанокompозитів ПА-БВНТ використовувався ультразвуковий комп'ютеризований вимірювач швидкості КЕРН-4, рис.2.8.

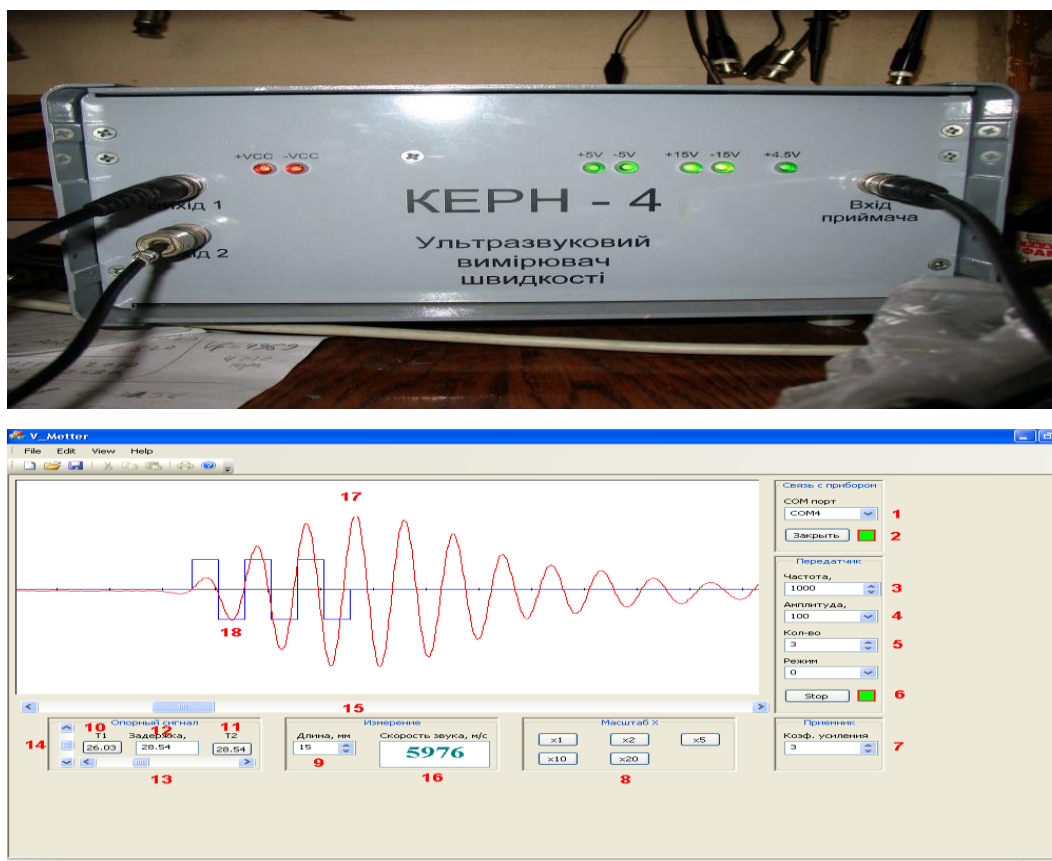


Рис. 2.8. Ілюстрація вікна обробки даних вимірювань поздовжньої V_{\parallel} та поперечної V_{\perp} швидкості пружних хвиль в полімерному нанокompозиті ехо-імпульсної методики на частоті $f_{\parallel} \approx 1,11$ МГц та $f_{\perp} \approx 0,43$ МГц і загальний вид приладу КЕРН-4.

Динамічний пружний модуль Юнга визначався за формулою:

$$E = \rho V_l^2, \quad (2.3)$$

де ρ – густина зразка, V_l – швидкість квазіпоздовжніх ультразвукових пружних хвиль.

Динамічний модуль зсуву отримували за формулою:

$$G = \rho V_{tr}^2, \quad (2.4)$$

де V_{tr} – швидкість квазіпоперечних ультразвукових пружних хвиль.

Спектри КРС та ФЛ були записані за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, який походить з Японії, використовуючи лазери Ar-Kr ($\lambda_l = 488$ нм) та He-Cd ($\lambda_l = 325$ нм), як показано на рисунку 2.4. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі.

2.3 Висновки до розділу 2

Для аналізу властивостей полімерних нанокомпозитів з барвником МС та ВНТ було використано комплексний підхід, який охоплював широкий спектр експериментальних методів. Це включало дослідження кристалічної структури, електропровідності, коливальних спектрів, механічних характеристик, фотолюмінесценції, а також квантово-хімічне моделювання. Цей підхід дозволяє ретельно досліджувати властивості як ненаповнених полімерів, так і їх нанокомпозитів, залежно від рівня наповнення.

РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

3.1. Електропровідні властивості композитів ПЕГ-400 та ПВХ з вуглецевими нанотрубками

Для оцінки різних типів структурних дефектів в полімерних системах доцільно було розглянути дві різні полімерні матриці: поліетиленгліколю-400 та полівінілхлориду. Поліетиленгліколь (ПЕГ-400) відноситься до поліетерів, що широко застосовуються в різних промислових галузях. ПЕГ має великий діапазон молекулярних мас від 400 до 6000, залежно від яких вказаний полімер може бути в рідкому або твердому виглядах. Також ПЕГ є біосумісним, нетоксичним, гідрофільним [64-66]. Наповнення ПЕГ вуглецевими нанотрубками сприяє утворенню провідного кластера в нанокompозитах, що дає змогу отримати низький перколяційний поріг та інші параметри скейлінгового рівняння [67-80].

Електропровідність є важливою характеристикою полімерних композитів. Для різних полімерних матриць вона може суттєво відрізнятися і тому, представляє інтерес дослідити особливості поведінки електропровідності для двох різних систем: об'ємних композитів полівінілхлориду (ПВХ) та плівкових ПЕГ-400.

На рис.3.1. наведено залежність електропровідності плівок композитів ПЕГ-400- БВНТ.

Наведена електропровідна залежність характеризується перколяційною поведінкою, тобто зі збільшенням концентрації БВНТ в об'ємі полімеру ПЕГ-400 утворюється перколяційний кластер, і значення електропровідності різко зростає приблизно на 7 логарифмічних порядків. Параметри перколяційної кривої визначалися за допомогою скейлінгового рівняння:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t \quad (3.1)$$

де σ_0 - провідність наповнювача, φ - вміст наповнювача в об. част, φ_c - перколяційний поріг, t - критичний параметр.

Використовуючи скейлінгове рівняння (3.1) для плівок композитів ПЕГ-400 БВНТ можна отримати такі значення: $\sigma_0 = 2,34$ См/см, $\varphi_c = 0,0003$ об. част. та $t = 3.2$. Ці параметри доволі різняться з параметрами, характерними для об'ємних композитів на основі ПЕГ. Основною особливістю отриманих зразків є досить низьке значення порогу перколяції. Потрібно відмітити, що різниця значень перколяційних порогів для плівкових та об'ємних зразків може бути пов'язана з різними методами приготування.

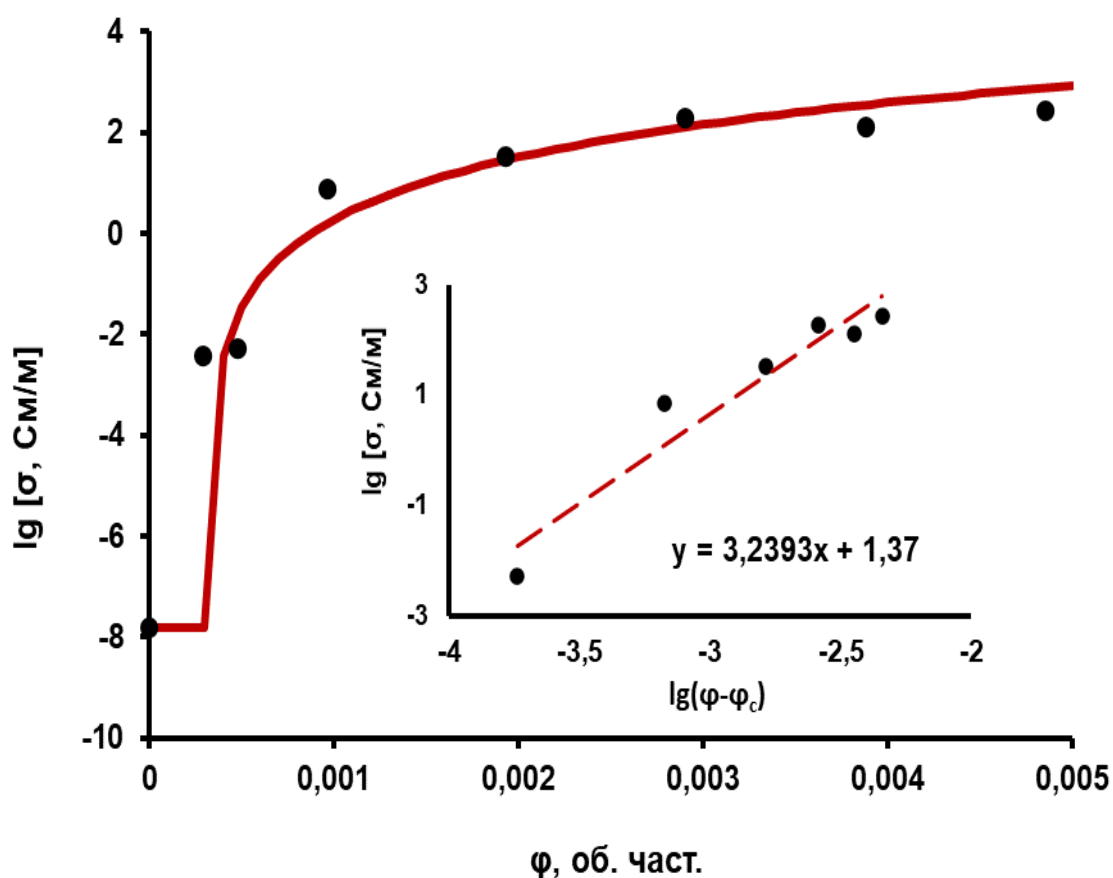


Рис. 3.1. Концентраційна залежність електропровідності для плівок композитів ПЕГ-400-БВНТ ($d=200$ нм. На вставці представлено лінійну залежність електропровідності).

Композити виготовлялися методом гарячого пресування в закритій сталевій формі, для цього порошок ПВХ попередньо механічно зміщувався з відповідною кількістю нанотрубок і поміщався в розігріту фрес-форму, де піддавався дії зовнішньої сили еквівалентної тиску в 30 МПа. За допомогою обраної методики

отримано зразки у формі дисків зі значенням радіусу 15 мм та товщини $\sim 1,5$ мм, які мають сегреговану структуру. Це такий вид упорядкованої структури, де наповнювач локалізується в просторі між полімерними частинками, що в свою чергу створює його високу локальну концентрацію. Отримані таким чином композити характеризуються низьким значенням порогу перколяції, тобто провідний кластер в об'ємі полімеру формується за досить невеликої частки провідного наповнювача [82-84].

На рис.3.2 наведено залежність електропровідності в нанокompозитах ПВХ-БВНТ, вона має типову перколяційну поведінку.

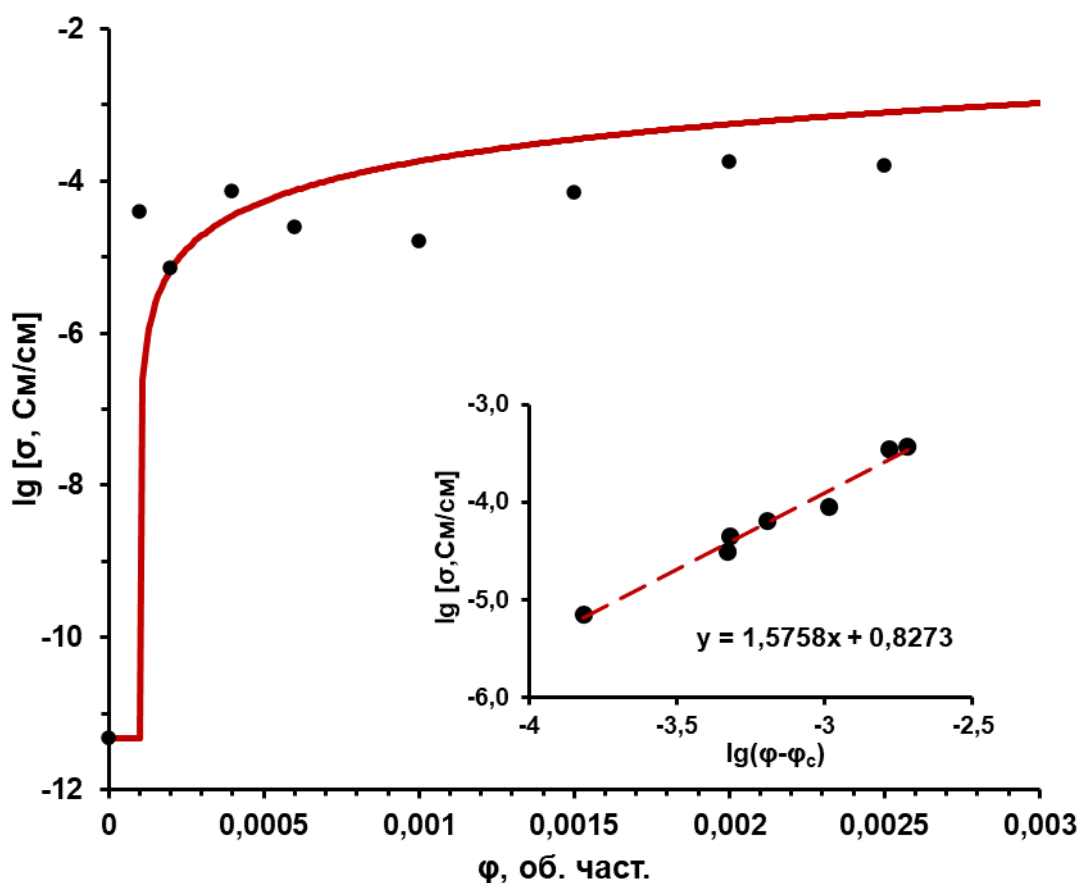


Рис. 3.2. Концентраційна залежність електропровідності нанокompозитів на основі ПВХ наповнених багатостіінними вуглецевими нанотрубками. (Вставка – фітинг експериментальних даних).

Визначення параметрів перколяційного рівняння отримано за допомогою процедури фітингу отриманих експериментальних даних. Таким чином отримано

досить низьке значення порогу перколяції $\phi_c = 0,0001$. Значення критичного індексу становить $t = 1,5$ і є близьким до отриманого теоретичного значення для статистичного розподілу наповнювача, Провідність фази наповнювача для даного композиту відповідає $\sigma_0 = 6,71$ См/см.

На основі отриманих даних можна сказати, що модифікація матриці ПВХ за допомогою БВНТ з сегрогованим їх розподілом є досить ефективним методом покращення електропровідності композитного матеріалу при досить малому вмісті наповнювача. Але проблема досягнення високих значень електропровідності матеріалу залишається невирішеною, оскільки контактний опір відіграє досить сильну роль. Ми припускаємо, що існує полімерний шар між частинками наповнювача, і він зменшує кількість омичних контактів між БВНТ. За умови формування провідного кластера в нанокompозитах ПВХ-БВНТ відбувається генерація полієнових структур, яка може впливати на величину електропровідності в області перколяції. ПВХ відноситься до полімерів, у яких ступінь кристалічності незначний [85,86].

Порівнюючи залежність електропровідності від вмісту провідного наповнювача, а саме БВНТ для композитів на основі ПВХ та ПЕГ-400, перш за все потрібно відмітити різну технологію отримання зразків та їх параметри: композити на основі ПВХ є об'ємними (мають форму диску та товщину $\sim 1,5$ мм), в той час як зразки на основі ПЕГ-400 є плівками, а їх товщина приблизно становить 200 мкм. Значення порогу перколяції для обох композитів є одного порядку, а саме $\phi_c = 0,0001$ об.част. для ПВХ-БВНТ та $\phi_c = 0.0003$ об. част. для ПЕГ-400-БВНТ. Різницю між ними можна пояснити тим, що ці композити мають різну полімерну матрицю, а отже спостерігається різний рівень взаємодії між полімером на наповнювачем, зазвичай тут важливу роль відіграє змочування полімером частинок наповнювача.

Значення критичного індексу t залежить від структури композиту, в деякій літературі його ще називають структурним показником. Так для системи ПВХ-БВНТ з сегрогованим типом розподілу наповнювача він становить 1,5 , що є близьким до математично передбаченого значення 1,6. Для композиту ПЕГ-400-БВНТ цей показник становить 3,2 , що перевищує значення 1, або 2,0 для реальних

систем. Це в першу чергу пов'язано з методикою отримання зразків та їх плівковим типом. На графіках концентраційної залежності електропровідності крива для ПЕГ-400-БВНТ є більш пологою. Тобто зростання концентрації наповнювача після досягнення порогу перколяції призводить до видимого зростання провідності композиту. В той час, як для ПВХ-БВНТ після порогу перколяції збільшення провідності композиту з ростом концентрації наповнювача є незначним.

Параметр σ_0 характеризує можливе максимальнодосяжне значення провідності для конкретної системи полімер-наповнювач, оскільки на нього опосередковано впливає не тільки фізична природа полімеру та частинок, але і їх геометрія, змочуваність, параметри виготовлення композиту. Тому в проведеному дослідженні значення параметру σ_0 для розлянутих систем є різним 6,71 См/см для ПВХ-БВНТ проти 2,34 См/см для ПЕГ-400-БВНТ. Загалом на основі цих даних, можна сказати, що структура провідного кластера в системі ПВХ-БВНТ є більш досконалою. Тобто ПЕГ-400 краще змочує нанотрубки та більше перешкоджає утворенню омічних контактів.

При розгляді полімерних матриць важливими є особливості їх внутрішньо молекулярної структури. ПВХ належить до полімерів, в якому вже у вихідному стані наявні спряжені полієнові структури, натомість в ПЕГ-400 дані структурні дефекти відсутні. Оскільки для ПВХ наявні полієнові структури, то це має сприяти появі тунельних ефектів. Але за низьких порогів перколяції для обох систем виявити роль ефектів тунелювання складно, оскільки для ПВХ полієни проявляються за більш високих концентрацій наповнювача.

Особливості внутрішньо молекулярної структури ПЕГ-400 та поведінку полієнів в ПВХ проаналізовано за допомогою спектрів комбінаційного розсіяння світла.

3.2. Оптичні властивості систем ПЕГ-400 та ПВХ, наповнених вуглецевими нанотрубками

На рис.3.3. наведено спектр КРС чистого ПЕГ-400.

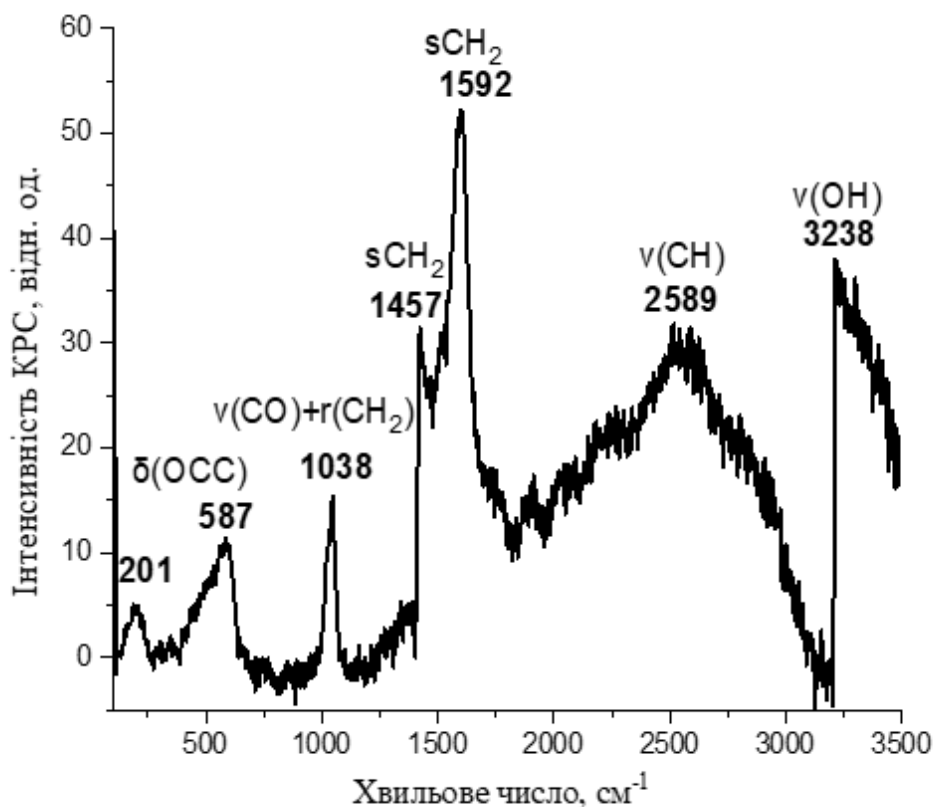
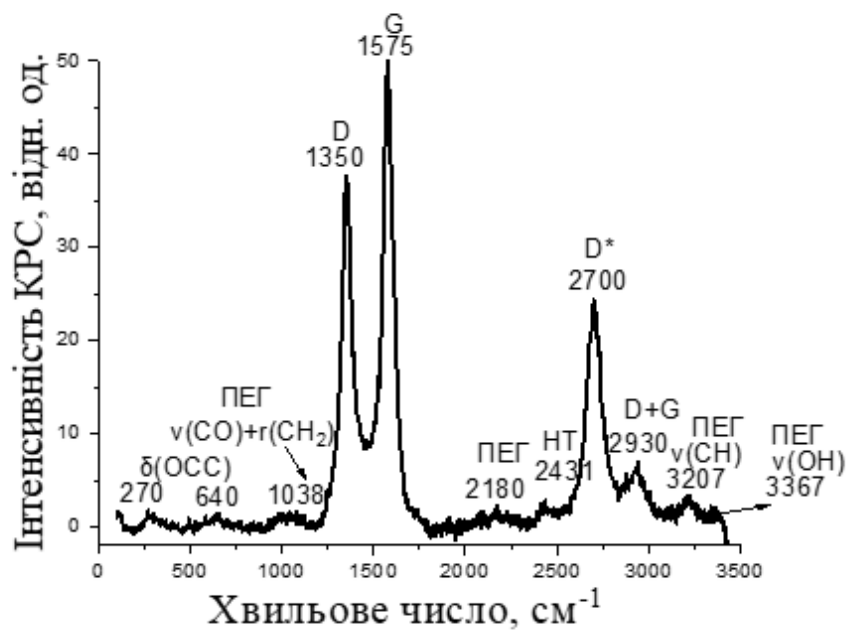


Рис.3.3. Спектр комбінаційного розсіяння світла ПЕГ-400 ($\lambda=488\text{nm}$, $T=293\text{ K}$).

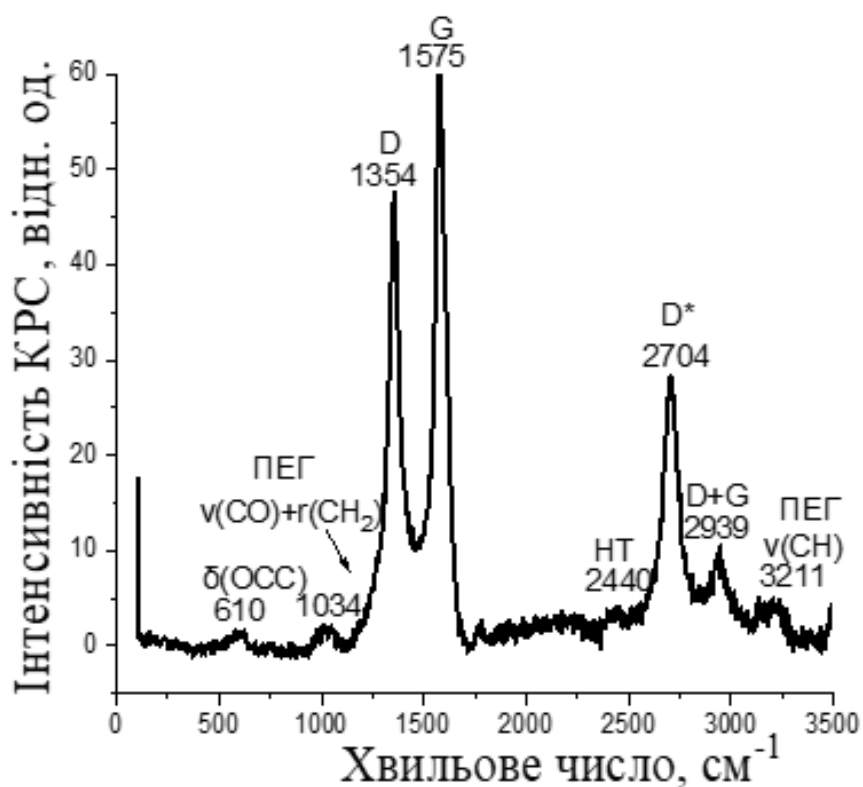
Зі спектру видно смуги, характерні для ПЕГ-400. Так, в області низьких частот характерні смуги при 201 cm^{-1} , 504 cm^{-1} та 587 cm^{-1} , які відносяться до деформаційних коливань $\delta(\text{OCC})$. Дані смуги є малоінтенсивними. Наступна мода при 1038 cm^{-1} є смугою деформаційних валентних та маятникових коливань $\nu(\text{CO}) + r\text{-CH}_2$. Біля 1457 cm^{-1} наявна смуга ножничних коливань $s\text{-CH}_2$. Вузька смуга 1592 cm^{-1} , яка також належить до ножничних коливань є найбільш інтенсивною. В високочастотній області наявні валентні коливання $\nu(\text{CH})$ з максимумами біля 2589 cm^{-1} та смуга, що відноситься до гідроксильних груп $\nu(\text{OH})$ біля 3238 cm^{-1} .

Наповнення ПЕГ-400 вуглецевими нанотрубками буде сприяти перебудові спектрів КРС.

На рис.3.4. наведено спектри КРС з 0,001 та 0,002 об. част. БВНТ.



а



б

Рис. 3.4. Спектри комбінаційного розсіяння світла спектри композитів ПЕГ-400 з 0,001 (а), 0,002 (б) об. част. БВНТ ($\lambda_{36}=488$ нм, $d=200$ нм, $T=293$ К).

Видно, що допування ПЕГ-400 вуглецевими нанотрубками супроводжується різким падінням інтенсивностей смуг КРС від полімеру і появою смуг, що відповідають модам від багатостінних вуглецевих нанотрубок, а саме: тангенціальній коливній моді E_g (G) при 1575 см^{-1} , дефектній коливній моді D при 1350 см^{-1} та двофонових D^* біля 2700 см^{-1} і складених D + G біля 2930 см^{-1} коливних мод. Зростання концентрації БВНТ спричиняє подальшу деградацію полімеру, рис.3.5.

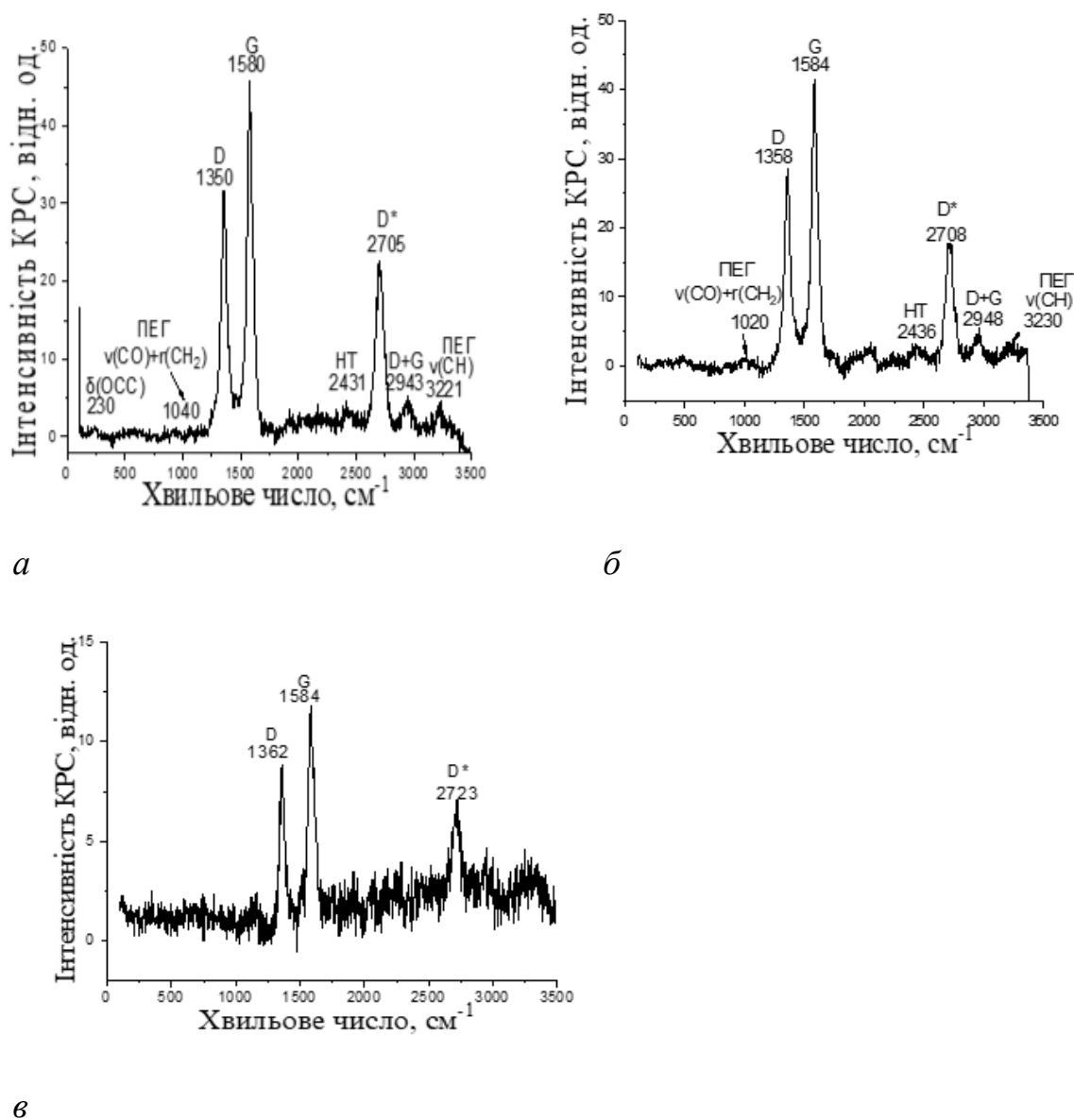


Рис.3.5. Спектри комбінаційного розсіяння світла композитів ПЕГ-400 з 0,003 (а), 0,004 (б), 0,005 об. част. (в) БВНТ ($\lambda_{36}=488 \text{ нм}$, $d=200 \text{ нм}$, $T=293 \text{ К}$).

Зі зростанням концентрації вуглецевих нанотрубок від 0,001 до 0,004 об. част. смуги від ПЕГ-400 поступово зникають і у випадку 0,005 об. част. БВНТ вони не спостерігаються. Разом з тим, за високих концентрацій БВНТ відбувається також і деградація вуглецевих нанотрубок. Однією з можливих причин асоціації між полімерними ланцюгами та нанотрубками може виступати водневий зв'язок між гідроксильними групами, властивими ПЕГ та на поверхні вуглецевих нанотрубок.

На відміну від ПЕГ-400 в ПВХ вже у вихідному стані наявна розвинена система полієнових структур різної довжини, рис. 3.6.

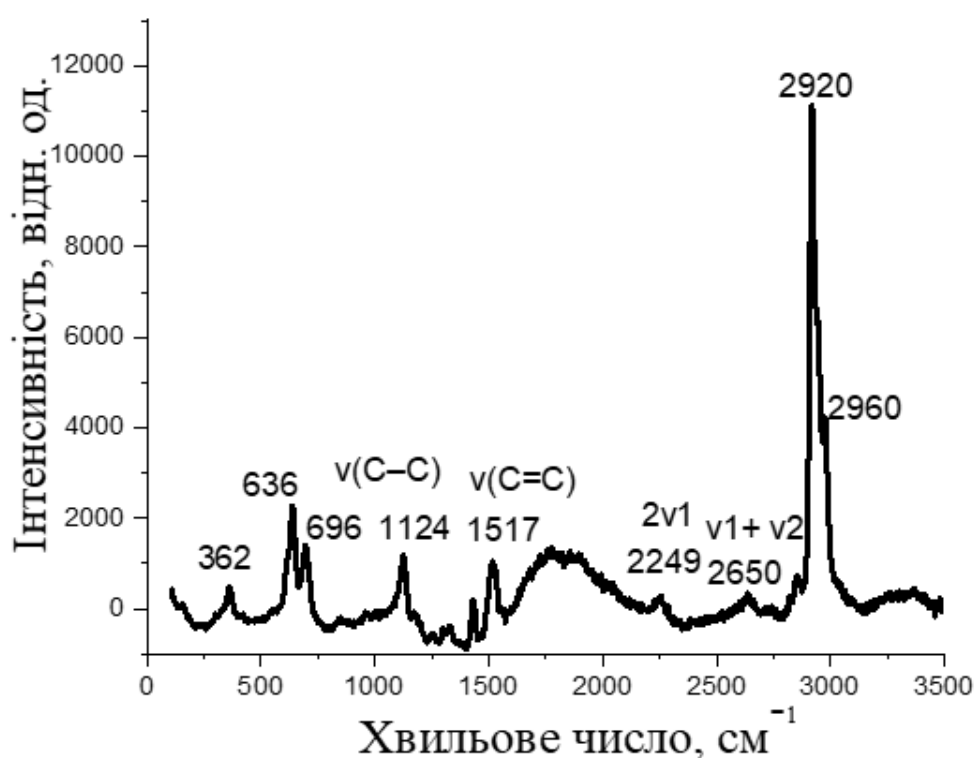


Рис.3.6. Спектр КРС ПВХ. ($\lambda_{36}=532\text{nm}$, $T=293\text{ K}$).

У чистому ПВХ виявлено характеристичні смуги комбінаційного розсіяння світла. Ці смуги включають деформаційні коливання (362 cm^{-1}), валентні коливання $C - Cl$ ($636, 696\text{ cm}^{-1}$), валентні коливання метиленових груп CH_2 на 2920 cm^{-1} та валентні коливання CH груп на 2960 cm^{-1} . Додатково, у спектрі присутні смуги біля $\nu_1(C - C)=1124\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(C = C)=1517\text{ cm}^{-1}$ та їх обертони $2\nu_1=2249\text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 + \nu_2=2650\text{ cm}^{-1}$, що вказує на наявність полієнових структур [58]. Це свідчить про те, що вже на етапі виготовлення ПВХ через дегідрохлоринацію, молекулярна структура чистого полімеру складається з основної структури ПВХ та спряжених

послідовностей, які впливають на властивості отриманого молекулярного композиту [85].

Щоб визначити довжину спряжених сегментів, можна використовувати емпіричну формулу, яка описує залежність між частотою ν_2 та кількістю n зв'язків C=C у ланцюгах полієнової структури. [34]:

$$\nu_2 = 1461 + 151,24 \exp(-0,07808n) \quad (3.2)$$

Таким чином, для чистого неопроміненого ПВХ можливо визначити кількість n спряжених ланок для різних послідовностей. Наприклад, при $\nu_2 = 1517 \text{ см}^{-1}$, кількість спряжених ланок n дорівнює 13.

Коли ПВХ наповнюється мінімальною кількістю багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) у концентрації 0,0001 об'ємних часток, спостерігається значне збільшення інтенсивності основних полієнових смуг $\nu(\text{C}-\text{C})$ близько $\nu_1 = 1123 \text{ см}^{-1}$ та $\nu(\text{C}=\text{C})$ близько $\nu_2 = 1511 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.7).

Крім полієнових смуг, у спектрі все ще присутні піки від ПВХ близько 361, 634, 698, 2917-2977 см^{-1} . Ці піки мають невелике зміщення порівняно з чистим ПВХ. При цьому, значення n дорівнює 6.

При збільшенні концентрації багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) до 0,0002 об'ємних часток у ПВХ, продовжується формування полієнових структур (рис. 3.8).

Окрім полієнових смуг $\nu(\text{C}-\text{C})$ приблизно у $\nu_1 = 1123 \text{ см}^{-1}$ та $\nu(\text{C}=\text{C})$ близько $\nu_2 = 1509 \text{ см}^{-1}$, з'являються їх обертони $2\nu_1$ біля 2238 см^{-1} , а також комбіновані моди $\nu_1 + \nu_2$ приблизно 2615 см^{-1} . Крім того, смуги, що є характерними для не деградованого ПВХ, розташовані біля 356, 643, 690, 2715-2767 см^{-1} , продовжують залишатися досить інтенсивними. При цьому, значення n дорівнює 10.

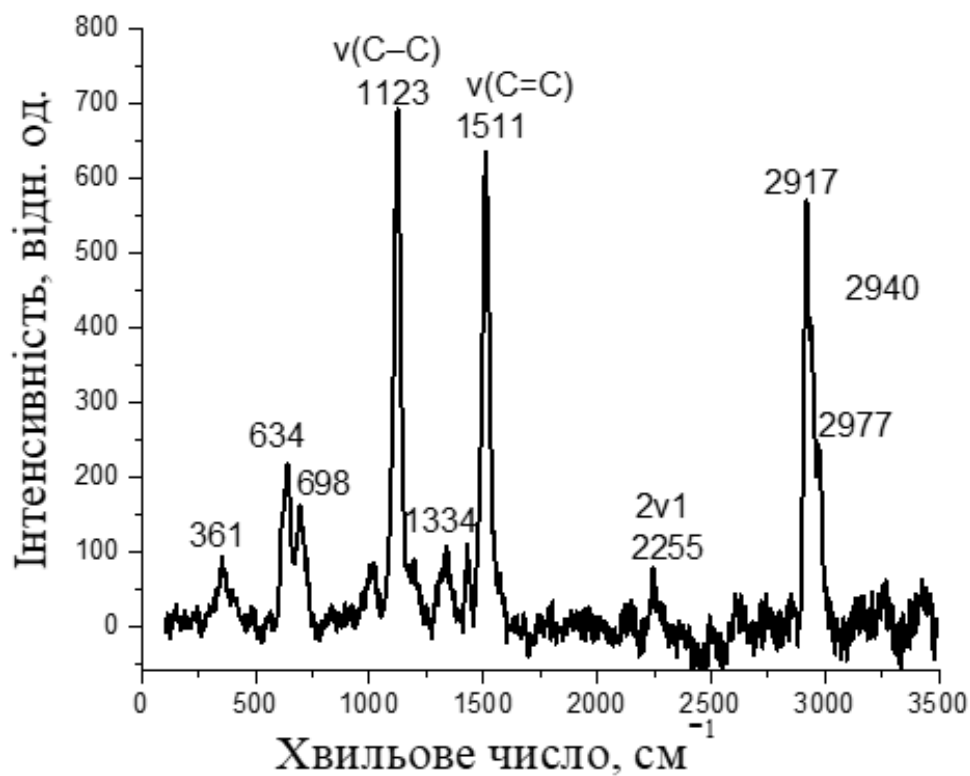


Рис. 3.7. Спектр КРС ПВХ з 0,0001 об. част. БВНТ ($\lambda_{36}=532\text{нм}$, $T=293\text{ К}$).

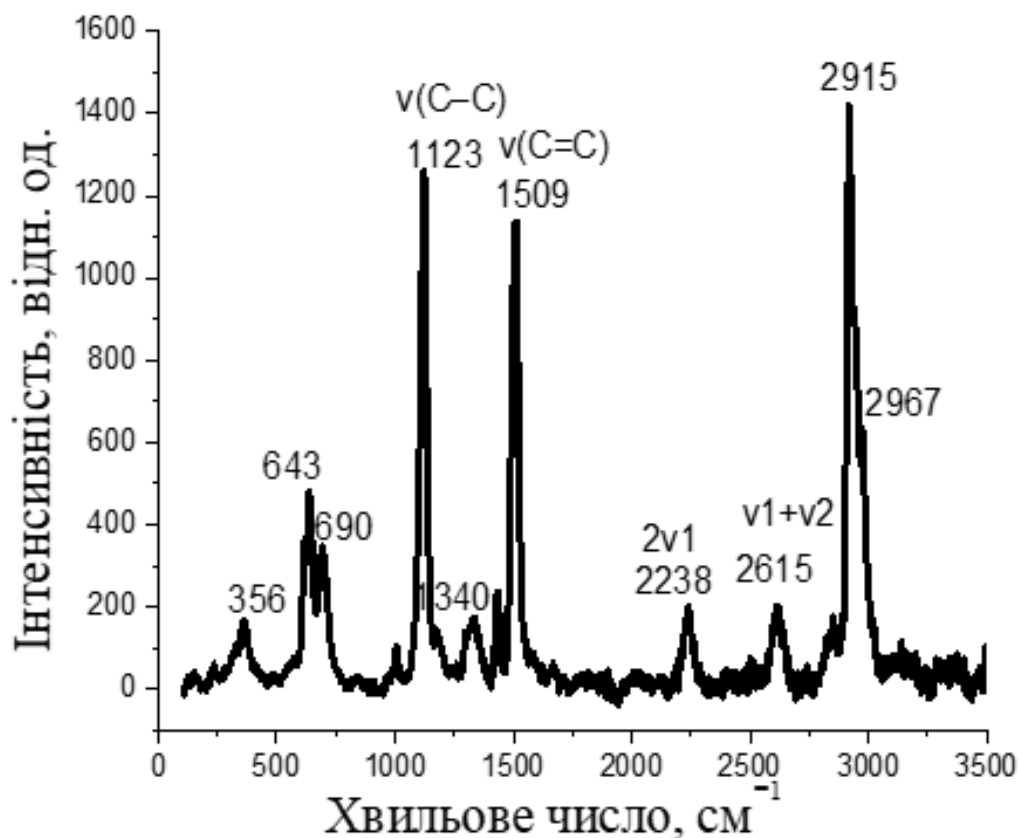


Рис. 3.8. Спектр КРС ПВХ з 0,0002 об. част. БВНТ ($\lambda_{36}=532\text{нм}$, $T=293\text{ К}$).

Зі зростанням концентрації вуглецевих нанотрубок до 0,0004 об'ємних часток, процес утворення полієнових структур триває (рис. 3.9).

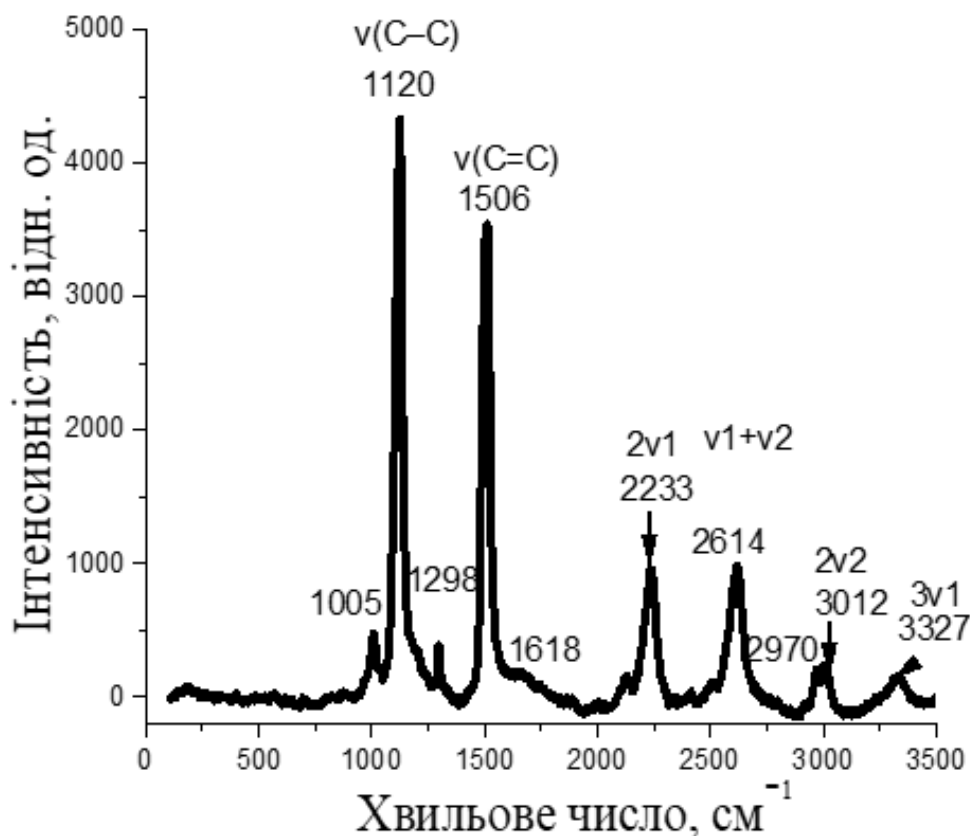


Рис. 3.9. Спектр КРС ПВХ з 0,0004 об. част. БВНТ ($\lambda_{36}=532\text{nm}$, $T=293\text{ K}$).

Піки, характерні для ПВХ в низькочастотній області відсутні, натомість інтенсивними залишаються смуг $\nu(\text{C-C})$ біля $\nu_1=1120\text{ cm}^{-1}$, та $\nu(\text{C=C})$ біля $\nu_2=1506\text{ cm}^{-1}$, $2\nu_1=2233\text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 + \nu_2=2614\text{ cm}^{-1}$, також з'являються обертони $2\nu_2=3012\text{ cm}^{-1}$ та $3\nu_1=3327\text{ cm}^{-1}$. При цьому значення n дорівнює 15.

Це вказує на те, що в діапазоні перколяційних концентрацій (між 0,0002 та 0,0004 об'ємних часток БВНТ), при наявності перколяційного кластера, спостерігається формування полієнових структур. Хоча довжина цих структур залишається майже незмінною, їхня кількість значно збільшується. Ці збільшені кількості полієнових структур потенційно впливають на показники електропровідності в області перколяції.

При високих концентраціях багатостінних вуглецевих нанотрубок в діапазоні від 0,0006 до 0,001 об'ємних часток відбувається значна трансформація основних смуг у спектрі комбінаційного розсіяння світла (рис. 3.10).

При концентрації багатостінних вуглецевих нанотрубок 0,0006 об'ємних часток, основні полієнові смуги $\nu(\text{C}-\text{C})$ при $\nu_1=1123 \text{ см}^{-1}$ та $\nu(\text{C}=\text{C})$ близько $\nu_2=1509 \text{ см}^{-1}$ все ще зберігають високу інтенсивність. Однак, їх обертони $2\nu_1$, $2\nu_2$, $3\nu_1$ та моди $\nu_1 + \nu_2$ вже не спостерігаються. Водночас стають більш виразними піки від ПВХ близько 365, 643, 695, 1325, 2920 та 2967 см^{-1} .

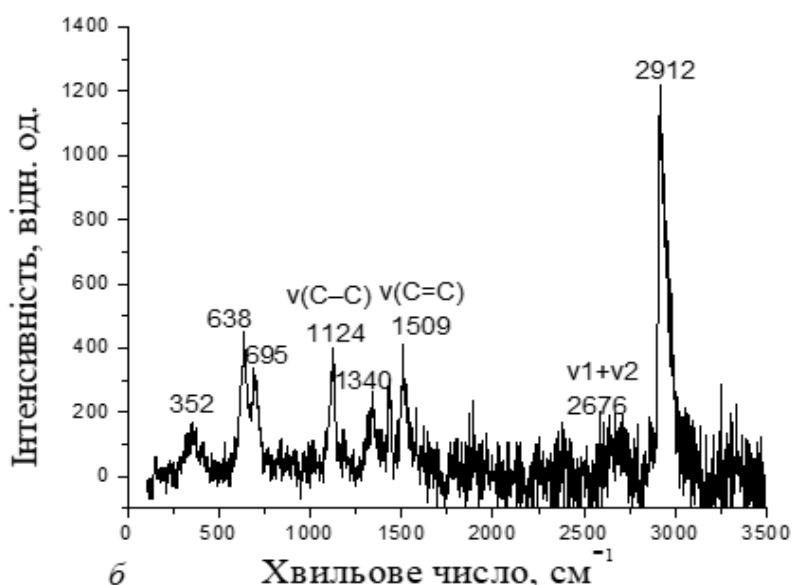
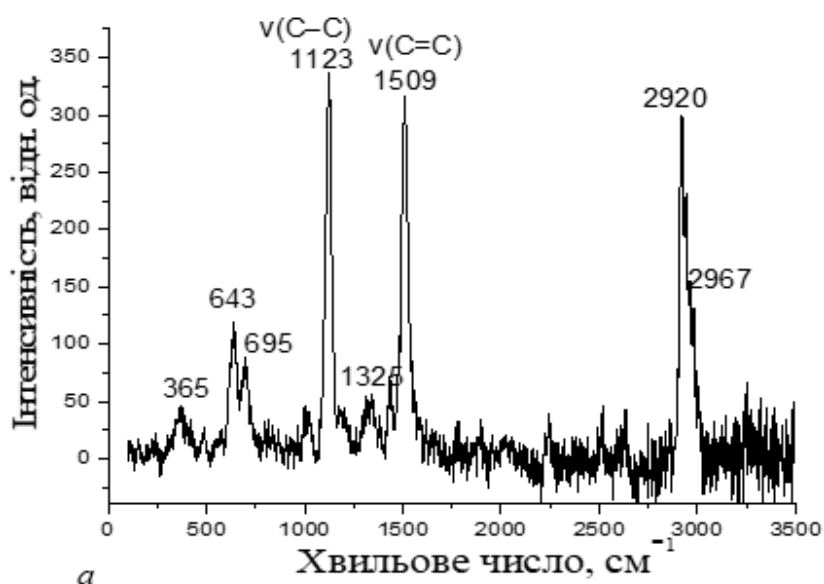


Рис. 3.10. Спектри комбінаційного розсіяння світла полівінілхлориду з 0,0006 (а) та 0,001 об. част. БВНТ (б) ($\lambda_{36}=532 \text{ нм}$, $T=293 \text{ К}$).

Зі зростанням концентрації багатостінних вуглецевих нанотрубок до 0,001 об'ємних часток, навіть основні піки полієнів стають менш інтенсивними, в той час як більш виразно починають проявлятися моди від самого полімеру (рис. 3.10 б). Це означає, що при високих концентраціях багатостінних вуглецевих нанотрубок процес формування нових полієнових структур призупиняється через агрегацію вуглецевих нанотрубок [85].

Оскільки за низьких порогів перколяції вивчити процеси тунелювання складно, то доцільно розглядати інші полімерні матриці, в яких варто очікувати більш високих порогів перколяції, що створює умови для визначення ролі тунельних ефектів в полімерних композитах. Для цього було запропоновано дослідження полімерних композитів поліаміду-6 з барвником метиленовим синім та багатостінними вуглецевими нанотрубками.

3.3 Висновки до розділу 3

- Електропровідність в нанокompозитах ПЕГ-400 БВНТ характеризується перколяційною поведінкою, тобто зі збільшенням концентрації БВНТ утворюється перколяційний кластер, і значення електропровідності різко зростає приблизно на 7 логарифмічних порядків ($\sigma_0 = 2,34$ См/см, $\varphi_c = 0,0003$ об. част. та $t = 3.2$).

- В нанокompозитах ПВХ-БВНТ з сегрегованим розподілом наповнювача отримано досить низьке значення порогу перколяції $\varphi_c = 0,0001$. Значення критичного індексу становить $t = 1,5$ провідність фази наповнювача для даного композиту відповідає $\sigma_0 = 6,71$ См/см.

- Наповнення ПЕГ-400 вуглецевими нанотрубками супроводжується різким падінням інтенсивностей смуг КРС від полімеру і появою смуг, що відповідають модам від багатостінних вуглецевих нанотрубок.

- Вже у початковому стані в ПВХ існують полієнові послідовності. Допування ПВХ вуглецевими нанотрубками призводить до ефективної генерації полієнових структур різної довжини, особливо для нанокompозиту 0,0004 об.част., що супроводжується появою інтенсивних коливних мод $\nu_1(\text{C}-\text{C})$, $\nu_2(\text{C}=\text{C})$, $2\nu_1$ і $2\nu_2$, $3\nu_1$ $\nu_1+\nu_2$.

РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІД-6-БАРВНИК МЕТИЛЕНОВИЙ СИНІЙ

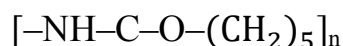
4.1. Квантово-хімічне моделювання електронних властивостей молекул системи ПА-6 – МС

Поліаміди належать до розповсюдженого класу ациклічних та аліциклічних полімерів, до складу яких входять алкани та амідні групи $-NH-C=O$. Ці полімери є з більш простою молекулярною будовою з одинарною нумерацією [36] та з більш складною структурою, яка визначається подвійними позначеннями [52]. Наявність в поліамідах поліпептидних зв'язків нагадує структуру протеїнів і тому, такі полімери можуть виступати моделлю для вивчення структурних особливостей вказаних біосистем. Серед поліамідів найбільш доступним та широковживаним в різноманітних промислових галузях, особливо в текстильній, медичній є поліамід -6 (ПА-6, нейлон-6). Поліамід-6 характеризується широким набором важливих фізико-механічних властивостей, високою термічною і хімічною стійкістю.

ПА-6 схильний до формування та перебудови кристалічних фаз із зміною температури. Так, при швидкому охолодженні з розплаву до низьких температур відбувається кристалізація з формуванням метастабільної γ -фази. Її особливістю є близькі значення базисних параметрів ґратки ($|\vec{a}| \approx |\vec{b}|$), що зумовлено скрученістю макромолекулярних ланцюгів. З підвищенням температури до 130°C спостерігається перехід до більш стабільної α -фази з триклінною структурою. Для цієї фази характерною є значна відмінність в параметрах ґратки ($|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$). За температури Брілла $T_{\text{Брілла}} \approx 160^\circ\text{C}$ в α -фазі відмічається перехід Брілла, при якому $|\vec{a}| \approx |\vec{b}|$. Крім того, з підвищенням температури можливим є перехід від кристалічної α -фази до α' -фази з псевдогексагональною структурою. На відміну від γ -фази, для якої рентгенівська дифракція показує наявність лише одного піка біля $2\theta=21,5^\circ$ для λ_{Cu} , аналогічна картина вказує на появу двох піків 200 ($2\theta=20,13^\circ$) та 002/202 ($2\theta=23,85^\circ$) [52].

Для волокон ПА-6 температура кристалізації $T_{кр} = 189^{\circ}\text{C}$, а температура плавлення що відповідає повторному нагріванню $T_{пл} = 222^{\circ}\text{C}$ відповідно ентальпія плавлення $\Delta H_{M2} = 52$ Дж/г [87]. Температура силування для аморфної складової складає $T_g = 54^{\circ}\text{C}$. Модуль Юнга при розтязі відповідає 2590 МПа при видовженні біля 100%.

Фізичні властивості ПА-6, молекулярна будова якого описується:



та істотно залежать від наявності полярної групи, здатної до створення міжланцюгового водневого зв'язку ($\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$) Ці зв'язки в значній мірі визначають кристалічний поліморфізм. Наявність таких зв'язків в α -фазі супроводжується особливостями структури у вигляді листів.

Поява таких листів приводить до вказаної асиметрії базисної площини кристалічної ґратки в порівнянні з її більш високою енергією для γ -фази. Наявність різних фаз амідних полярних груп в ланцюгах водневих зв'язків між макромолекулами вказує на можливість широкої модифікації властивостей ПА-6 за рахунок структурної та радіаційної функціоналізації вказаного полімеру, яка супроводжується змінами важливих характеристик цих матеріалів. Як показують багаточисельні дослідження одним з найбільш потенціально важливих матеріалів структурної функціоналізації поліамідів є барвники та багатостійні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), які, з одного боку, описуються високими показниками міцності, теплопровідності, електропровідності, а з іншого - є доступними наноструктурами [37,85]. Значний вплив на модифікацію властивостей поліамідів також виникає при опроміненні γ - фотонами. У випадку попередньої функціоналізації нанотрубок та їх прищеплення до макромолекул ПА-6, що приводить до більш ефективного формування провідного кластера і, як наслідок, до посилення перколяційної електропровідності [64, 89]. Водночас, більшість досліджень структурної функціоналізації поліамідів спрямовані на вивчення механічних, калориметричних властивостей і ,в певній мірі різноманітних фотофізичних змін, наприклад флуоресценції, що представляє значний інтерес.

Для визначення електронної структури ПА-6 була обрана мономерна і димерна ланки макромолекули, що включає пептидний зв'язок $-\text{NHCO}-$. На рис.4.1. наведено оптимізовану геометрію вказаних ланок ПА-6 та розподіл зарядів на атомах [90, 91].

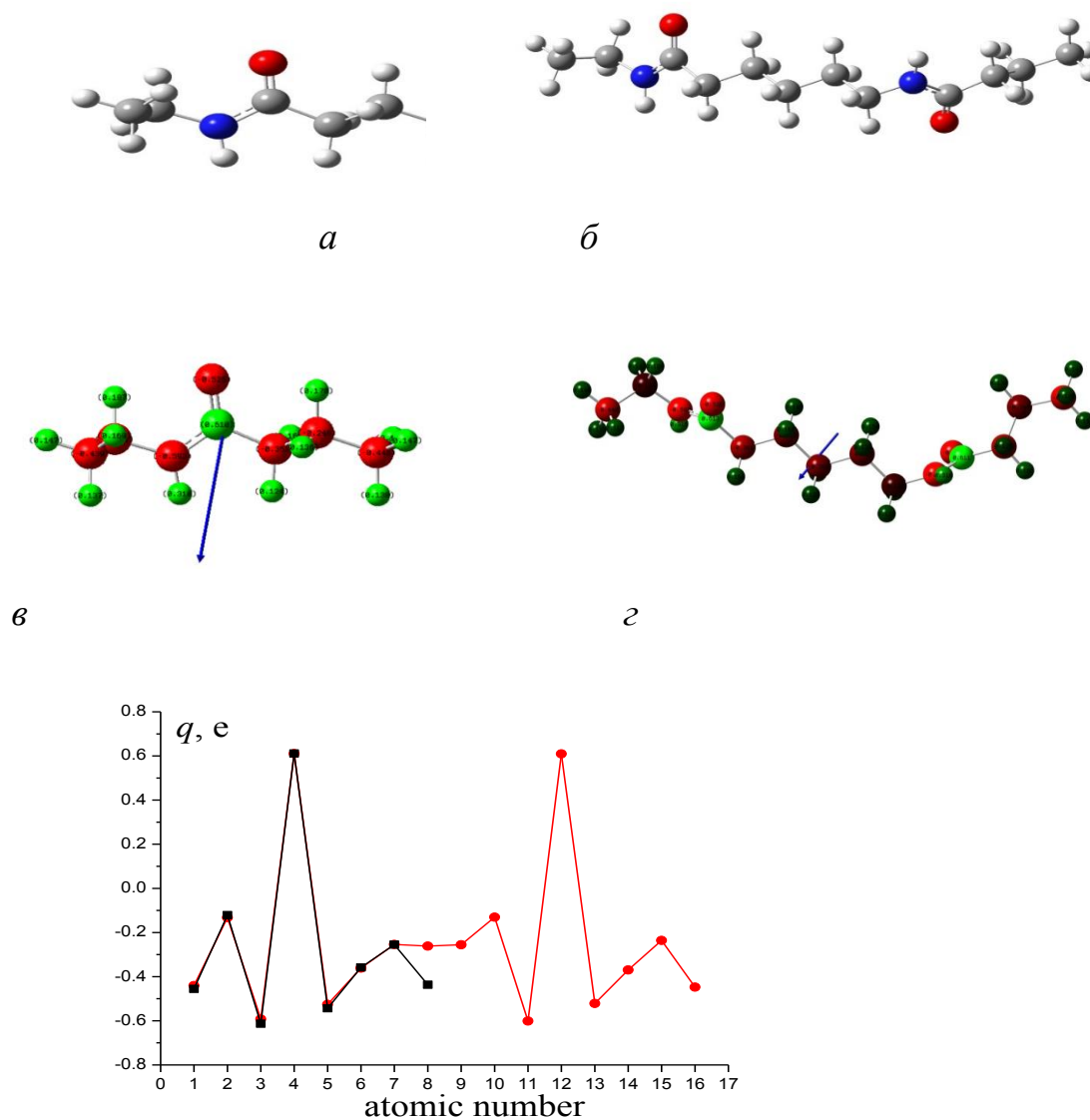


Рис. 4.1. Оптимізована геометрія мономерної (а) та димерної (б) ланок полімеру ПА-6 та розподіл зарядів на атомах мономерної (в) та димерної (г,д) ланок. (Величина і напрям дипольного моменту показано стрілкою, розподіл зарядів q мономерної і димерної ланок на д) показано різнокольоровими кривими 1 і 2, зелений колір кружечків відповідає позитивному заряду, а червоний – негативному заряду.

Видно, що має місце істотний перерозподіл зарядів на атомах з найбільшими значеннями позитивного заряду ($q=+0.610e$), тобто на атомі карбону, що входить до пептидного зв'язку. На сусідніх атомах N та O заряди від'ємні та менші за величиною, в порівнянні із атомом C (4). Дипольний момент для мономерної ланки дорівнює $D = 3.383$ Дебай.

На рис. 4.2 наведено розподіл електронних рівнів, форми молекулярних орбіталей та їх локалізація в області енергетичної щілини для мономерної ланки поліаміду-6. Подібна картина має місце для димерної ланки.

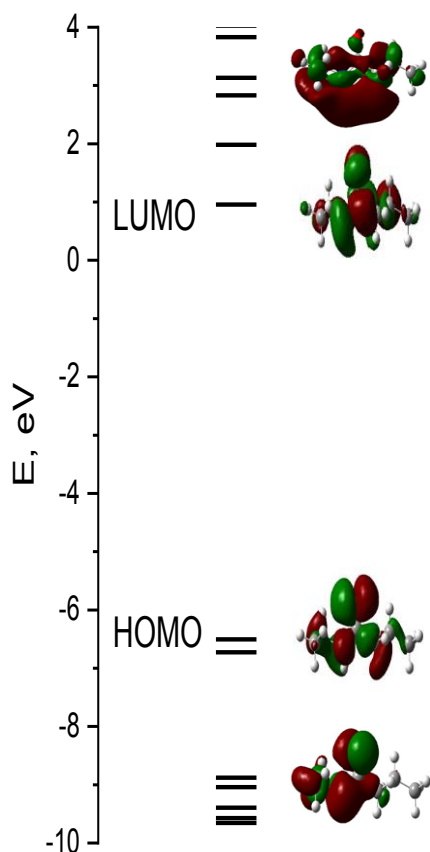


Рис. 4.2. Розподіл електронних рівнів, форма молекулярних орбіталей та їх локалізація в області енергетичної щілини для мономерної ланки поліаміду-6.

Видно, що для наведених молекулярних орбіталей НОМО-1, НОМО, LUMO, LUMO+1 їх форми істотно відрізняються. Вказаний розподіл енергетичних рівнів та молекулярних орбіталей визначає положення та силу осцилятора переходів для розглянутих енергетичних станів, які наведено в Таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Довжини хвиль максимумів смуг оптичного поглинання та сили осциляторів для окремих енергетичних переходів в мономерній ланці ПА-6.

Довжина хвилі, нм	Сила осцилятора	
172	0.1209	НОМО -1 → LUMO
164	0.0580	НОМО -1 → LUMO+1
163	0.0502	НОМО → LUMO+1

На рис.4.3. наведено спектр оптичного поглинання мономерної ланки поліаміду.

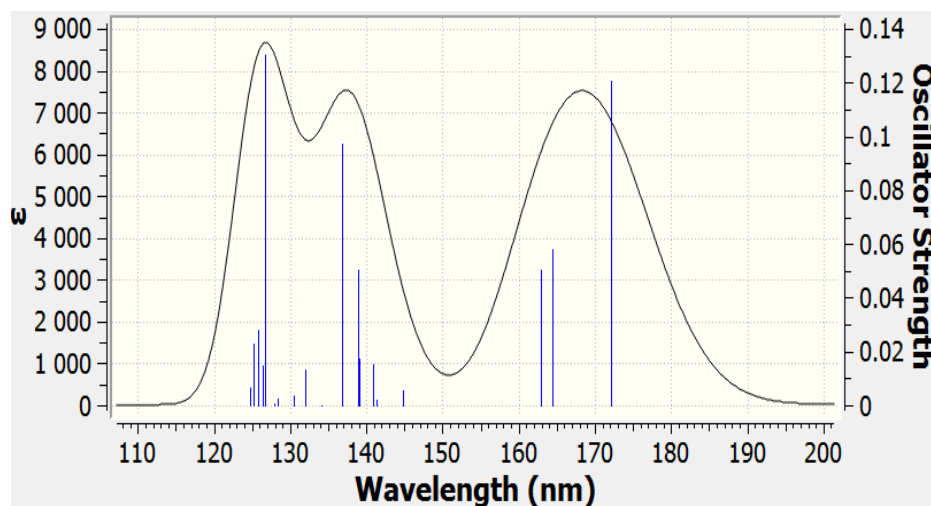


Рис. 4.3. Спектр оптичного поглинання мономерною ланкою поліаміду-6.

Видно, що довгохвильова смуга знаходиться в положенні з максимумом біля $\lambda_{\max} = 168$ нм. Для димерної ланки полімеру вигляд спектру оптичного поглинання не змінюється.

На рис.4.4. наведено оптимізовану геометрію барвника МС та розподіл зарядів на атомах.

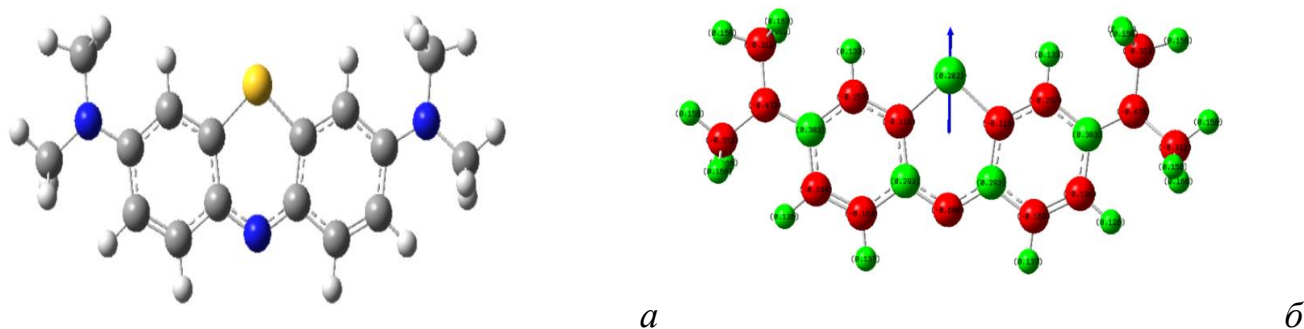


Рис. 4.4. Оптимізована геометрія барвника МС (а) та розподіл зарядів на атомах (б).

Видно, що як і для ПА має місце істотний перерозподіл зарядів на атомах з найбільшими значеннями позитивного заряду ($q=+0.383e$).

На рис. 4.5 наведено розподіл електронних рівнів, форми молекулярних орбіталей та їх локалізація в області енергетичної щілини для мономерної ланки МС.

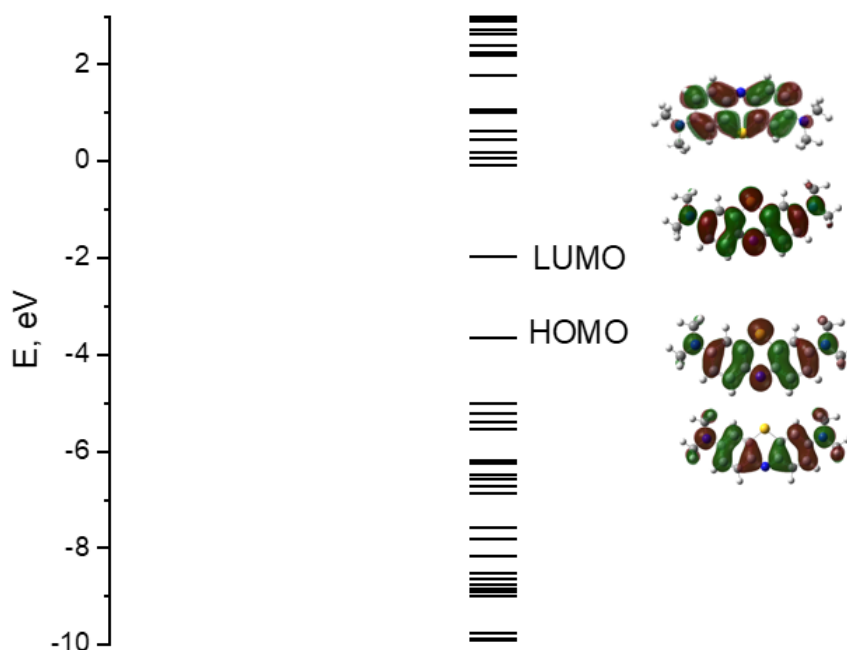


Рис. 4.5. Розподіл електронних рівнів, форма молекулярних орбіталей та їх локалізація в області енергетичної щілини для мономерної ланки МС.

На рис.4.6. наведено спектр оптичного поглинання пономерноїметиленового синього.

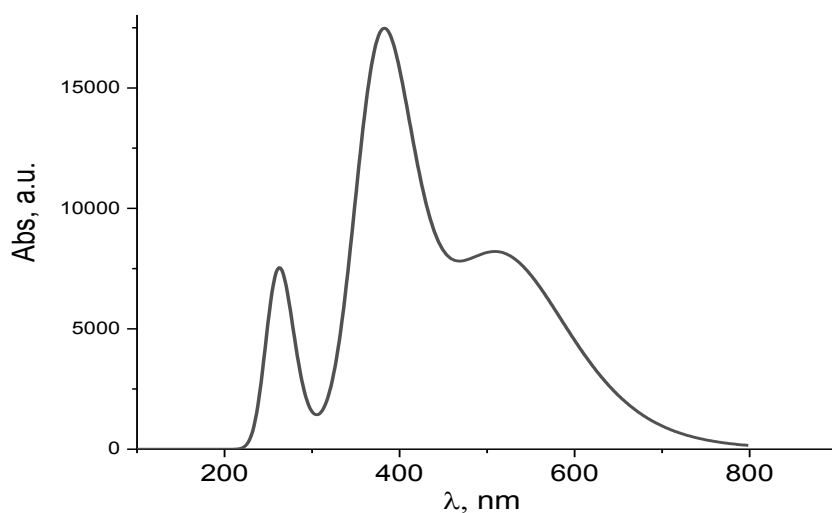


Рис. 4.6. Спектр оптичного поглинання МС.

Видно що спектр поглинання МС суттєво відрізняється від аналогічного спектру для поліаміду 6. Наявні максимуми поглинання при 262, 382 та 514 нм.

На рис. 4.7 показано оптимізовану геометрію комплексу ПА-метиленового синього.

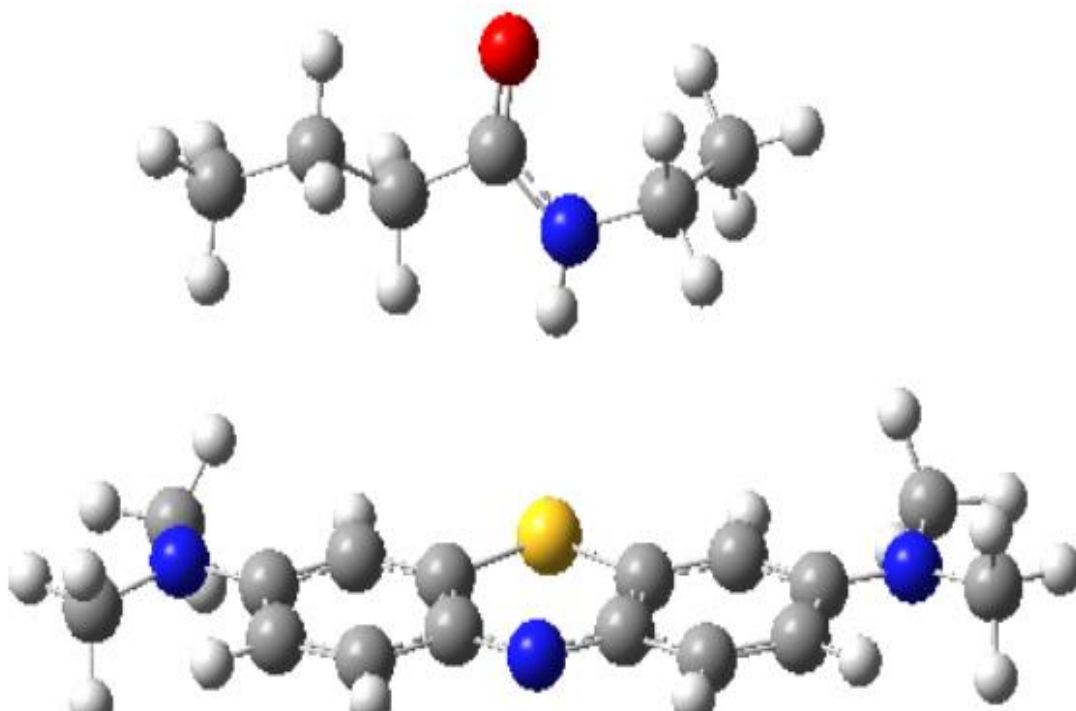


Рис. 4.7. Оптимізована геометрія комплексу ПА-МС.

Дипольний момент цього комплексу збільшився порівняно з чистим ПА і дорівнює $D = 4,6$ Дебая. На рис. 4.8. показано розподіл електронних рівнів, форму молекулярних орбіталей та їх локалізацію в області забороненої зони для поліаміду-6, МС та РА-МС

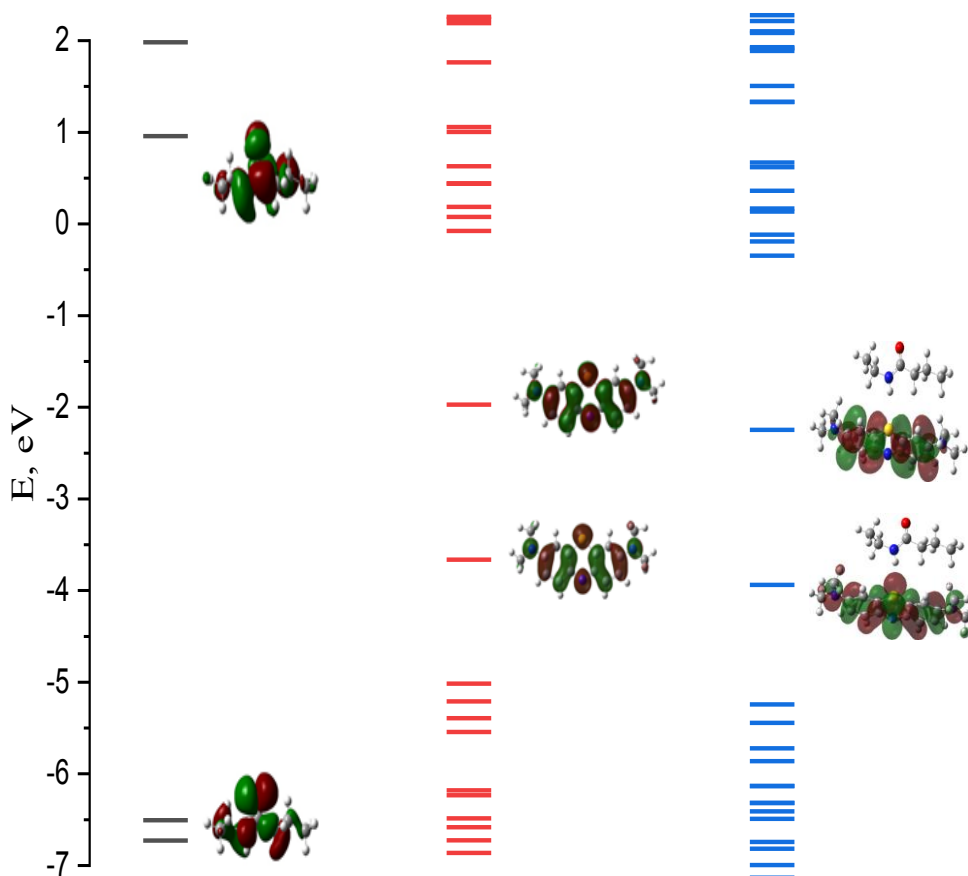


Рис. 4.8. Розподіл електронних рівнів, форма молекулярних орбіталей та їх локалізація в області забороненої зони для поліаміду-6, МС та РА-МС.

Електронні рівні полімеру становлять $-6,5$ eV для НОМО і 1 eV для LUMO, які визначають перший електронний перехід, який знаходиться в діапазоні високих енергій і відповідає за поглинання полімеру в ультрафіолетовому діапазоні. Молекулярні орбіталі відносяться до типу σ і міцно зв'язані, а при

комплексоутворенні з барвником не утворюють орбіталей, локалізованих на обох компонентах комплексу. НОМО та LUMO комплексу делокалізовані на π -кон'югованому хромофорі барвника, як і в самому барвнику, і злегка зміщені через наявність полімерного зв'язку. На рис. 4.9. показано спектри оптичного поглинання мономерної ланки ПА-6, МС, ПА-6-МС.

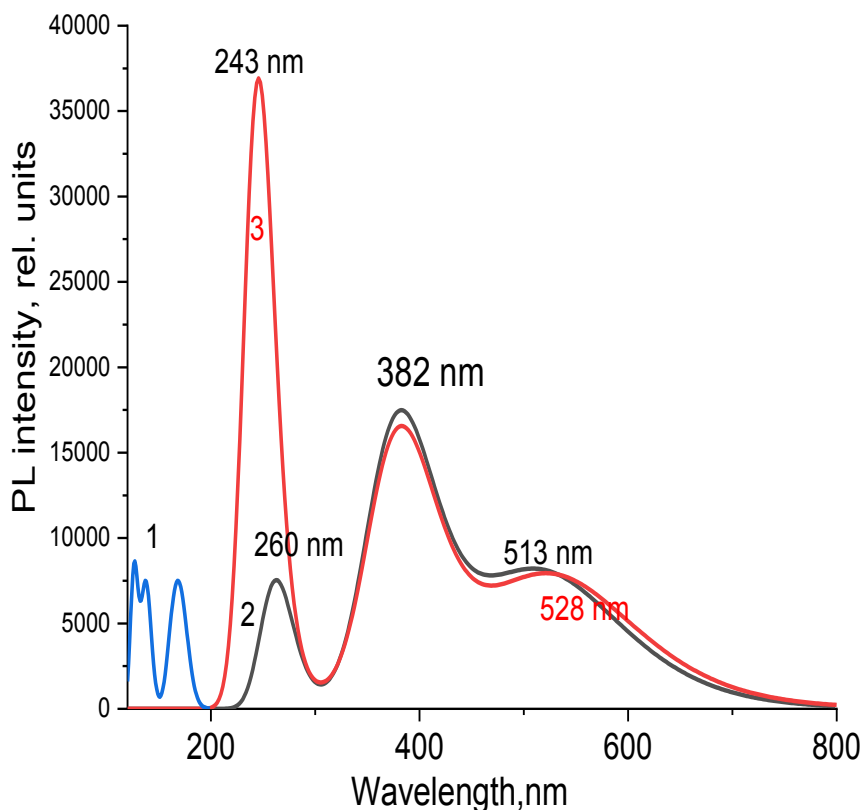


Рис. 4.9. Спектри оптичного поглинання мономерної ланки ПА-6 (1), МС (2), ПА-МС (3).

Спектр оптичного поглинання молекули поліаміду в комплексі з барвником не зазнав помітних змін. При цьому спостерігається перебудова спектра оптичного поглинання МС. Спостерігається зсув в ультрафіолетову область смуги від 260 до 243. Інтенсивність цієї смуги зростає порівняно з іншими смугами барвника. Смуга оптичного поглинання МС в комплексі змістилася з положення максимуму в довгохвильову область від 513 до 528 нм. Таким чином, в комплексі основні зміни

оптичного поглинання відбуваються для МС, що може призвести до більш значної делокалізації доступних π -електронів.

4.2. Фізичні властивості поліаміду -6

В залежності від термічних умов виготовлення зразків ПА-6 утворюються різні форми кристалічної структури, які істотно впливають на властивості даного полімеру. Присутність цих форм проявляється на дифракційних картинах розсіяння рентгенівських променів, властивих відповідним сингоніям. В інтервалі кутів дифракції 2θ до 40° α -форма кристалічної структури проявляється у вигляді двох більш інтенсивних піків (200) і (002) + (202) = 010 і одного піка (001) γ -форми кристалічної форми моноклінної сингонії. На рис. 4.10 наведено дифракційну картину рентгенівських променів для об'ємного зразка поліаміду-6, що пройшов вказану раніше термомеханічну обробку.

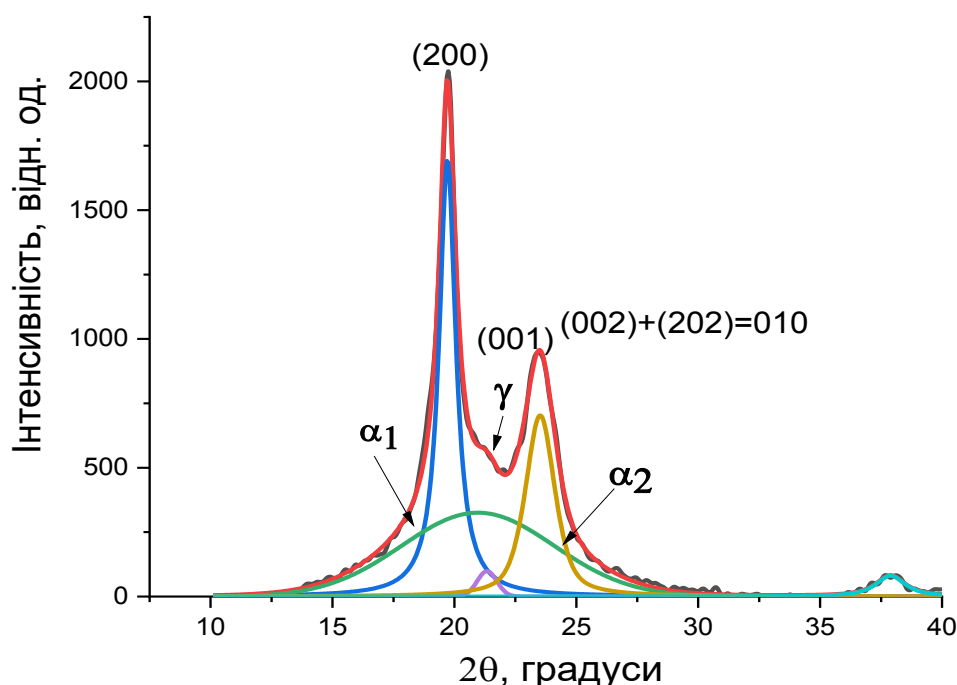


Рисунок 4.10. Рентгенодифракційне зображення об'ємного зразка поліаміду-6 ($\lambda=0,54$ нм, $T=293$ К).

Так, для α -фази характерні дві смуги біля 3,2 і 8,7 ТГц з великим поглинанням і ряд менш інтенсивних смуг. У випадку γ -фази виникають дві широкі смуги поглинання біля 3,2 і 9,3 ТГц. З дифракційної картини крім ліній, що належить α - та γ -фазам видно присутність гало, зумовленого присутністю аморфної фази.

На рис.4.11. показано поведінку ступеня кристалічності в допованих композитах ПА-6-МС

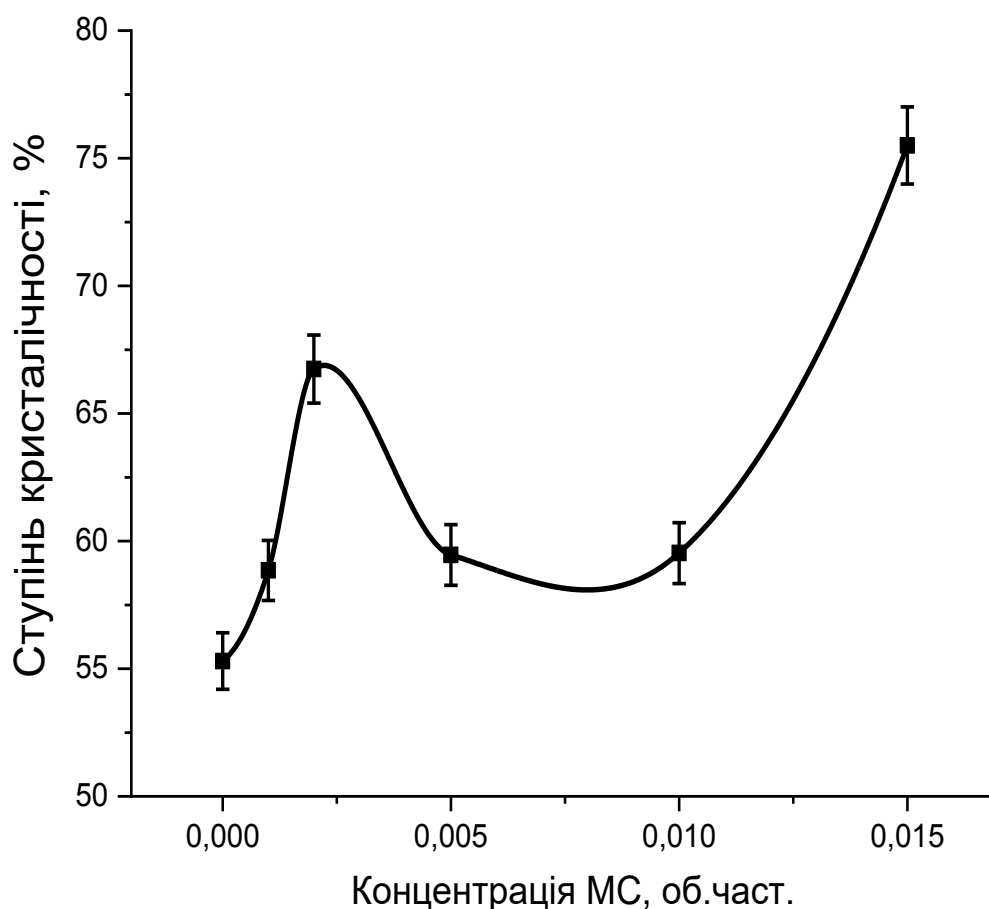


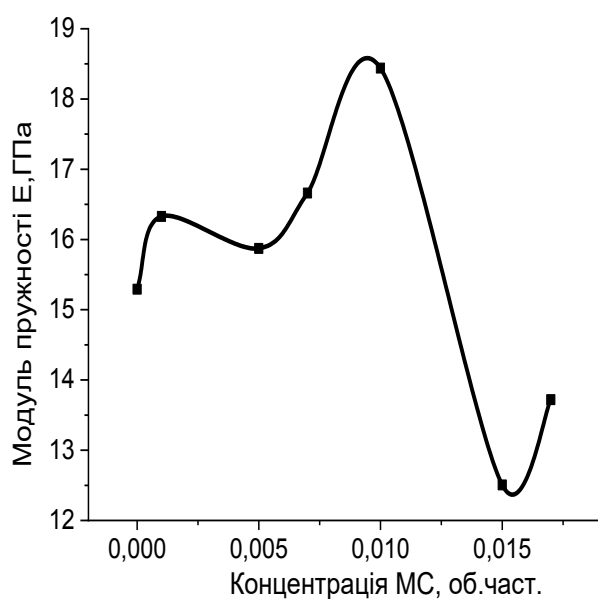
Рис.4.11. Залежність ступеня кристалічності від концентрації барвника в допованих композитах ПА-6-МС ($T = 295\text{K}$).

Ступінь кристалічності для полімерної системи ПА-6-МС змінюється складним чином в залежності від вмісту МС. За малої концентрації біля 0,002 об. част. на розглянутій залежності виникає максимум після якого зростання вмісту МС

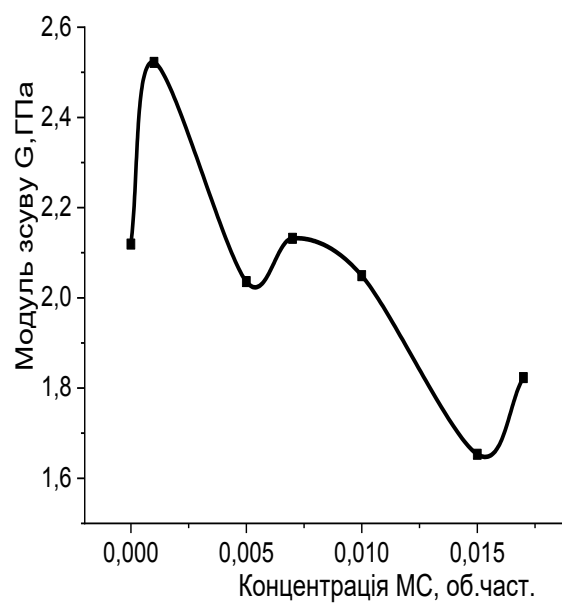
приводить до різкого збільшення ступеня кристалічності. При цьому, вже у чистому ПА формується висока ступінь кристалічності біля 55%. Дана кристалічна структура відповідає α -фазі, параметри ґратки якої істотно визначаються наявністю водневих зв'язків між компонентами амідних груп сусідніх ланцюгів. Виявлення зростання ступеня кристалічності зумовлено процесами зародкоутворення кристалічної фази в полімерній матриці на центрах, якими виступають як мономерні так і димерні компоненти МС.

Морфологічні перетворення, зумовлені присутністю МС супроводжується складною трансформацією динамічних механічних властивостей ланцюгів ПА-6. При цьому необхідно врахувати, що аморфна складова полімерної матриці знаходиться в склоподібному стані, оскільки температура переходу у високоеластичний стан для ПА-6 $T_g \approx 56^\circ \text{C}$. Крім того, за частоти ультразвуку 1 МГц всі можливі релаксаційні процеси заморожені і динамічні властивості пов'язані лише з пружною компонентою деформації. На рис.4.12 представлено концентраційні залежності динамічних механічних характеристик для об'ємних допованих композитів ПА-6-МС.

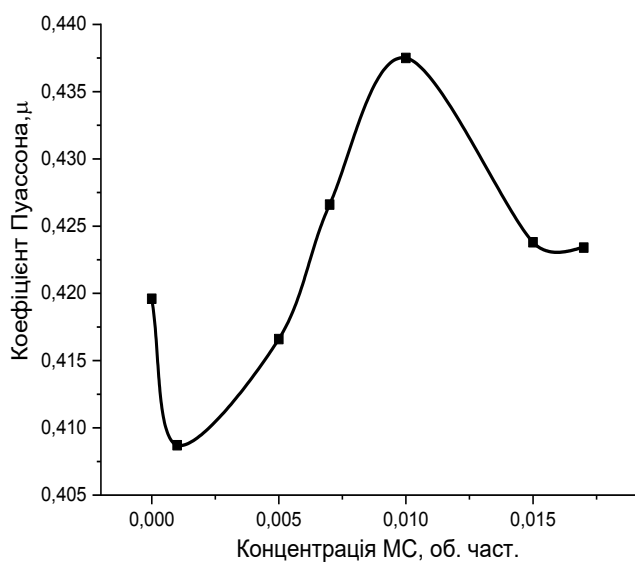
Спостерігається складна поведінка динамічних модулів пружності (E) і зсуву (G) при підвищенні вмісту допанта метиленового синього в полімерній матриці поліаміду-6 з α -кристалічною фазою. Видно, що величини динамічних модулів значно перевищують статичні значення, отримані з кривих розтягу напруження – деформація. Всі пружні характеристики мають відмінності в концентраційній залежності. Водночас, для обох модулів можна відмітити два інтервали концентрацій в яких поведінка механічних властивостей змінюється [92-105]. Так, модуль пружності зростає до концентрації $\phi = 0,010$ об.част. МС, а при подальшому збільшенні вмісту допанта його значення спадає. Аналогічно, модуль зсуву зростає до концентрації $\phi = 0,002$ об.част., а при подальшому зростанні концентрації МС, його значення також починає зменшуватися. Можна припустити, що вказані зміни модулів відбуваються внаслідок впливу допанта на кристалічну структуру ПА-6. З ростом вмісту МС, за малих концентрацій, допант відіграє роль центрів зародження кристалічної фази, що призводить до покращення механічних характеристик.



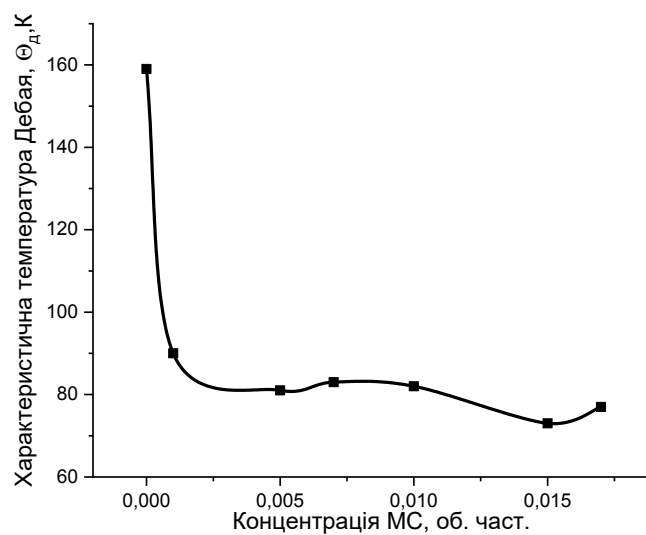
а



б



в



г

Рис. 4.12. Залежності динамічних модулів пружності E (а) і зсуву G (б), коефіцієнта Пуассона (в), температури Дебая (г) поліаміду-6 з α -формою

кристалічної фази, який структурно функціоналізовано допантом метиленовим синім, (частота навантаження ν 1МГц та при $T = 293$ К).

З подальшим підвищенням вмісту МС, він відіграє деградаційну роль, можливо внаслідок порушення водневих зв'язків і формування дефектної структури з ростом числа пасток для носіїв заряду. При високих концентраціях МС модулі допованого ПА-6 мають менші значення ніж для чистого полімеру.

Можна припустити, що наявність максимумів і мінімумів для модулів свідчить також про формування взаємодії між різними функціональними групами ланцюгів та барвника. Наявність такої взаємодії відмічалася по зміні спектрів ІЧ-поглинання для іншої системи PVA/PVP-МС [106]. В даній системі особливо чутливими до вмісту допанта були C=C та C=O групи. Аналогічний висновок можна зробити відносно карбонільної групи, яка входить до амідної групи ланцюга ПА-6 і також є відповідальною за утворення карболанцюгових зв'язків.

Таким чином, допування полімерної матриці ПА-6 барвником вже за малих концентрацій істотно впливає на пружні властивості молекулярних ланцюгів, що визначає параметри потенціальних бар'єрів для стрибкової провідності поляронів та/або біполяронів.

При розгляді фізичних властивостей полімерних композитів з використанням поліамідів важливе значення мають тип поліаміду та наповнювача. Переважно розглядається створення нанокompозитів з покращеними електропровідними властивостями. Серед поліамідів представляють інтерес ароматичні поліаміди. Так, при вивченні електропровідності полімерного нанокompозиту на основі фторзамісного ароматичного поліаміду (поліамід-24) з графеновими наповнювачами. У вказаному полімері має місце спряжена система, що складається з двох бензольних кілець в ланцюзі, які зв'язані між собою пептидним зв'язком -CO-NH-. В окремому випадку можна припустити, що π -електрони карбонільної групи C=O пептидного зв'язку і неподілена пара електронів амідної групи NH того ж зв'язку можуть разом з π -електронами бензольних кілець сформувати загальну спряжену систему. В загальному випадку цього не відбувається, оскільки має місце

гнучкість цих поліамідів, зумовлена обертаннями навколо N-Ph і C-Ph зв'язків, незважаючи на відсутність обертання навколо C-N зв'язків. З цієї причини поліаміди, що складаються з бензольних кілець, розділених пептидними зв'язками, залишаються діелектриками, оскільки однорідна колективна π -електронна система не формується. Водночас, не виключена можливість взаємодії π -системи фрагментів поліаміду, в тому числі пептидної групи CO-NH- і спряженими фрагментами допантів. Відомо, що π -електронні системи здатні наближатися на відстані 0,34 нм. Так, при виборі допантом полімерної матриці поліамід-6 графену відмічається виникнення стекової взаємодії, що супроводжується зміщенням енергетичних рівнів модельних структур полімеру і графену. При цьому, в делокалізації π -електронів приймають участь більш високі молекулярні орбіталі HOMO -3 і LUMO+2 на відміну від граничних молекулярних орбіталей HOMO і LUMO. Ширина енергетичної щілини в системі поліамід-24 –графен падає до величини 4,4 еВ в порівнянні із значенням 6 еВ для полімеру, що пояснюється появою згаданої стекової взаємодії. Таким чином, з допуванням полімеру графеном енергетичний бар'єр зменшується. Виникнення π -електронних містків, створених графеном між мономерними ланками поліаміду, що відбувається внаслідок появи стекової взаємодії між π -системами фрагментів полімеру і графену, приводить до підвищення електропровідності полімеру.

В структурі ПА-6 відсутні фенольні кільця, що відповідають π -спряженим системам. Разом з тим, присутність поліамідних груп за умови структурної функціоналізації ПА-6 допантом метиленовим синім, будова якого включає кілька бензольних кілець, також може сприяти появі стекової взаємодії між окремими фрагментами полімерної матриці та допантом. Такій взаємодії може сприяти існуючий водневий зв'язок, а також зшивання між фрагментами ланцюгів, що включають метиленові групи CH_2 . Присутність вказаних взаємодій може підсилювати тунельне міжланцюгове і внутрішньоланцюгове перенесення зарядів і, як наслідок, підвищувати електропровідність допованої МС полімерної матриці.

На рис.4.13. наведено залежність електропровідності ПА-6 від вмісту МС.

Видно, що електропровідність чистого ПА-6 з α -формою кристалічної структури дорівнює $\sigma \approx 10^{-12,7}$ См/см. З допуванням полімеру МС електропровідність збільшується від $-12,7$ до $-11,9$ См·см $^{-1}$ тобто збільшення електропровідності досягає близько одного порядку. За більш високих концентрацій вплив допанта майже відсутній. Можна припустити, що вихід концентраційної залежності на насичення зумовлений агрегацією молекул допанта. За менших концентрацій МС має місце зростання тунельних переходів в полімерній матриці, зумовлене виникненням в тому числі стекової взаємодії, яка індукує створення нових каналів провідності за рахунок допанта.

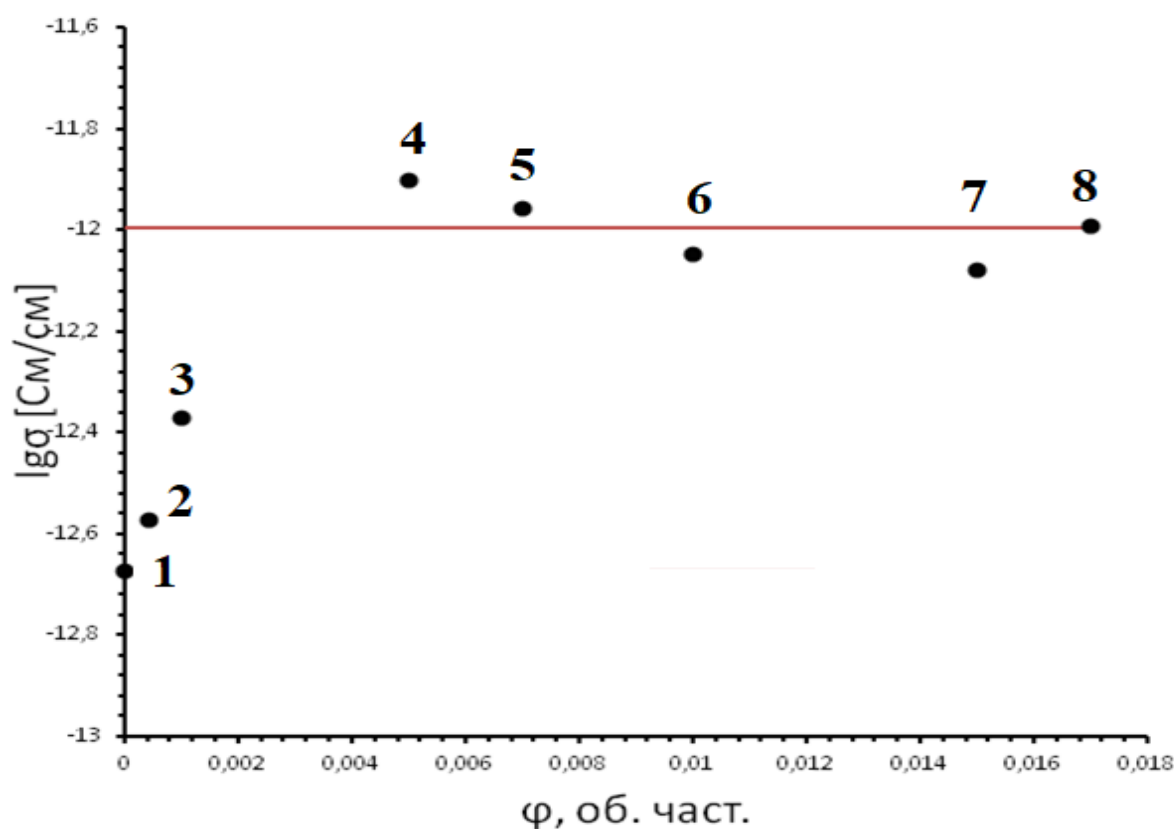


Рис. 4.13. Залежність електропровідності (в логарифмічній шкалі) від об'ємного ПА-6 з α -формою кристалічної фази від концентрації МС 0 (1), 0,001 (2), 0,002 (3), 0,005 (4), 0,007 (5), 0,01 (6), 0,015(7), 0,017 об. част. (8) ($T=293K$).

Також очевидно, що електропровідність в даній системі обумовлена стрибками поляронів та/або біполяронів з локалізованих енергетичних станів та

значенням енергії активації. Існує багато факторів, які впливають на дану величину, серед яких ступінь кристалічності, тобто взаємодія макромолекул полімеру з молекулами допанта [91, 105].

4.3. Спектр КРС поліаміду -6

У випадку утворення зв'язків між ланцюгами полімерів і матеріалом модифікатора можливою є перебудова не лише електронної структури ПА-6, а також його коливних спектрів, зумовлених раманівським розсіянням.

На рис. 4.14. наведено спектр раманівського розсіяння для об'ємного зразка ПА-6.

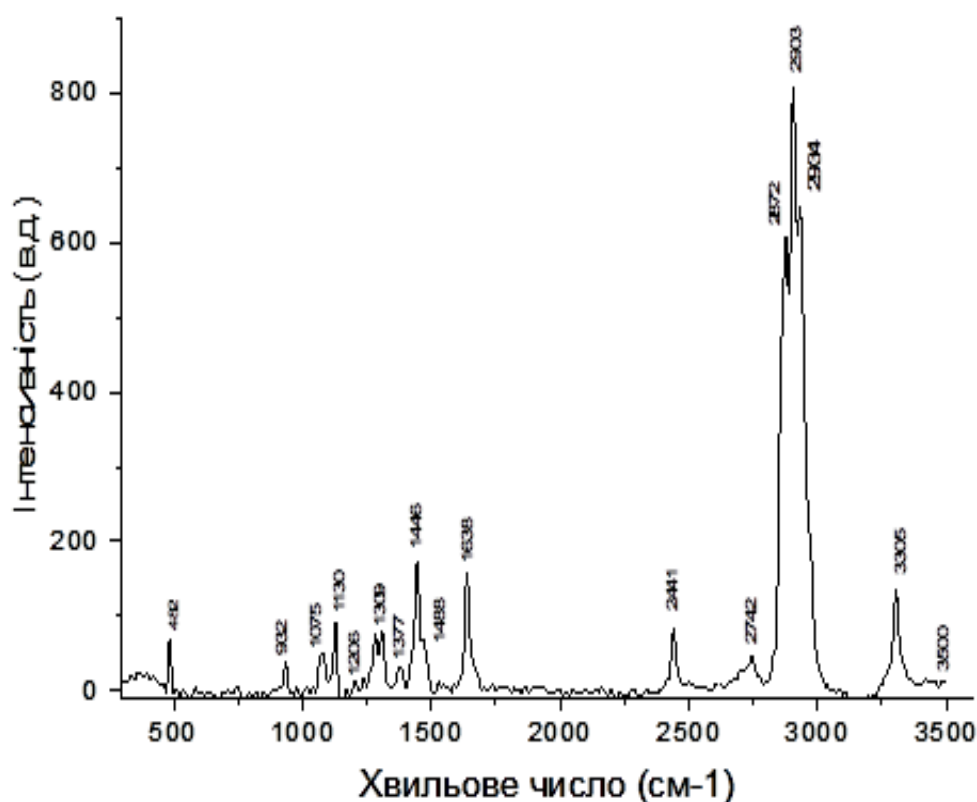


Рис. 4.14. Спектр раманівського розсіяння для об'ємного зразка ПА-6 ($\lambda_{\text{зб}}=514$ нм, $T=293$ К).

Спектр раманівського розсіяння ПА-6 включає набір смуг різної інтенсивності, що відповідають коливним модам різного типу. Цей спектр добре узгоджується з наведеними раніше спектрами комбінаційного розсіяння світла [91]. Так, в інтервалі від 580 до 630 cm^{-1} має місце широка малоінтенсивна смуга, відповідає коливним модам амід VI (g N-H), амід IV (d C=O). Поблизу 932 cm^{-1} виникає смуга, зумовлена розтягом C–CO. В спектрі мають місце більш інтенсивні смуги біля 1075 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , що властиві коливним модам розтягу C–C. Менш інтенсивні смуги в інтервалі між смугами 1130 cm^{-1} і 1309 cm^{-1} пов'язані з віяльними (N–H), амідною III, крутильною (CH₂) коливними модами. Спостерігається мало інтенсивна смуга біля 1377 cm^{-1} та сильно інтенсивна смуга біля 1446 cm^{-1} , що пов'язані з віяльними та згинними коливаннями метиленової групи CH₂. Поблизу 1638 cm^{-1} смуга відповідає коливній моді амід I (n C=O). Сукупність смуг біля 2872, 2903, 2934 cm^{-1} зв'язані з симетричним та антисиметричним розтягом в метиленових групах CH₂. Інтенсивною для ПА-6 є також смуга біля 3305 cm^{-1} , що зумовлена валентними коливаннями функціональної групи поліамідного зв'язку N–H. Особливості структури поліамду-6, які проявляються в коливних спектрах, також узгоджуються з розрахунками КРС при врахування в моделі ПА-6 лише кількох мономерних ланок.

4.4. Квантово-хімічне моделювання спектрів КРС системи ПА-6 – МС

Комп'ютерне моделювання спектрів КРС для полімерів із використанням програмного пакету Gaussian взагалі є некоректним, оскільки вимагає обмежуватися окремими молекулами. Такими молекулами для полімеру зручно вибирати мономерні ланки. Із зростанням числа таких мономерних ланок в молекулі виникають зміни їх конформації, що впливають на поведінку спектрів КРС. Врахування не лише наявності зигзаг- транс-конфігурації молекулярної будови, а також перебудови лінійної конформації до конформації у вигляді згину молекулярного ланцюга показує для кількох ланок поліаміду 6 (ПА6) краще

узгодження розрахованих і експериментально отриманих частот коливних мод. Такий результат з'являється, незважаючи на те, що рівноважне значення конформацій у вигляді зігнутої молекули є дуже малим. Можна припустити, що в реальності число таких молекул внаслідок існування періодичних граничних умов в твердому полімері є насправді значним. Разом з тим, збільшення довжини полімерних ланок не приводить до появи нових, явно виражених коливних мод, а має місце лише уширення смуг, отриманих за менших довжин полімерного ланцюга.

На Рис. 4.15 наведено оптимізовану геометрію молекули $(C_6H_{11}NO)_1$, що відповідає одній мономерній ланці ПА6.

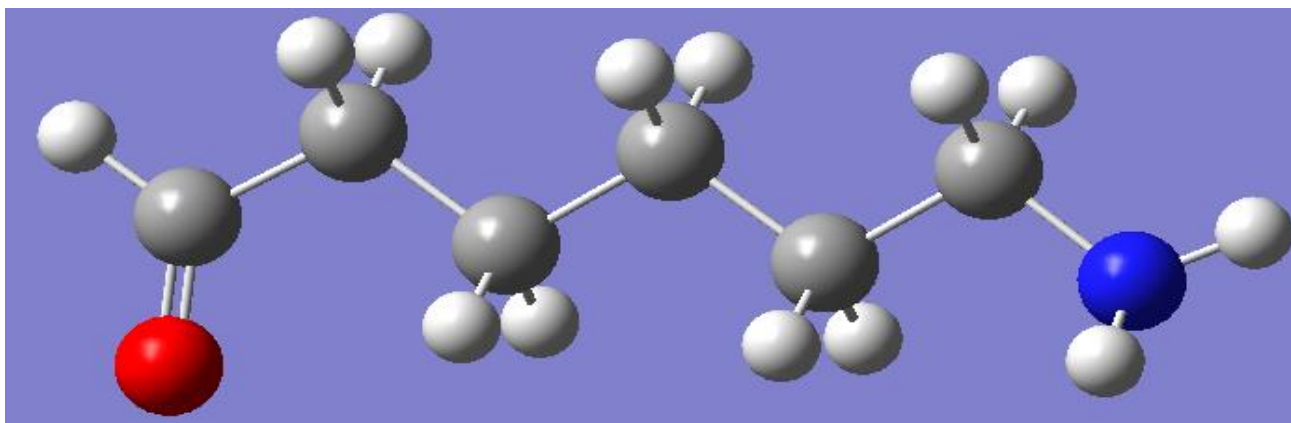
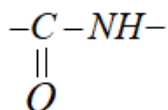


Рис.4.15. Оптимізована геометрія молекули $(C_6H_{11}NO)_1$, що відповідає одній мономерній ланці ПА6.

На Рис.4.16. показано будову згаданої пономерної ланки поблизу пептидного зв'язку



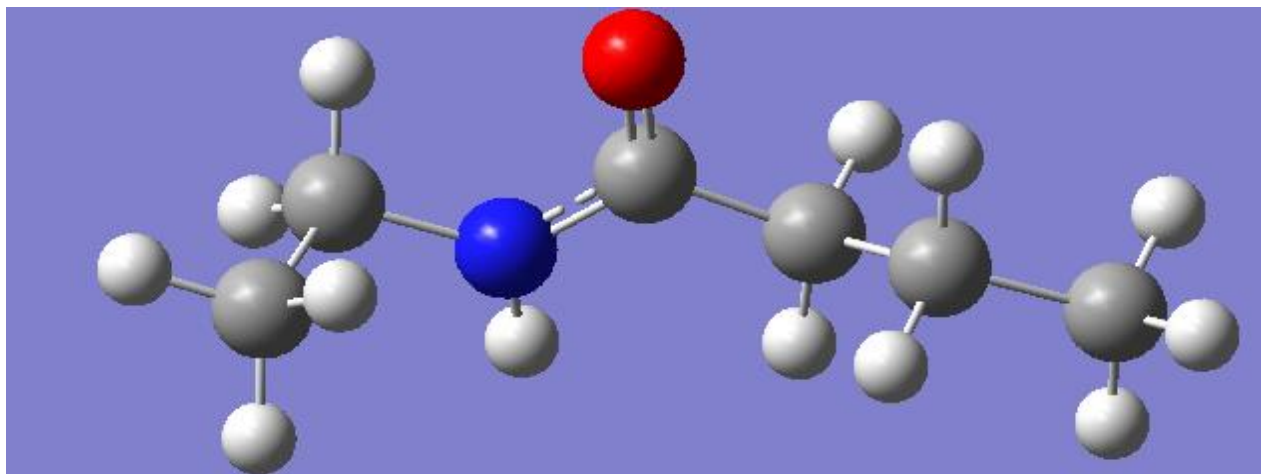


Рис.4.16. Оптимізована геометрія молекули $(C_6H_{11}NO)_1$, що відповідає довжині однієї мономерної ланки ПА6 поблизу пептидного зв'язку.

На Рис.4.17. представлено ту саму молекулу, в якій пептидний зв'язок зміщений.

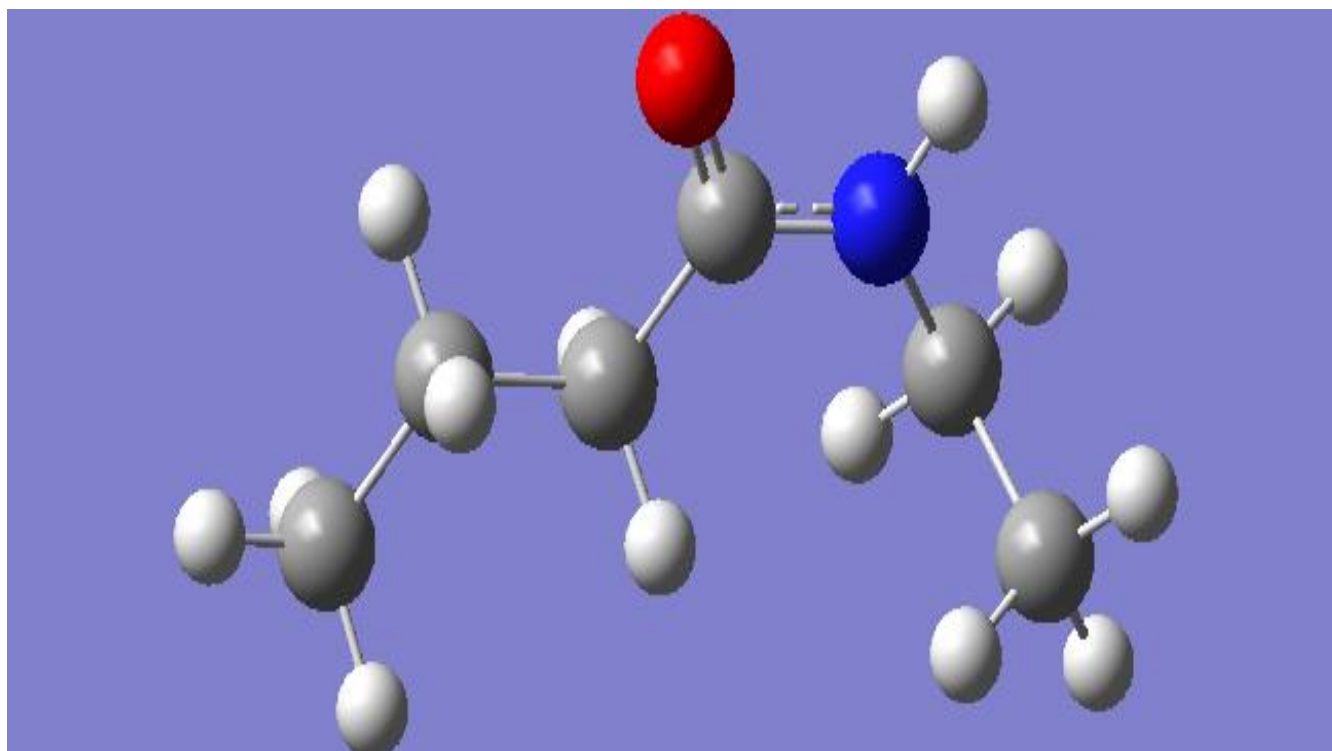


Рис.4.17. Оптимізована геометрія молекули $(C_6H_{11}NO)_1$, що відповідає довжині однієї мономерної ланки ПА6 зі зміщеним пептидним зв'язком.

Видно, що у всіх розглянутих молекулах зберігається зигзаг-транс-конфігурація, конформація поступово перебудовується від лінійного до зігнутого ланцюга.

На Рис.4.18. представлено розрахований спектр КРС молекул $(C_6H_{11}NO)_1$, мономерну будову яких наведено на Рис.4.15-4.17.

Інтенсивні смуги з'являються в діапазоні частот 1250-1700 cm^{-1} та поблизу 3000 і 3500 cm^{-1} . Для кожної з конформацій молекул частоти смуг відповідають певним значенням, тобто коливні моди зміщені. Особливо помітними є зміщення частот для валентних коливань метиленових груп CH_2 біля 3000 cm^{-1} і аміногрупи NH поблизу 3500 cm^{-1} .

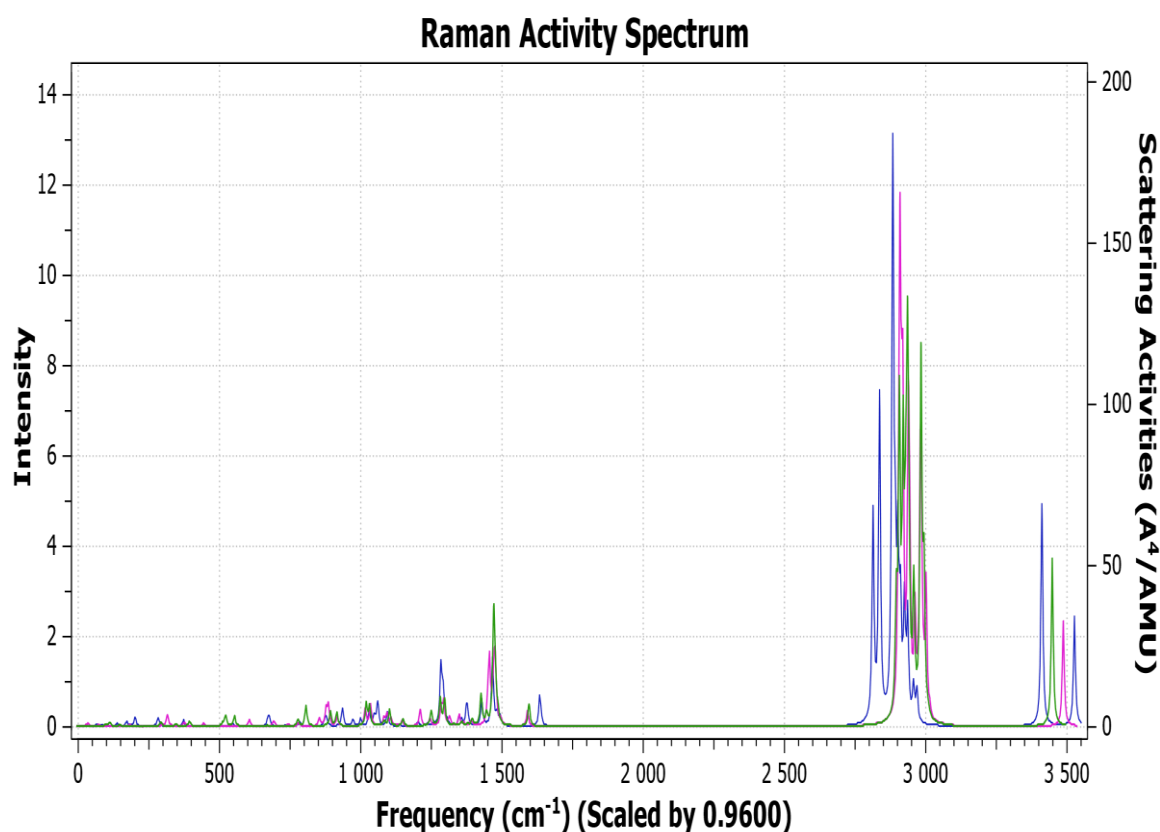


Рис. 4.18. Розраховані спектри КРС молекул $(C_6H_{11}NO)_1$, 1, 2, 3 відповідно, оптимізована геометрія яких відповідає лінійній конформації (Рис.4.15, синя лінія), легко зігнута конформація (Рис.4.16, рожева лінія), сильніше зігнута конформація (Рис. 4.17, зелена лінія).

В Таблицях 4.2-4.4. наведено номери коливних мод, розраховані та експериментальні значення частот для кожної з розглянутих молекул.

Видно, що у випадку вибору різних конформаційних станів пономерної ланки молекули ПА6 ($C_6H_{11}NO$)₁ розраховані частоти різних коливних мод в різній мірі узгоджуються з експериментальними результатами. Так, для лінійної зигзаг-конфігурації добре узгодження спостерігається для коливних мод з номерами 19, 39, 43, 48. Для молекули ($C_6H_{11}NO$)₁, узгодження покращується для більшого числа коливних мод. Водночас, в більшій мірі, особливо для високочастотних коливних мод, узгодження між розрахованими та експериментальними значеннями частот покращується для цис-конфігурації даної молекули.

Таблиця 4.2.

Частоти розрахованих $\nu_{\text{розрах}}$ і експериментальних $\nu_{\text{експ}}$ коливних мод і типи коливань для молекули ($C_6H_{11}NO$)₁, що відповідає одній мономерній ланці ПА6

Номер коливної моди	$\nu_{\text{розрах}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{експ}}$, см ⁻¹	Тип коливань
19	935	932	C–CO розтяг
24	1060	1075	C–C розтяг
30	1284	~1309	CH ₂ кручення
31	1292	~1309	CH ₂ кручення
39	1466	1446	CH ₂ згинні
43	1633	1638	Амід I (n C=O)
46	2837	2441	CH ₂ симетричний розтяг
48	2884	2872	CH ₂ симетричний розтяг
56	3441	3305	N–H розтяг

Таблиця 4.3.

Частоти розрахованих $\nu_{\text{розра}}$ і експериментальних $\nu_{\text{експ}}$ коливних мод і типи коливань для молекули $(C_6H_{11}NO)_{1^1}$, що відповідає довжині однієї мономерної ланки ПАБ поблизу пептидного зв'язку

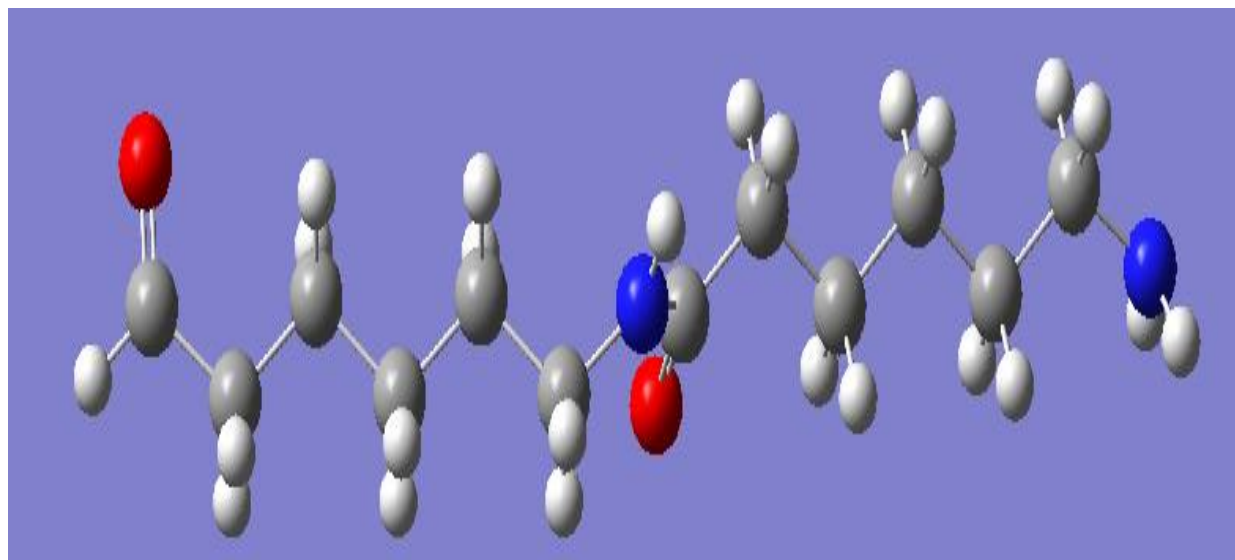
Номер коливної моди	$\nu_{\text{розра}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{експ}}$, см^{-1}	Тип коливань
19	935	932	C–CO розтяг
24	1060	1075	C–C розтяг
30	1284	1309	CH ₂ кручення
31	1292	~1309	CH ₂ кручення
39	1466	1446	CH ₂ згинні
43	1633	1638	Амід I(n C=O)
46	2837	2441	CH ₂ симетричний розтяг
48	2884	2872	CH ₂ симетричний розтяг
56	3441	3305	N–H розтяг

Таблиця 4.4.

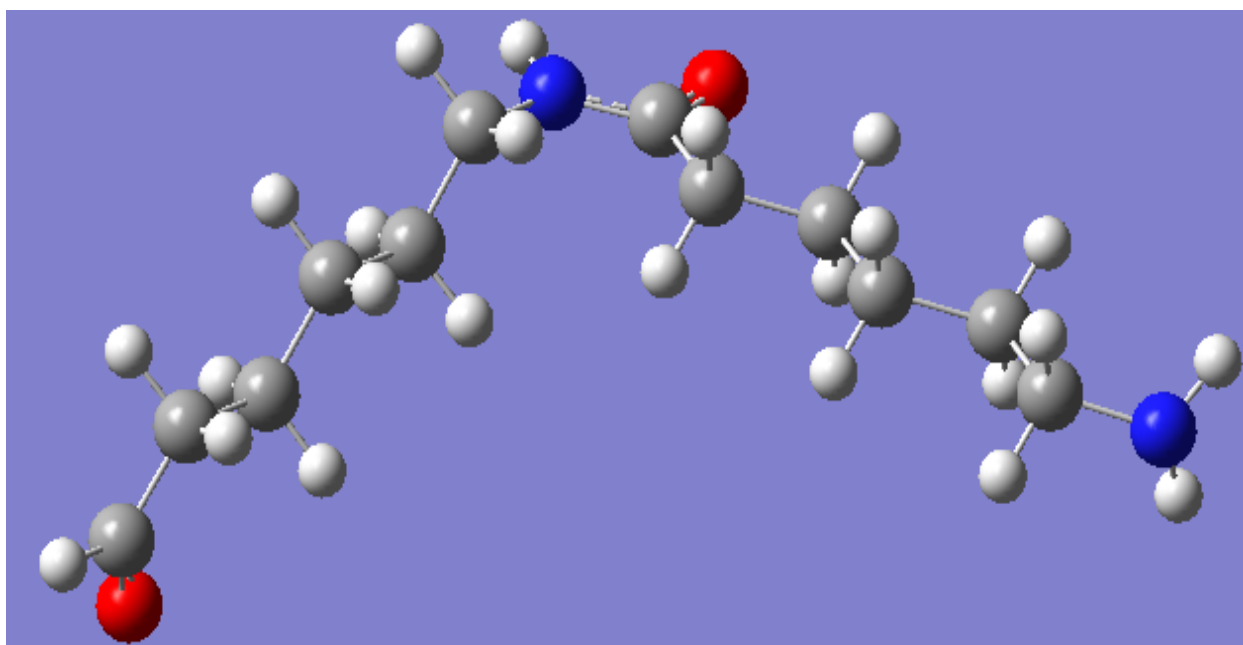
Частоти розрахованих $\nu_{\text{розра}}$ і експериментальних $\nu_{\text{експ}}$ коливних мод і типи коливань для молекули $(C_6H_{11}NO)_{11}$, що відповідає довжині однієї мономерної ланки ПАБ зі зміщеним пептидним зв'язком

Номер коливної моди	$\nu_{\text{розра}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{експ}}$, см^{-1}	Тип коливань
20	916	932	C–CO розтяг
22	1031	1075	C–C розтяг
25	1102	1130	C–C розтяг
29	1281	~130 9	CH ₂ кручення
30	1297	~130 9	CH ₂ кручення
40	1472	1446	CH ₂ згинні
44	1596	1638	Амід I (n C=O)
45	2895	2872	CH ₂ симетричний розтяг
46	2907	2903	CH ₂ симетричний розтяг
49	2935	2934	CH ₂ асиметричний розтяг
57	3448	3500	N–H розтяг

На Рис.4.19. (а) показано лінійну конформацію двох мономерних ланок ПА6, об'єднаних пептидним зв'язком. Молекулярна структура цих ланок може бути записана $(C_6H_{11}NO)_2^1$. У випадку обертання навколо зв'язків $C - C$ біля пептидного зв'язку формується зігнута конформація молекули $(C_6H_{11}NO)_2^2$, Рис.4.19 (б).



a



б

Рис.4.19. Оптимізована геометрія молекул $(C_6H_{11}NO)_2^1$ з лінійною конформацією (а) та $(C_6H_{11}NO)_2^2$ зі згином (б), що відповідають двом мономерним ланкам ПА 6.

Зміна конформації молекул $(C_6H_{11}NO)_2$ не істотно впливає на загальний вигляд розрахованого спектру КРС. В порівнянні з спектром КРС для молекул $(C_6H_{11}NO)_1$ смуги коливних мод для обох конформацій молекул $(C_6H_{11}NO)_2$ зміщені в меншій мірі. Водночас, зміна конформації супроводжується виникненням додаткових смуг коливних мод, Рис. 4.20.

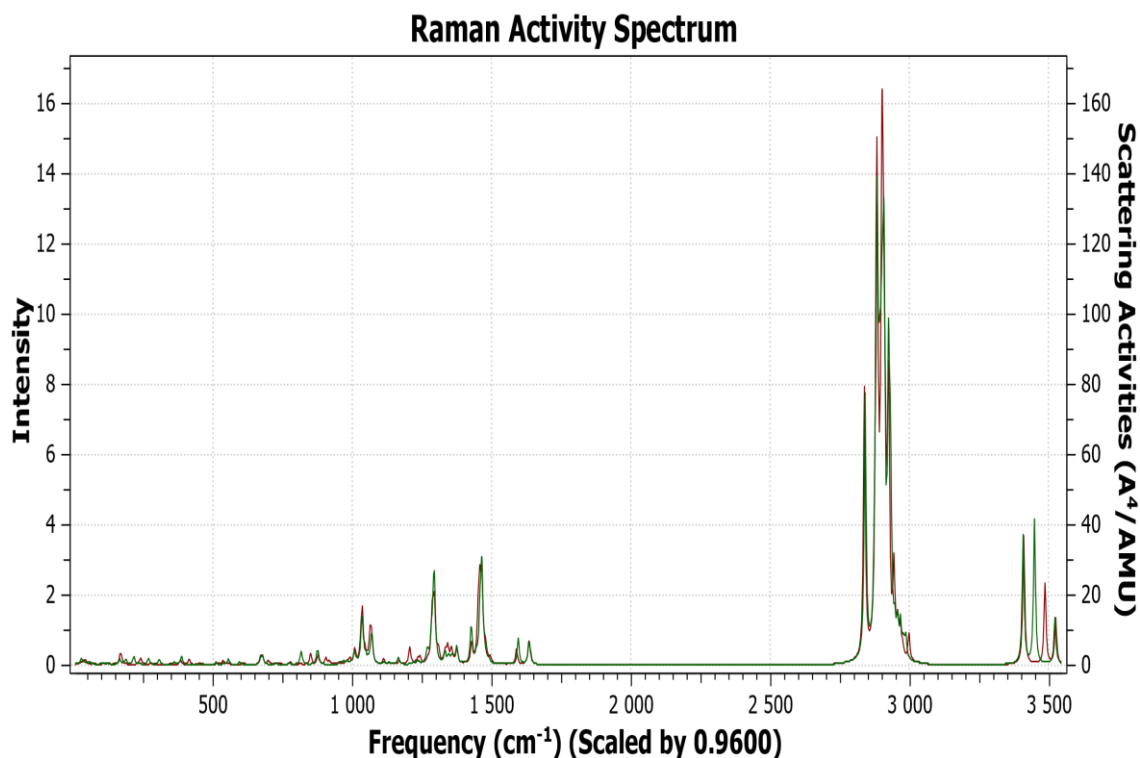


Рис. 4.20. Розраховані спектри КРС молекул $(C_6H_{11}NO)_{2^1}$ з лінійно (червона лінія) та $(C_6H_{11}NO)_{2^2}$ із зігнутою (зелена лінія) конформаціями, що відповідають двом мономерним ланкам ПА 6.

Зміна конформації ще в більшій мірі проявляється для більш довгих ланцюгів полімеру ПА 6. Для молекул $(C_6H_{11}NO)_{3^1}$ і $(C_6H_{11}NO)_{3^2}$, що складаються з трьох мономерних ланок, ці конформаційні зміни показано на Рис. 4.21.

Видно, що для вказаних молекул виникає згин, який є значно більшим для молекули $(C_6H_{11}NO)_{3^2}$. Вибір більш довгого ланцюга та зміна конформації супроводжується перерозподілом інтенсивності смуг КРС, їх зменшенням, але не приводить до істотних змін спектру, Рис.4.22.

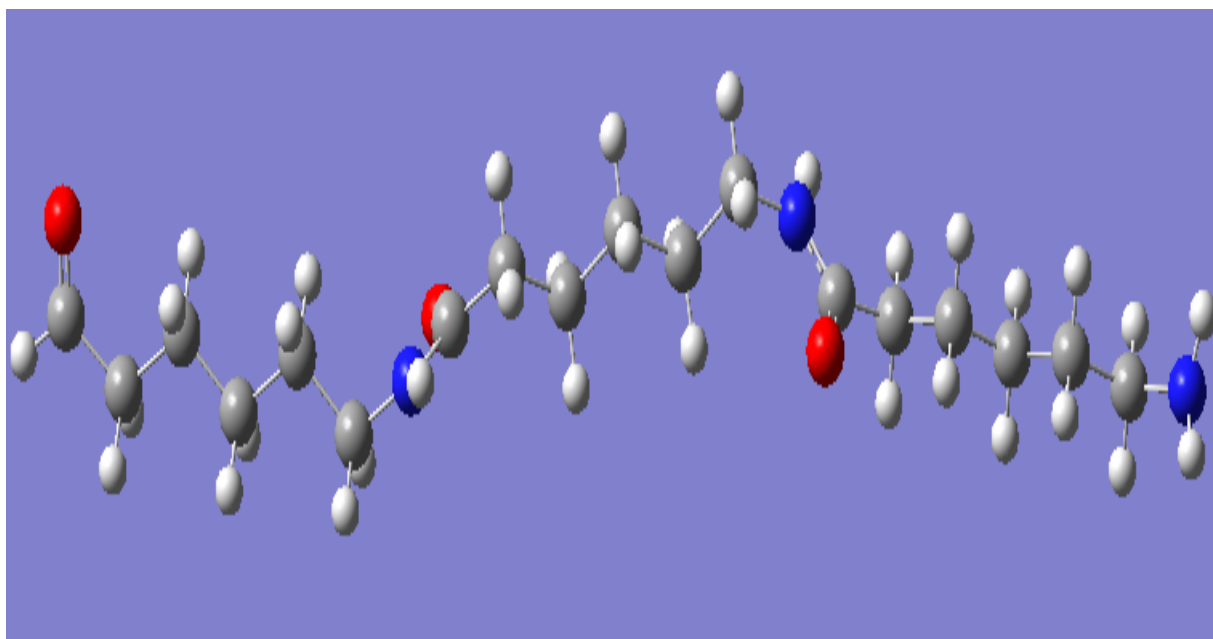
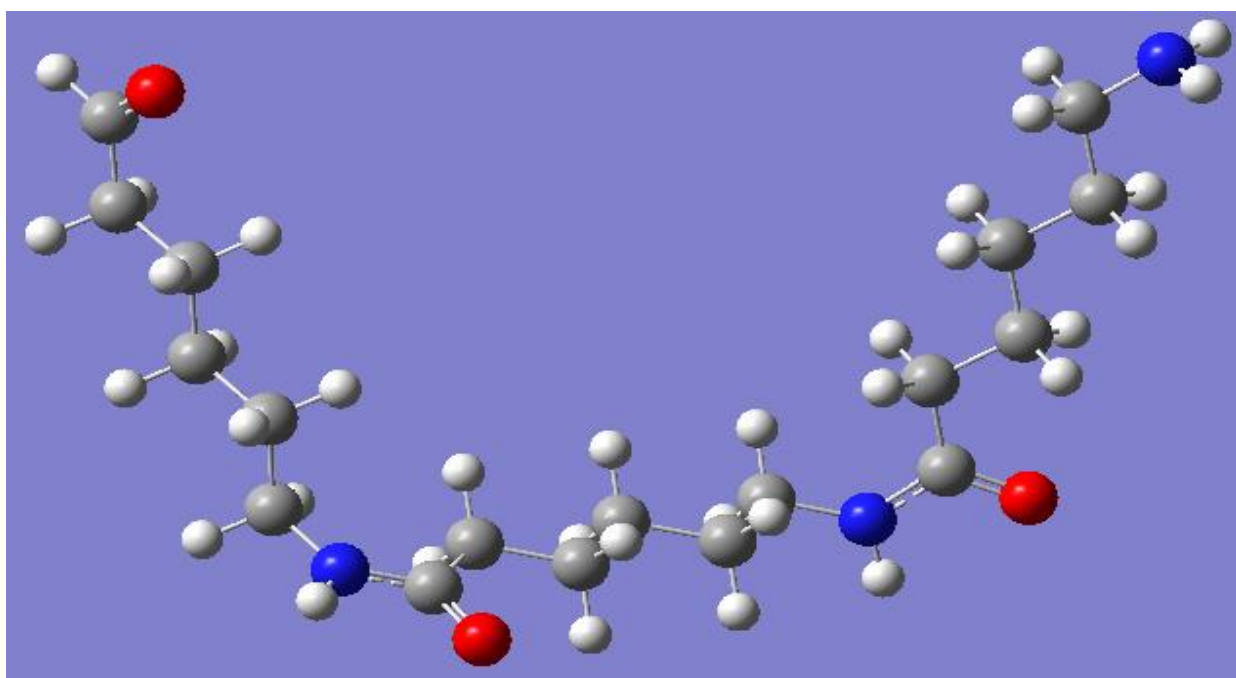
*a**б*

Рис.4.21. Оптимізована геометрія молекул $(C_6H_{11}NO)_3^1$ (а) та $(C_6H_{11}NO)_3^2$ (б), що відповідають трьом мономерним ланкам ПА 6 з різними конформаціями.

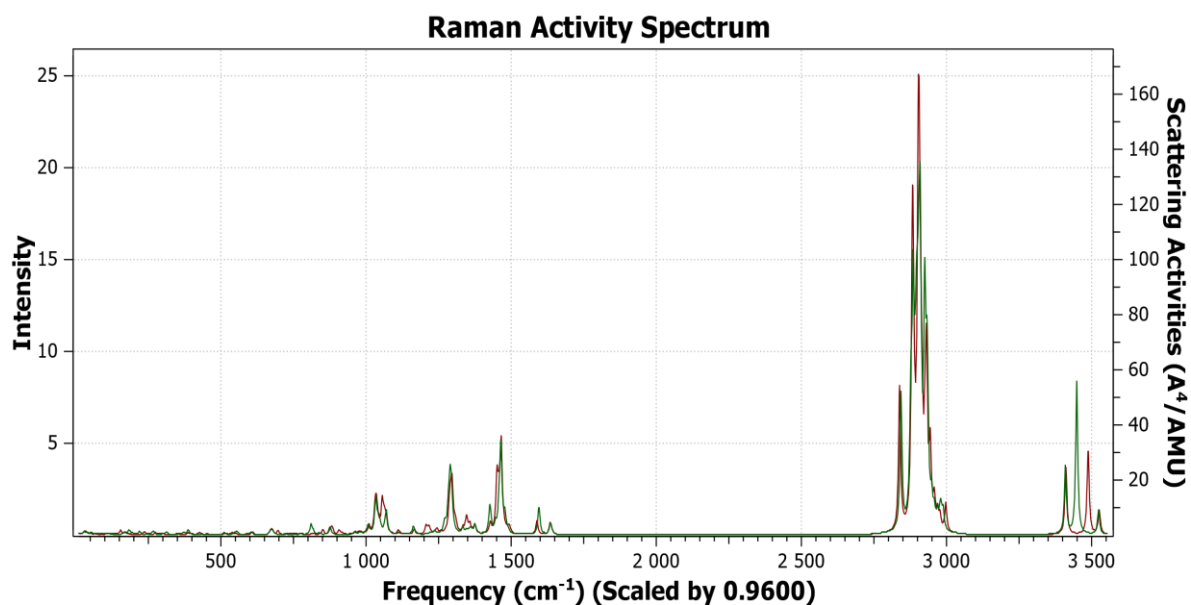


Рис. 4.22. Розрахований спектр КРС молекул $(C_6H_{11}NO)_{3^1}$ (червона лінія) та $(C_6H_{11}NO)_{3^2}$ (зелена лінія) з різними конформаціями згину, що відповідають трьом мономерним ланкам ПА 6.

Конформація молекул, що відповідають чотирьом мономерним ланкам ПА 6 ускладнюється, Рис.4.23.

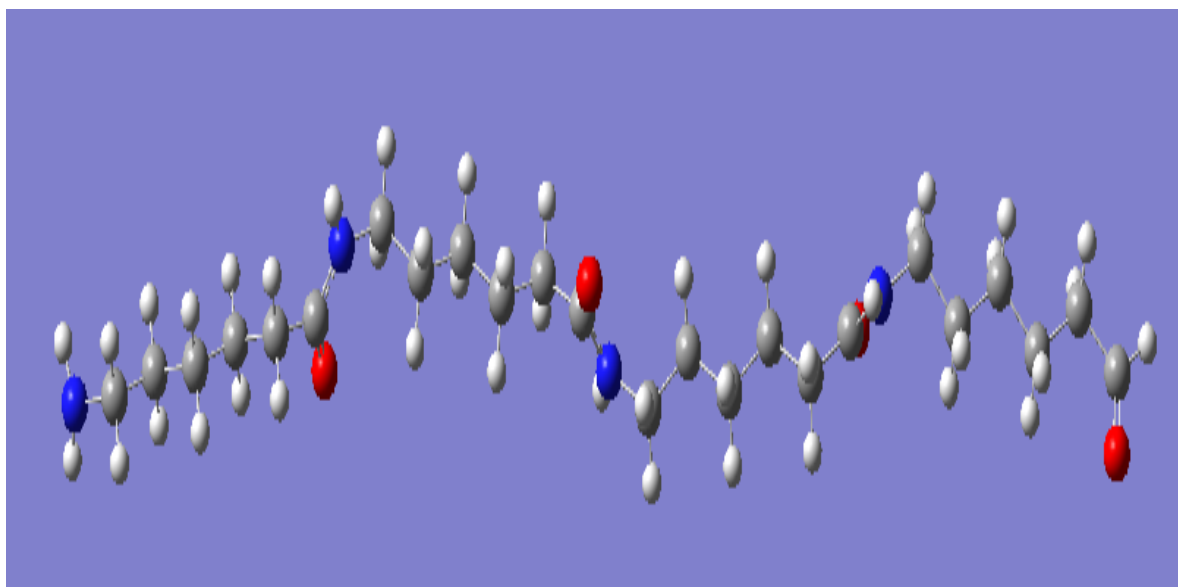


Рис.4.23. Оптимізована геометрія молекули $(C_6H_{11}NO)_{4^1}$ що відповідають чотирьом мономерним ланкам ПА 6.

Для вказаних молекул відсутня істотна зміна спектру КРС в порівнянні із аналогічними спектрами для молекул, що включають дві і три мономерні ланки. Це дозволяє привести сумарний вигляд спектру КРС для молекул, довжиною більше однієї пономерної ланки, Рис.4.24.

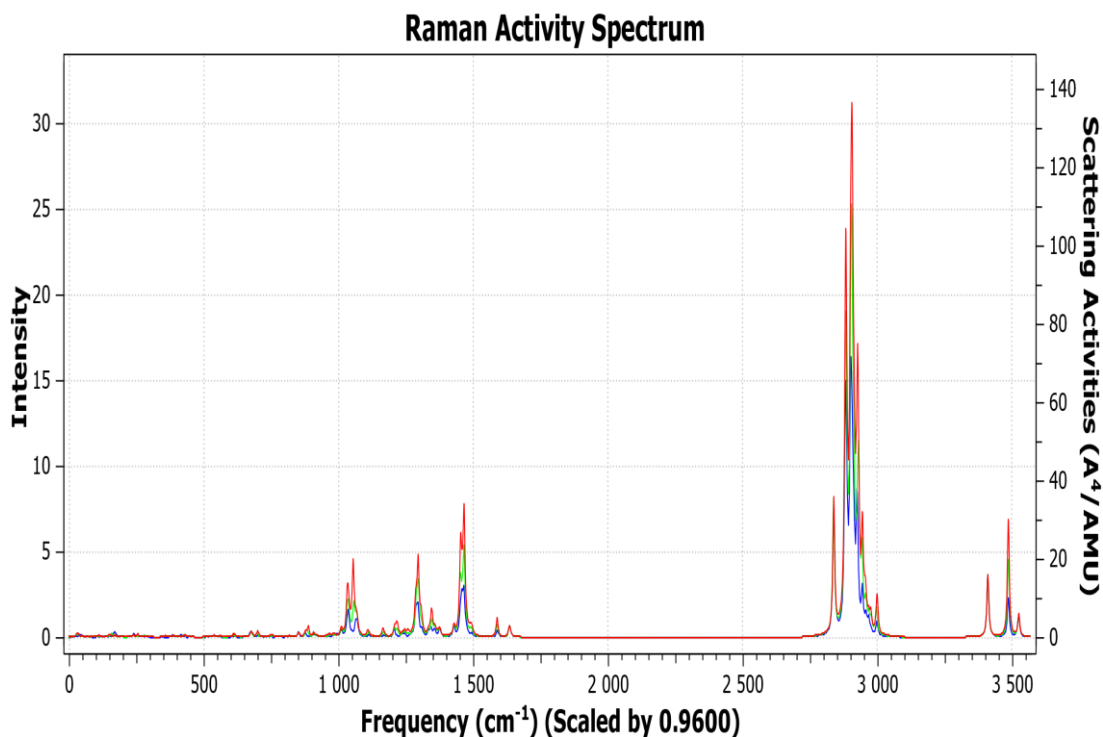


Рис. 4.24. Розрахований сумарний спектр КРС для молекул з довжиною, що перевищує одну мономерну ланку ПА6.

В Таблиці 4.5. наведено порівняння розрахованих частот для деяких коливних мод з експериментальними значеннями для випадку молекул, що включають більше однієї пономерної ланки з лінійною конформацією.

Видно значні зсуви смуг С–С розтягу, СН₂ згину. Деяко меншими є розбіжності для коливних мод СН₂ симетричного розтягу, СН₂ асиметричного розтягу, N–H розтягу.

Таким чином, модельне представлення ПА-6 шляхом вибору лише пономерної ланки є достатньо задовільним для інтерпретації коливних мод, властивих полімеру.

Таблиця 4.5.

Порівняння розрахованих $\nu_{\text{розрах}}$ і експериментальних $\nu_{\text{експ}}$ значень частот окремих коливних мод і типи коливань для молекул ($C_6H_{11}NO$) ПА 6, що включають більше однієї ланки ($n=2-4$) з лінійною конформацією

Номер коливної моди	$\nu_{\text{розрах}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{експ}}, \text{см}^{-1}$	Тип коливань
97	1033	1075	C–C розтяг
103	1053	1130	C–C розтяг
159	1295	~1309	CH ₂ кручення
163	1465	1446	CH ₂ згинні
183	2839	2742	CH ₂ симетричний розтяг
184	2884	2872	CH ₂ симетричний розтяг
196	2907	2903	CH ₂ симетричний розтяг
209	2930	2934	CH ₂ асиметричний розтяг
227	3488	3500	N–H розтяг

Ще більш вираженими і більш точними в порівнянні з експериментальним КРС стають розраховані спектри при виборі для моделювання кількох мономерних ланок з врахуванням їх конфірмаційних змін.

4.5. Фотолюмінесценція системи ПА-6 – МС

Природа флуоресценції (ФЛ) детально вивчалась для ПА-6 з α - і γ -кристалічними формами, шляхом детального вивчення загальмованої люмінесценції для зразків з α - та γ - кристалічними фазами. Виявилось, що цим полімерам властивим є післясвічення, поріг температури для якого відрізняється в зразках з різними кристалічними формами. Так, для ПА-6 з α -формою цей поріг відповідає ~ 100 °С, а для зразків з γ -формою потрібне охолодження до ~ -20 °С. Релаксація післясвічення описується функцією Беккереля і пояснюється процесом фотоіндукованої рекомбінації зарядів з майже неперервним розподілом енергії. Таким чином, процес флуоресценції розглядається як перехід захопленого локалізованого електрона до захопленої локалізованої дірки в умовах дуже низької рухливості зарядів та при їх випадковому просторовому розподілі [49, 50].

Вигляд спектрів ФЛ для ПА-6, що перебуває в різних кристалічних формах відрізняються. Так при $\lambda_{36} = 267$ нм максимум смуги ФЛ для зразка α -форми знаходиться біля $\lambda_{\max}^{\alpha} = 340$ нм, а для зразка γ -форми поблизу $\lambda_{\max}^{\gamma} = 500$ нм. У випадку збідження з більш високою довжиною хвилі ($\lambda_{36} = 407$ нм) максимум смуги ФЛ розміщений біля $\lambda_{\max} = 480$ нм.

На рис.4.25. наведено спектр ФЛ для α - форми ПА-6

Смуга ФЛ для ПА-6 з α - формою кристалічної структури є досить складною. Для її спектру можна виділити кілька компонент з максимумами біля 397, 461, 554 і 594 нм. Якщо дотримуватися моделі рекомбінації фотоіндукованих зарядів, то можна припустити, що для даного зразка існує певний набір пасток, в яких локалізуються захоплені ними електрони і дірки. В цих пастках при кімнатній температурі має місце накопичення зарядів, що розміщуються на визначених енергетичних рівнях. Рекомбінація між локалізованими на пастках електронами і дірками супроводжується емісією, що призводить до складного спектру ФЛ. Концентрація пасток, яким відповідають певні енергетичні стани, істотно відрізняється. Можна відмітити, що найбільша інтенсивність рекомбінації носіїв зарядів відповідає довжині хвилі 554 нм. Водночас, в процесах рекомбінації активну

участь приймають також пастки різної природи, Можна припустити, що природа більш мілких і глибоких пасток зв'язана з дефектами кристалічної ґратки, включаючи комплекси точкових дефектів, що в значній мірі визначаються умовами приготування зразків ПА-6.

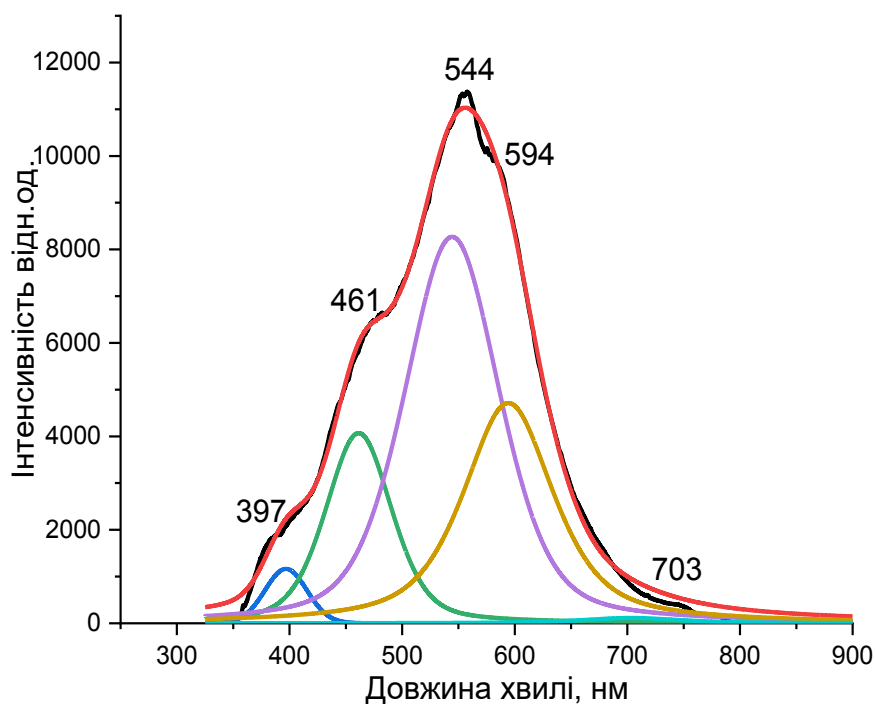
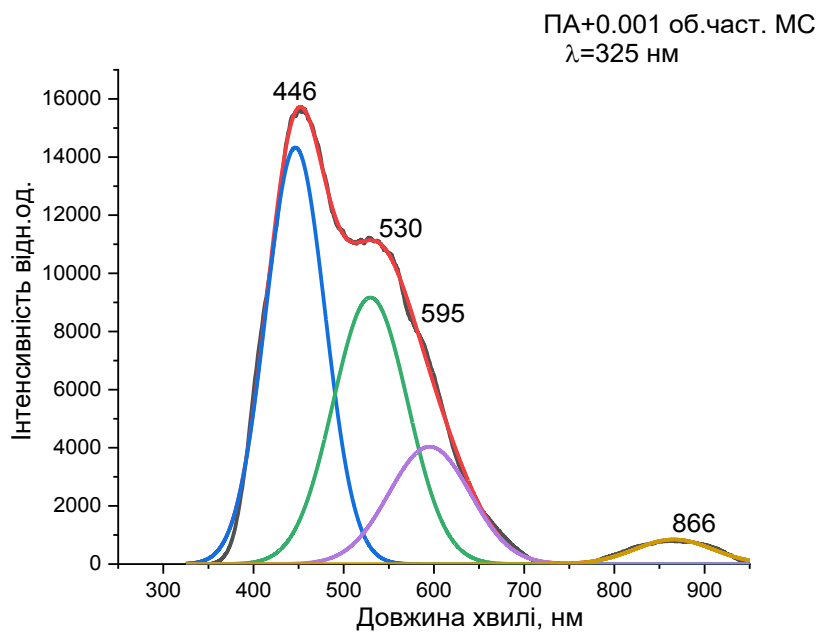


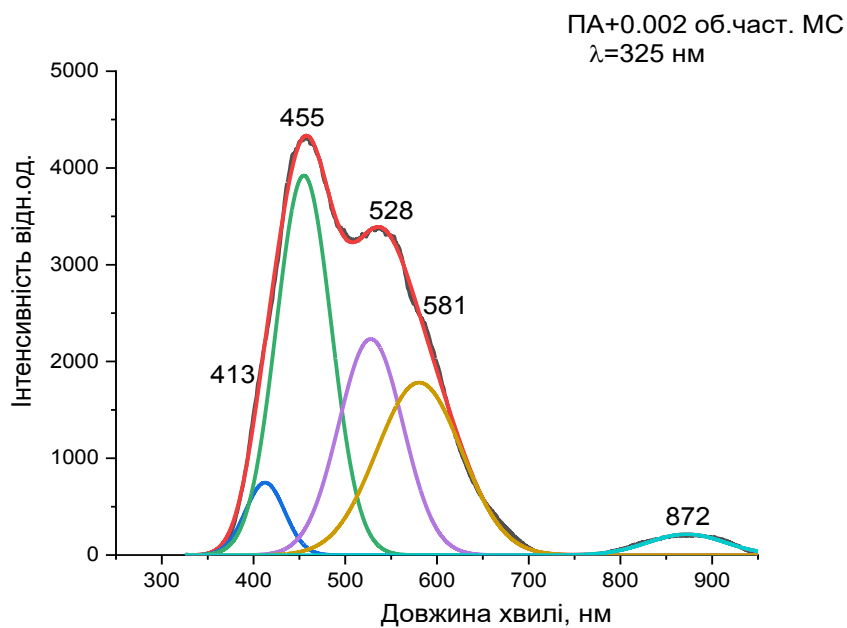
Рис. 4.25. Спектр флуоресценції для об'ємного зразка поліаміду 6 з α - формою кристалічної фази ($\lambda_{\text{exc}} = 325$ нм, $T = 293$ К; окремі смуги-компоненти розкладу).

Можна очікувати, що поява стекової взаємодії, викликаної π -електронами буде приводити до перебудови електронної структури і, як наслідок, до трансформації спектрів ФЛ.

Спектри ФЛ, отримані для об'ємного полімеру ПА-6 з різним вмістом МС, показано на рис. 4.26-4.28.

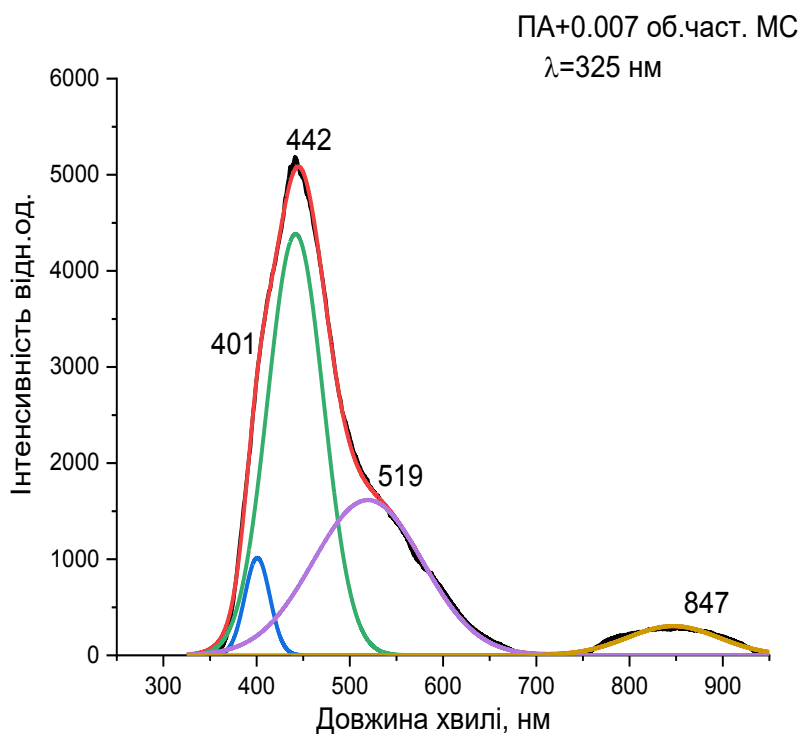


а

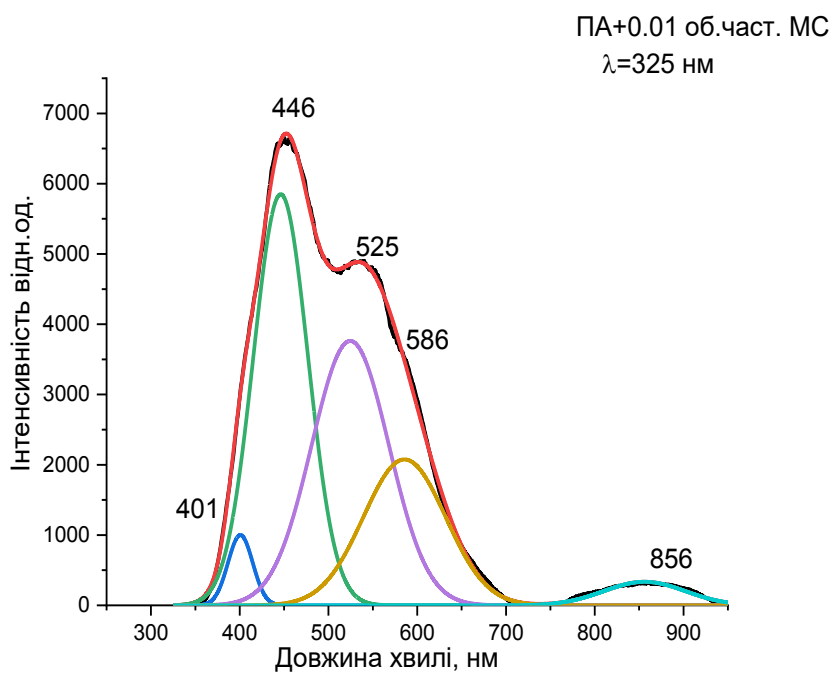


б

Рис.4.26. Спектри ФЛ для об'ємного ПА-б з α -кристалічною структурою, функціоналізованого МС з концентраціями 0,001 (а), 0,002 (б) об. част. (е) ($\lambda_{ex}=325$ нм, $T=293$ К).

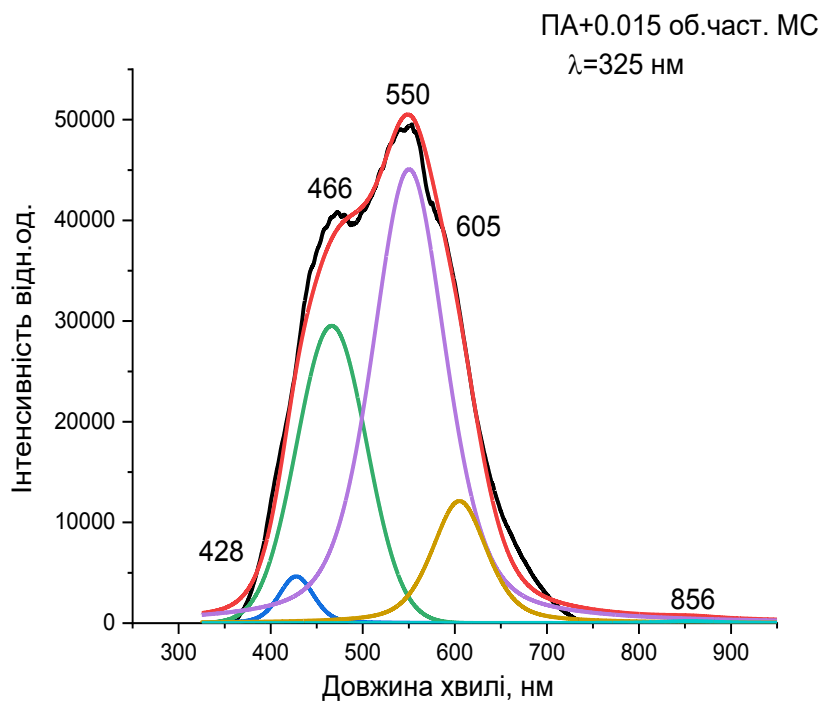


a



б

Рис.4.27. Спектри ФЛ для об'ємного ПА-б з α -кристалічною структурою, функціоналізованого МС з концентраціями 0,007 (а), 0,01 (б) об. част. (в) ($\lambda_{\text{ex}}=325$ нм, $T=293\text{K}$).



a

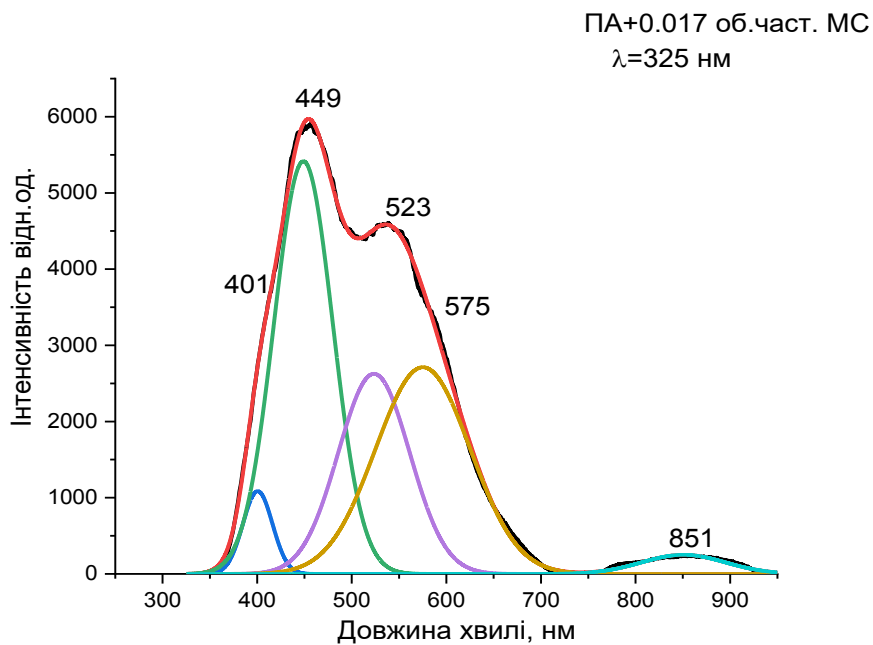


Рис.4.28. Спектри ФЛ для об'ємного ПА-6 з α -кристалічною структурою, функціоналізованого МС з концентраціями 0,015 (а), 0,017 (б) об. част. (в) ($\lambda_{\text{ex}}=325$ нм, $T=293\text{K}$).

При підвищенні концентрації допанта МС спектри ФЛ перебудовуються складним чином, що свідчить про енергетичну перебудову пасток, які трансформуються внаслідок впливу МС на внутрішню та міжланцюгову взаємодіє макромолекул ПА-6. Помітна перебудова спектру ФЛ має місце вже при малій концентрації МС (0,001 об.част). Якщо для чистого ПА-6 компоненти смуг ФЛ були зосереджені в короткохвильовій області, то в допованому полімері максимум основної смуги змінюється від 544 нм для чистого ПА-6 до 446 нм для допованого полімеру. На довгохвильовому хвості смуги зосереджені перегини біля 530 нм і 595 нм. Допування 0,002 та 0,005 об.част МС при змінах відносної інтенсивності компонент мало впливає на спектральну поведінку смуги ФЛ. Положення максимуму основної смуги ФЛ змінюється від 446 нм (0,001 об.част) до 455 нм (0,002 об.част) і 451 нм (0,005 об.част. МС). За більших концентрацій МС спектри ФЛ зазнають подальшої трансформації, що свідчить про перебудову електронної структури ПА-6, яка впливає на поведінку електропровідності. Водночас, не лише зміна електронної будови, внаслідок взаємодії ПА-6 і МС, є відповідальною за поведінку електропровідності. Таким чином, допування ПА-6 метиленовим синім впливає на кристалічну структуру полімеру та електронну будову, дефектну структуру і, як наслідок, на утворення пасток та їх енергетичний розподіл, а також на механічні властивості [91].

4.6 Висновки до розділу 4

- Квантово-хімічне моделювання будови, розподілу зарядів, розподілу електронних рівнів, форми молекулярних орбіталей, їх локалізації, електронних переходів, вказує на складний характер електронної будови, форми і локалізації молекулярних орбіталей, який призводить до спектру оптичного поглинання з кількома смугами розміщеними в УФ-області для мономерної ланки поліаміду-6.

- Коливний спектр раманівського розсіяння для однієї або кількох мономерних ланок має майже однаковий вигляд, і лише зміщений по частоті. Він відображає наявність всіх коливних мод, характерних для експериментального спектру комбінаційного розсіяння світла.

При допуванні ПА-6 метиленовим синім електронна структура і коливні спектри системи ПА-6–МС зазнають змін, в першу чергу за рахунок зменшення енергетичної щільності.

- Одержана рентгенограма для об'ємного зразка ПА-6 вказує на те, що в ньому переважно сформована α -кристалічна фаза монокристалічної сингонії і ступенем кристалічності $\alpha=55,3\%$

- Збудження при $\lambda_{ex} = 325$ нм об'ємного зразка поліаміду-6 призводить до смуги ФЛ з максимумом біля 544 нм і перегинів, виникнення яких можна пояснити рекомбінацією локалізованих в пастках електронів і дірок, що виникають в α -фазі внаслідок наявності дефектів структури і, можливо, комплексів точкових зарядів. З допуванням ПА-6 метиленовим синім з різною його концентрацією, спектри смуги ФЛ перебудовуються в результаті виникнення стекової взаємодії між окремими фрагментами структури ПА-6 і МС. Така взаємодія впливає на процеси рекомбінації носіїв зарядів, захоплених пастками.

- В результаті структурної функціоналізації ПА-6 допантом відбувається зростання з переходом на насичення електропровідності із збільшенням вмісту МС. Таке підвищення електропровідності пов'язане з виникненням містків для внутрішньо-міжланцюгового перенесення π -електронів при виникненні стекової взаємодії між фрагментами π -систем ПА-6 та МС.

●Зміна електропровідності також залежить від ступеня кристалічної структури та її дефектності, що з одного боку впливає на зміну електронної будови при структурній функціоналізації ПА-6 допантом, а з іншого боку призводить до складної залежності динамічних модулів пружності та зсуву від вмісту в полімерній матриці допantu метиленового синього.

РОЗДІЛ 5 СТРУКТУРНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІД-6-ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

5.1. Квантово-хімічне моделювання електронних властивостей молекул системи ПА-6 – БВНТ

Для визначення електронної структури ПА-6 обрано мономерну і димерну ланки макромолекули з пептидним зв'язком $-NHCO-$. На рис.5.1.наведено оптимізовану геометрію комплексу ПА-6-БВНТ та розподіл зарядів на атомах.

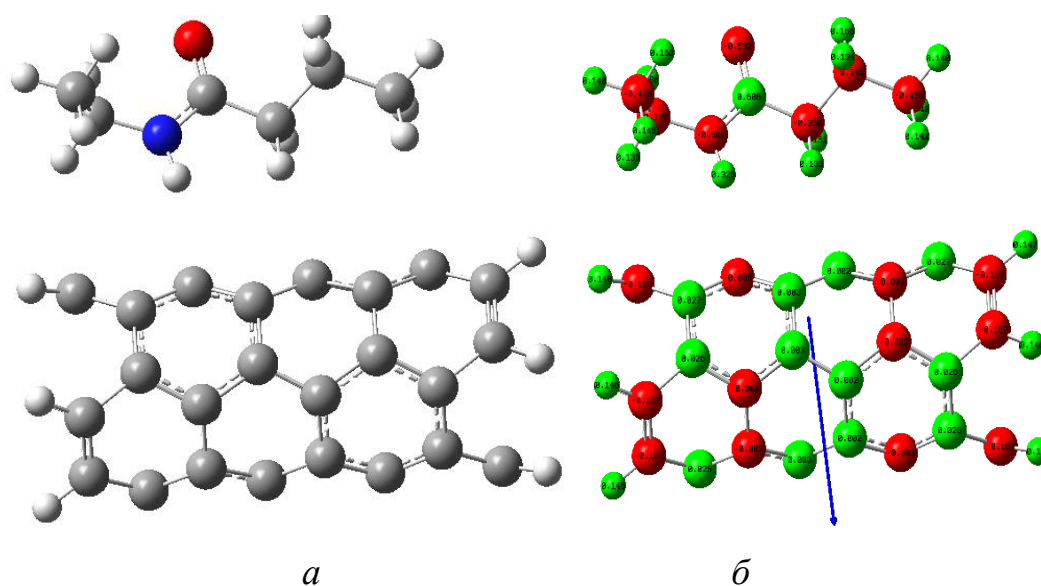


Рис.5.1. Оптимізована геометрія (а) та розподіл зарядів (б) на комплексі ПА6-вуглецева нанотрубка. Стрілкою вказано напрям дипольного моменту.

Видно, що має місце істотний перерозподіл зарядів на атомах у комплекс з найбільшими значеннями позитивного заряду ($q=+0.606e$) для поліаміду та ($q=+0.027e$) для вуглецевої нанотрубки у комплексі, відповідною Дипольний момент становить 5,19 Дебай

Розподіл електронних рівнів, форми молекулярних орбіталей та їх локалізацію в області енергетичної щілини для ПА-6, вуглецевої нанотрубки та комплексу ПА6-НТ показано на рис.5.2.

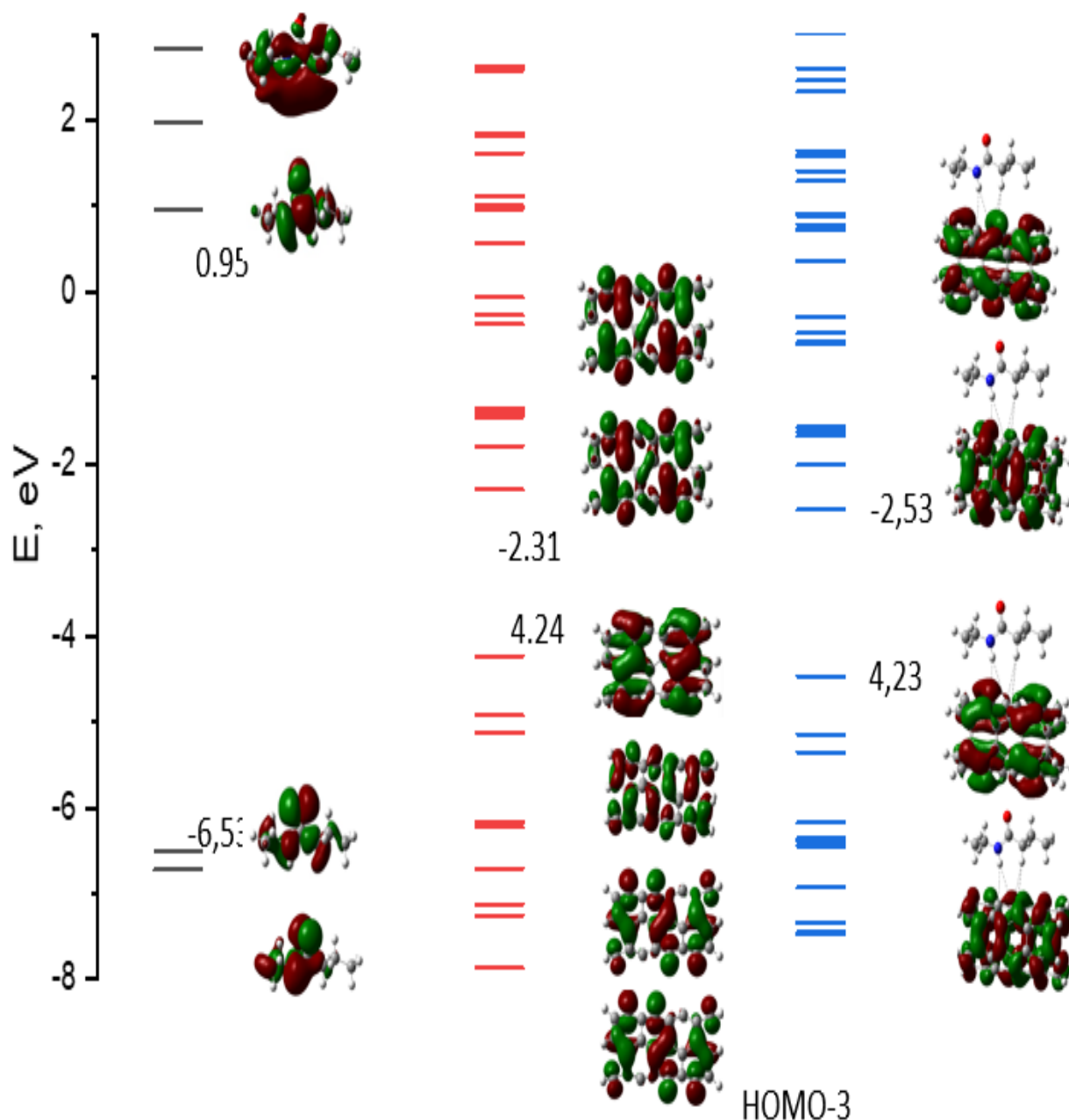


Рис.5.2. Енергетичні рівні та форми молекулярних орбіталей в області енергетичної щілини для ланки ПЕ, НТ та їх комплексу. (Енергії НОМО та LUMO підписано поруч).

Видно, що для молекулярних орбіталей НОМО, LUMO, їх форми суттєво відрізняються. Вказаний розподіл енергетичних рівнів та молекулярних орбіталей визначає положення та силу осцилятора переходів для розглянутих енергетичних станів, які наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

Довжини хвиль (λ), сила осцилятора (f) та основні конфігурації переходів ланки ПА-6 (а), НТ (б) та комплексу ПА-6-НТ Ланка ПА-6

Перехід	λ , нм	f , сила осцилятора	Основна конфігурація
$S_0 \rightarrow S_1$	218,56	0	НОМО – LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	172,13	0,12	НОМО-1 – LUMO
$S_0 \rightarrow S_3$	164,5	0.05	НОМО-1 –НОМО+1
$S_0 \rightarrow S_{10}$	136,76	0.09	НОМО-3 – LUMO
$S_0 \rightarrow S_{33}$	126,8	0.1	НОМО-7 – LUMO

а Вуглецева нанотрубка

$S_0 \rightarrow S_1$	1014,32	0	НОМО – LUMO
$S_0 \rightarrow S_{10}$	491,0	0,42	НОМО-1 – LUMO
$S_0 \rightarrow S_{33}$	326,0	0.01	НОМО-3– LUMO+1

б

Комплекс ПА-6 НТ

$S_0 \rightarrow S_1$	1011	0	НОМО – LUMO
$S_0 \rightarrow S_{10}$	493	0,4	НОМО-1 – LUMO
$S_0 \rightarrow S_{35}$	328	0,01	НОМО-3 – LUMO +2

в

Спектри оптичного поглинання НТ та комплексу ПА6-НТ (рис.5.3.) мають подібний вигляд та незначний зсув максимуму поглинання від 491 нм (для НТ) до 492,7 нм (для ПА6-НТ), відповідно.

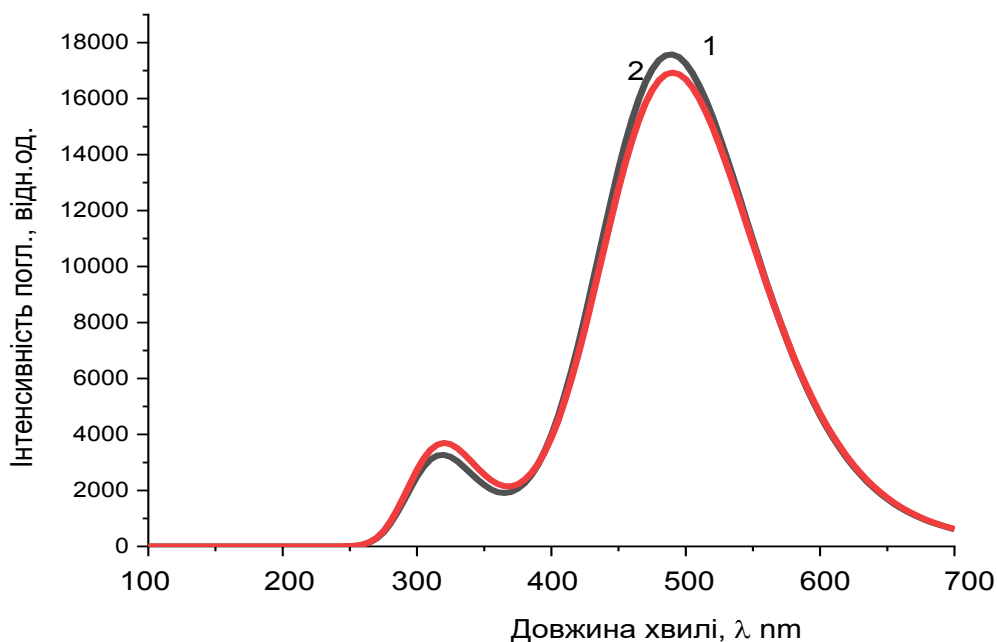


Рис.5.3. Розраховані спектри поглинання: НТ (1) та комплексу ПА-6-НТ (2).

Незначні зміни енергетичної щільності та спектрів поглинання свідчать про існування в комплексі електростатичної взаємодії [107].

5.2. Електропровідність та механічні властивості нанокompозитів ПА-6-БВНТ

Наповнення ПА-6 нанотрубками зі збільшенням концентрації останніх приводить до істотного падіння питомого електроопору. Якщо для чистого ПА-6 питомий опір складає $\rho \approx 10^{13} \Omega \cdot \text{см}$, то вже за вмісту БВНТ 6 ваг.% він падає до $1,4 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{см}$ а при 12 ваг% $2,8 \cdot 10^1 \Omega \cdot \text{см}$. Подібне падіння електроопору спостерігається також для інших наповнювачів, наприклад сажі, але за більших концентрацій.

Електропровідність при змінному струмі σ_{AC} в діапазоні частот від 10^{-3} - 10^7 для чистого ПА-6 лінійно зростає а при введенні ВНТ виникають ділянки постійної провідності для $\sigma_{DS} = \sigma_{AC}$ за концентрації нанотрубок 4 ваг.% електропровідність постійна у всьому інтервалі частот і дорівнює $\sigma_{DS} = \sigma_{AC} = 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. При цьому відношення інтенсивностей смуг D і G, властивих БВНТ, змінюється. Поведінка σ_{AC} змінюється при додаванні до ПА-6 не лише БВНТ, а також N_a-A+A . Остання сполука, як показують ТЕМ зображення покращує дисперсію БВНТ в матриці ПА-6. Покращення дисперсії супроводжується зростанням σ_{DS} на кілька порядків. Електроопір ПА-6 та інших поліамідів залежить не лише від вмісту ВНТ, а також від температури змішування компонент і від швидкості обертання при змішуванні ВНТ в полімерній матриці, що впливає на індекс дисперсності наповнювача та, в свою чергу, приводить до зміни калориметричних параметрів, наприклад температури плавлення, температури кристалізації та їх ентальпій. На електропровідність сіток наповнювача впливає не лише розплав, але і кристалізація полімерної матриці [108-147].

Оскільки дисперсність нанотрубок відіграє значну роль в поведінці електропровідності, то існує велика кількість модифікації нанотрубок для їх прищеплення до макроланцюгів полімерів, в тому числі ПА-6. Один з цих методів передбачає нанесення на поверхню БВНТ тонкого шару поліетилену. Така каталізована полімеризація нанотрубок дозволяє не лише скористатись значним аспекним співвідношенням, властивим ВНТ, а також значно покращити їх дисперсність, завдяки зменшенню агрегації, при збереженні низького порогу перколяції в нанокомпозитах. При цьому зростають характеристики нанокомпозитів ПА-6/БВНТ, які дозволяють широко використовувати вказані матеріали для антистатичних пристроїв, виробництва сенсорів для поглинання електромагнітного випромінювання в діапазоні впливу радарних установок, виробництва електропровідної гуми. Так, поріг перколяції для нанокомпозитів ПА-6/БВНТ без покриття складає 0,4 мас.%, а для нанокомпозитів ПА-6/БВНТ (з покриттям поверхні ВНТ поліетиленом), зменшується до 0,1 мас.%. Значення $\sigma_0=6,0 \cdot 10^{-5} \text{ Sm/cm}$, для ПА-6/БВНТ виявилось значно меншим від $\sigma_0=3,0 \cdot 10^{-3} \text{ Sm/cm}$ для ПА-6/БВНТ (з

покриттям ПЕ). Вказані відмінності пояснюються морфологією композитів, залежно від модифікації полімерної матриці та наповнювачів, за якої область матриці, що розділяє провідні нанотрубки, змінюється. Як наслідок, провідність нанотрубок в матриці тонелюванням електронів через потенціальні бар'єри що існують в області провідної сітки. Крім зменшення порогу перколяції в нанокompозитах ПА-6/ БВНТ (з покриттям поверхні шаром ПЕ) електропровідність при 1 мас.% БВНТ зростає на вісім порядків, а для нанокompозиту ПА-6 /БВНТ лише на п'ять порядків, в порівнянні з чистим ПА-6.

На властивості нанокompозитів ПА-6/БВНТ впливає не лише модифікація нанотрубок, направлена на покращення їх дисперсності, а також метод виготовлення нанокompозитів, який передбачає створення сегрегованої гетерофазної структури нанокompозитів. Ця структура передбачає формування прошарків з нанотрубок на поверхні блоків полімерної матриці. Для нанокompозитів з ПЕ, ПВХ при формуванні вказаних сегрегованих структур спостерігається значне падіння порогу перколяції [108-148]. Для інших систем, наприклад ПЕГ, ППГ аналогічні низькі значення ϕ_c не спостерігалися. Представляє інтерес скористатися методом виготовлення сегрегованих структур для нанокompозитів ПА-6/БВНТ. Концентраційна залежність електропровідності на рис.5.4. демонструє типову перколяційну поведінку. Для композиту ПА-6 / БВНТ отримано наступні параметри перколяційного рівняння: $\phi_{\text{ПА-6}}=0,041$ об. част., $t=1,65$, $\sigma_0=2,24$ См/см. В концентраційному інтервалі від 0 до 0,014 об. част. БВНТ спостерігається слабке зростання електропровідності композиту при поступовому зростанні концентрації наповнювача. Значення електропровідності в логарифмічній шкалі змінюється від -9,50 См/см до -8,92 См/см, що становить трохи більше половини логарифмічного порядку. Зростання значення електропровідності в непровідній області перколяційної кривої, зазвичай пов'язують з тунельним ефектом. Тунельна провідність є квантовим ефектом проходження електронів через матрицю між сусідніми провідними частинками, що знаходяться на малій відстані один від одного [107]. Товщина полімерної матриці між частинками, що забезпечує даний ефект,

залежить від фізичних властивостей компонент і є величиною порядку декількох нанометрів.

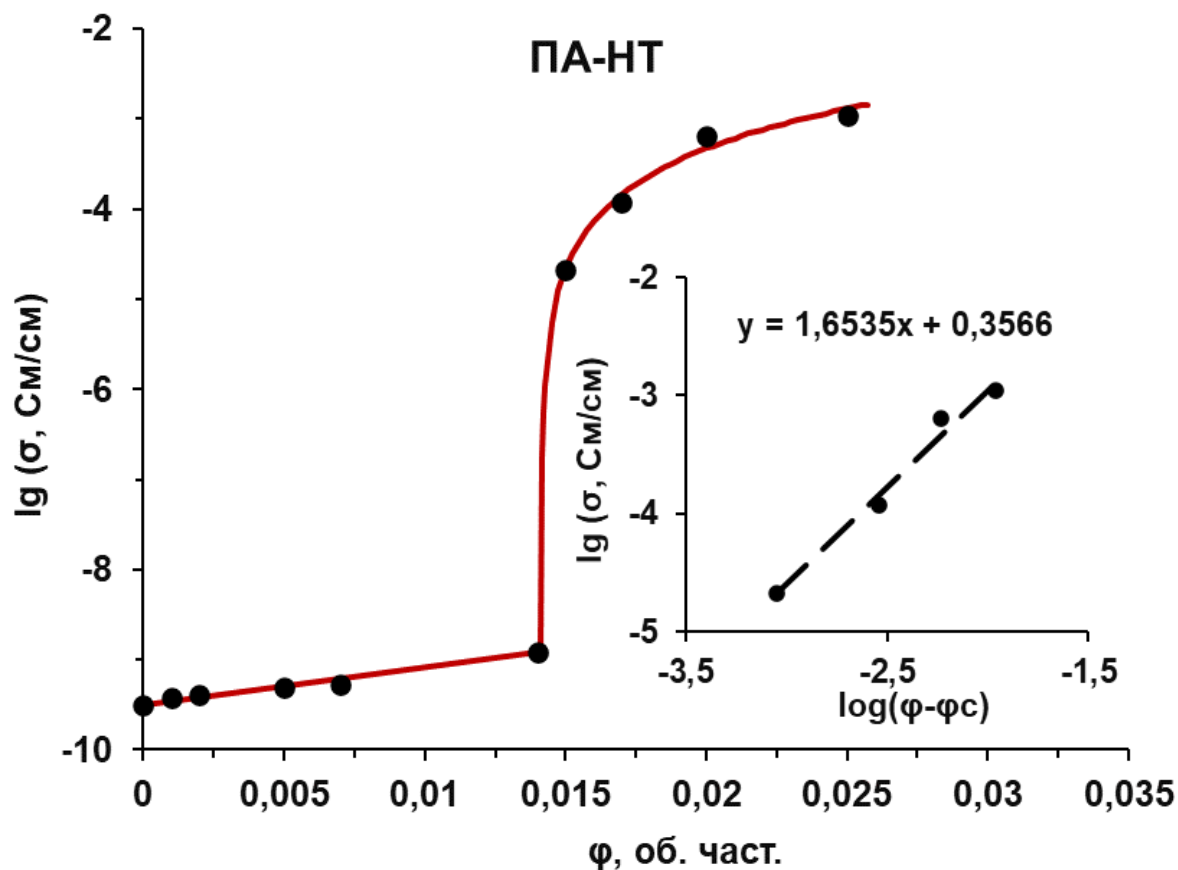


Рис.5.4. Концентраційна залежності електропровідності ПА6-БВНТ. (На вставці наведено логарифмічну залежність $\sigma \sim \varphi - \varphi_c$, φ_c - поріг перколяції).

Ефект квантового тунелювання є важливим елементом, що зумовлює механізм реалізації електропровідності нанокомпозитів. Відстань між частинками зменшується зі збільшенням концентрації наповнювача, відповідно зростає роль тунельної провідності.

При подальшому, поступовому зростанні концентрації наповнювача спостерігається різкий стрибок електропровідності в логарифмічній шкалі від -8,92 См/см до -4,67 См/см в інтервалі 0,014-0,015 об. част. БВНТ. Дана область відповідає перколяційному переходу, тобто в об'ємі полімерної матриці утворюється суцільний провідний кластер з частинок наповнювача, що забезпечує виникнення контактної провідності між нанотрубками. Подальше зростання концентрації наповнювача

призводить до повільного збільшення значення електропровідності композиту за рахунок потовщення провідного скелету та зменшення кількості його тупикових (непровідних) гілок.

Значення порогу перколяції для композиту ПА6 – БВНТ становить $\phi_{сПА-6}=0,041$ об. част. що є трохи високим зважаючи на спробу виготовлення композитних зразків з сегрегованою структурою, тобто структурою, що має певний тип упорядкування. З літературних джерел відомо, що композити з упорядкованою структурою характеризуються нижчим значенням ϕ_c в порівнянні із системою зі статистичним (випадковим) розподілом частинок наповнювача в полімерній матриці. В той же час, потрібно зазначити, що композитні матеріали на основі поліамідів характеризуються трохи вищим значенням порогу перколяції, в порівнянні з іншими полімерними матрицями.

При виготовленні наповнених полімерних композитів ПА-6 – БВНТ була спроба створити сегрегований розподіл наповнювача в полімерній матриці. Проте, з проведених досліджень отримано значення ϕ_c та t , які мають дещо вищі значення ніж передбачувані нами, при утворенні сегрегованого розподілу частинок БВНТ. Тому можна припустити, що структура розглянутого композиту є перехідною. Тобто, така структура є чимось середнім між сегрегованим та статистичним розподілом наповнювача в полімері, на що вказують значення порогу перколяції та критичного індексу. Однією з можливих причин такої поведінки структури системи може бути високий ступінь кристалічності полімерної матриці ПА-6. Також відомо, що поверхня БВНТ може виступати у якості центрів кристалізації, що буде підвищувати і так високий ступінь кристалічності полімеру. Таким чином утворення великої кількості кристалітів (чи кристалічної фази) спотворює розподіл наповнювача в об'ємі ПА-6, що призводить до виникнення перехідної структури композиту між сегрегованим та статистичним розподілом нанотрубок, що в свою чергу виражається у високому значенні порогу перколяції.

Очевидно, що наповнення полімерної матриці ПА-6 вуглецевими нанотрубками впливатиме і на механічні властивості композитів.

На рис. 5.5 показано поведінку модуля Юнга та динамічних механічних характеристик, отриманих для пружного стану при частоті 1 МГц

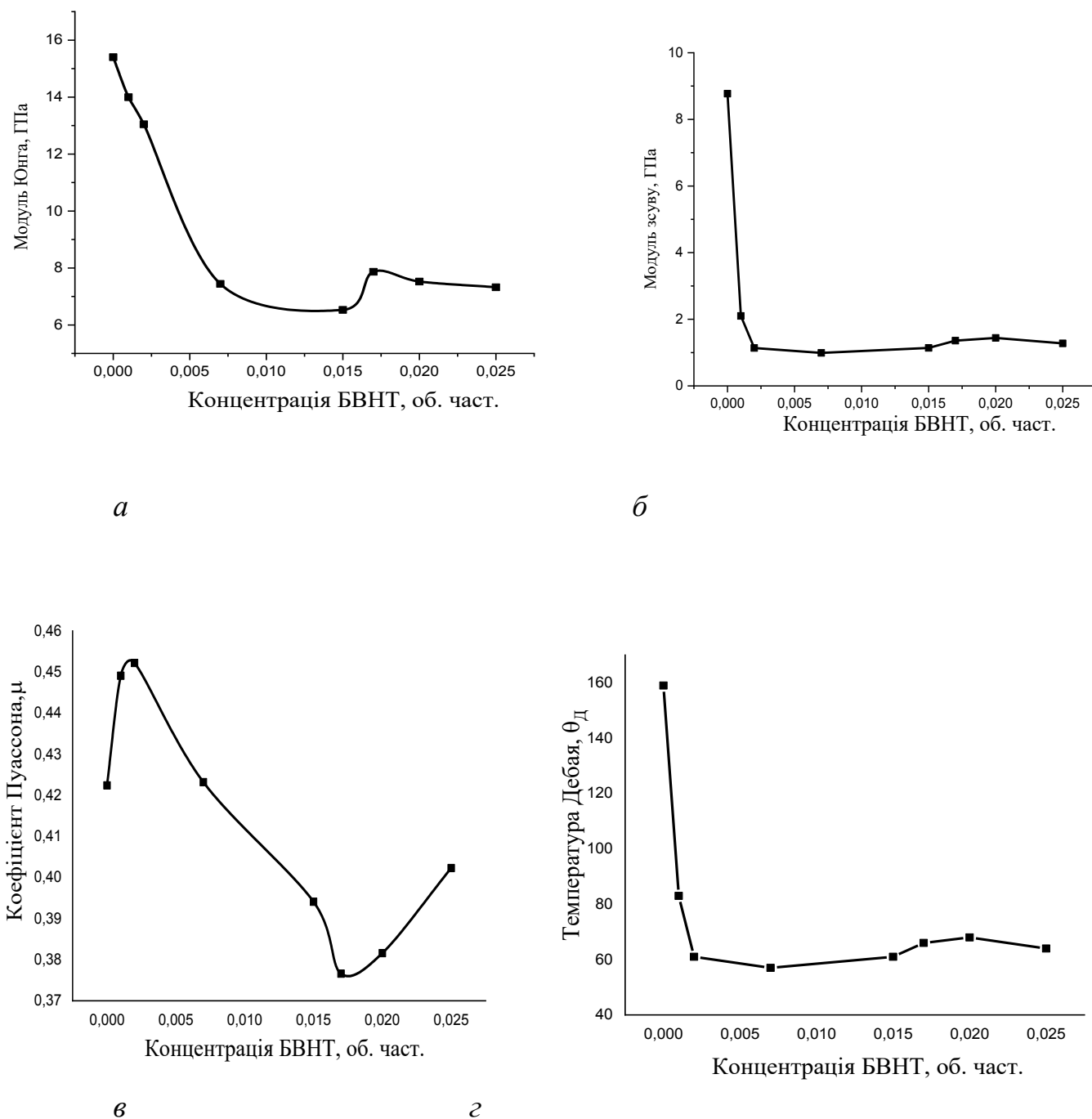


Рис. 5.5. Динамічні модулі Юнга (а) та зсуву (б), коефіцієнта Пуассона (в), температури Дебая (г) для композитів ПА-6/БВНТ при різному місці наповнювача в пружній області за частоти звуку 1МГц.

Наведені залежності відрізняються від поведінки статистичного модуля Юнга який враховує не лише пружну, а також релаксаційні характеристики деформації [148-151]. Видно, що найвищі значення модулів мають місце для чистого ПА-6. З додаванням нанотрубок пружні властивості поліаміду погіршується. Незначне підвищення модуля виникає в інтервалі формування провідної сітки. Не виключено, що присутність нанотрубок приводить до руйнації структури встановленої раніше α -фазі, яка формується, в тому числі за рахунок водневих зв'язків. Іншою причиною може бути взаємодія нанотрубок з амідними групами макроланцюгів, що впливає на їх пружні властивості. З іншого боку, вказана взаємодія з макромолекулами та кристалічною фазою може протидіяти утворенню агломератів з нанотрубками. Це, в свою чергу, сприяє нанотрубкам виступати активними центрами зародкоутворення кристалітів. Дійсно, як видно з рис. 5.6 зі збільшенням вмісту нанотрубок ступінь кристалічності зростає.

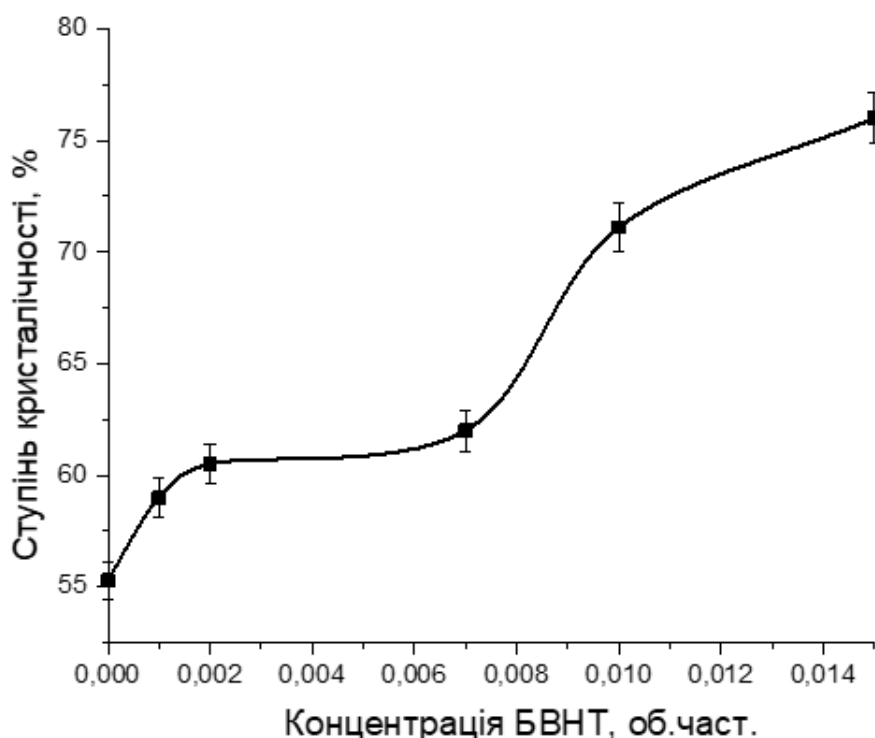


Рис. 5.6. Залежність ступеня кристалічності від вмісту нанотрубок в композитах ПА-6 /БВНТ.

Якщо за малого вмісту ВНТ ступінь кристалічності зростає повільно від 55 до 60%, то з подальшим ростом концентрації БВНТ вказана ступінь збільшується

швидко від 60 до 75%. У випадку агломерації нанотрубок необхідно очікувати протилежного ефекту. Звертають на себе увагу значні величини ступеня кристалічності. Наявність великої кількості кристалітів перешкоджає формуванню провідного кластера, що впливає на підвищені значення порогу перколяції та зменшення зростання електропровідності в області перколяції. Про відсутність сегрегованого розподілу ВНТ також свідчать значення $t=1,65$, близьке до величини $t=2$ при статистичному розподілі нанотрубок. З іншого боку, незвичний характер електропровідності та механічних властивостей підтверджується величиною $\sigma_0=2,24 \text{ Sm/cm}$, хоч для більшості нанокомпозитів - це значення істотно менше [107].

5.3. Оптичні властивості нанокомпозитів ПА-6- БВНТ

У відповідності до будови макромолекули нейлонів, у тому числі ПА-6 включають амідні функціональні групи $-NHCO-$ та метиленові групи $-CH_2-$, які визначають коливні моди, що виникають в спектрах ІЧ-поглинання та раманівського розсіювання. Коливні смуги зосереджені в двох спектральних областях. В спектрі раманівського розсіювання для нейлону-6 вони знаходяться в інтервалах $\sim 500-1700 \text{ cm}^{-1}$ та $\sim 2800-3400 \text{ cm}^{-1}$. Подібний розподіл смуг має місце в спектрі ІЧ-поглинання. Суттєвою особливістю коливних спектрів поліамідів є наявність амідних смуг, які охоплюють валентні коливання розтягу $-NH-$ груп, а також смуг від амід I до амід IV, які відповідають валентним та деформаційним коливанням $-C=O-$, $-C-N-$, $-N-H-$ груп в залежності від типу нейлону. Спектри коливних смуг можуть змінюватися, особливо помітно це для валентних коливань $\nu(CH_2)$, в залежності від конкретного виду поліаміду. Ці смуги з ростом числа груп CH_2 розщеплюються і зміщуються у бік менших частот. Варто відмітити, що коливні спектри нейлонів зазнають змін у випадку нагрівання та радіаційного навантаження γ - променями. Перебудова раманівських спектрів при цьому розглядається як наслідок формування переходу Брілла, пов'язаного з трансформацією кристалічних фаз α - та γ -форм. У процесі нагрівання полімерних зразків до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ та під впливом зростання дози γ -

опромінення спостерігається перебудова спектрів комбінаційного розсіювання світла як у низькочастотному, так і у високочастотному діапазонах.

Для нанокомпозитів ПА-6 – БВНТ спектри КРС змінюються зі збільшенням концентрації нанотрубок. На рис.5.7. наведено спектр КРС для нанокомпозиту поліамід-6 з 0,001 об. част. багатостінних вуглецевих нанотрубок.

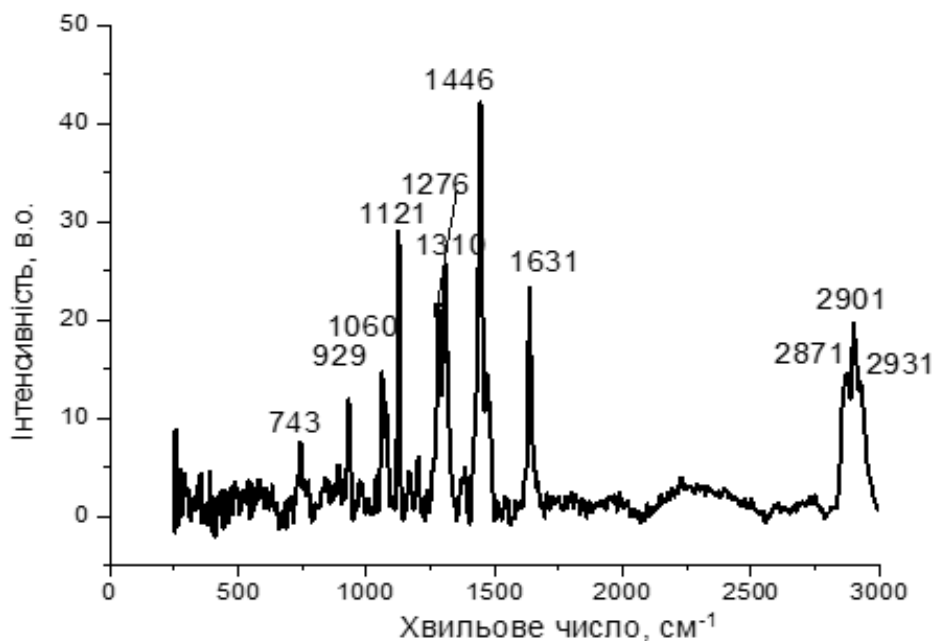


Рис. 5.7. Спектр КРС для нанокомпозиту ПА-6 з БВНТ, концентрація яких складає 0,001 об. част. ($\lambda_{зб} = 785$ нм, $T = 293$ К).

При цьому варто звернути увагу, що присутність нанотрубок в полімерній матриці істотно підвищує флуоресценцію ПА-6, і тому була вибрана більш висока довжина хвилі збудження розсіяння $\lambda_{зб} = 785$ нм. Можна припустити, що присутність нанотрубок, які не приводять до емісії, впливають на структуру дефектів кристалічних фаз, присутніх в полімерній матриці. При порівнянні спектру КРС для композиту з дуже низьким вмістом нанотрубок 0,001 об. част. з аналогічним спектром для чистого ПА-6, видно їх істотну відмінність при збереженні загального вигляду. По-перше, спостерігається зміщення окремих смуг та помітний перерозподіл інтенсивностей. Так смуга біля 1075 см^{-1} , що відповідає C-C розтягу, змістилась до положення 1060 см^{-1} . Для цієї коливної моди відбулося

зміщення до менших частот (1121 см^{-1}) смуги біля 1130 см^{-1} . В спектрі КРС нанокompозиту виникали додаткові смуги біля 1276 см^{-1} , що відповідає аміді ІІІ. Спостерігається зростання відносної інтенсивності смуги біля 1446 см^{-1} , що відповідає CH_2 згину. Відносна інтенсивність смуги, що відповідає аміді І, навпаки, зменшилась, а її положення змістилось від 1638 см^{-1} для чистого ПА-6 до 1631 см^{-1} для нанокompозиту. Більш критичним є падіння відносної інтенсивності смуг, зв'язаних з валентними коливаннями групи CH_2 , незважаючи на зовсім малі зміщення їх положень. Таким чином за малого вмісту нанотрубок відбувається помітна перебудова спектру КРС, зі злиттям коливань в ланцюгу метиленових груп CH_2 , так і коливань викликаних амідними групами. Така перебудова спектру КРС свідчить в тому числі про зміни дефектності в кристалічній структурі поліамідуб, що може впливати на його спектральні властивості включаючи флуорисценцію.

На рис.5.8. наведено спектр КРС з 0,002 об. част. БВНТ.

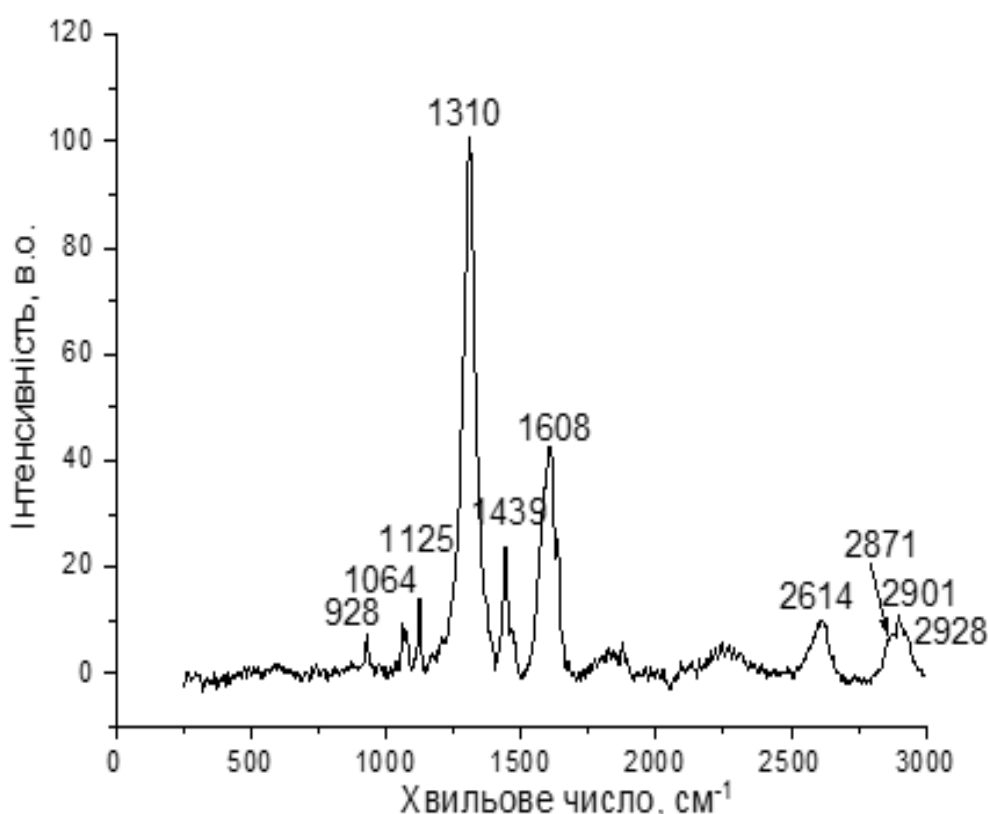
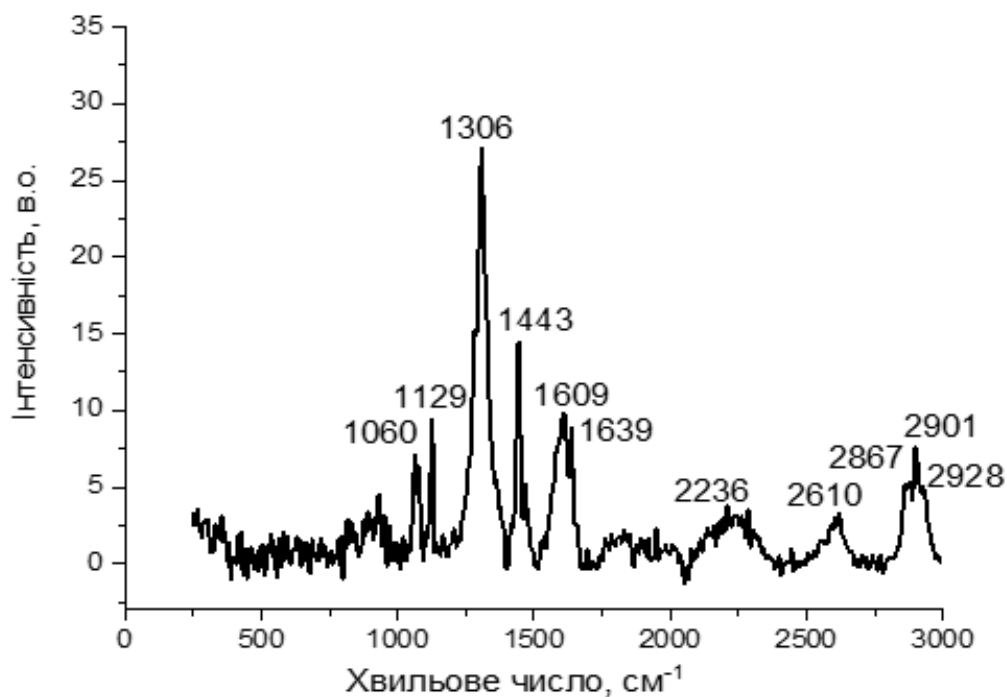


Рис.5.8. Спектр КРС для нанокompозиту ПА-6 з БВНТ, концентрація яких складає 0,001, 0,002, об. част. ($\lambda_{\text{зб}} = 785\text{ нм}$, $T = 293\text{ К}$).

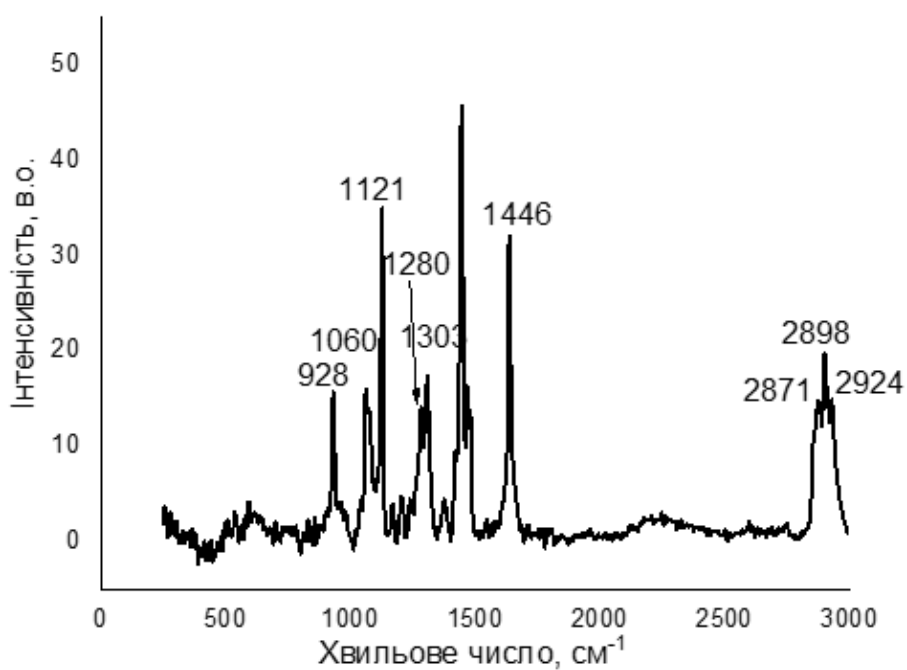
При збільшенні вмісту нанотрубок в полімерній матриці до 0,002 об.част. перебудова спектру КРС продовжується. Особливістю наведеного спектру є низька інтенсивність піків біля 928 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} . Спостерігається різкий стрибок інтенсивності смуги біля 1310 cm^{-1} , що відповідає коливній моді CH_2 кручення. На відміну від спектру КРС для чистого ПА-6 та композиту із вмістом 0,001 об.част. БВНТ інтенсивність смуг біля 1439 cm^{-1} і 1608 cm^{-1} зменшилась. Більше того, смуга амід I (nC=O) сильно змістилась до менших частот. В спектрі КРС з'явилась додаткова нефундаментальна мода біля 2614 cm^{-1} , а інтенсивність валентних смуг CH_2 різко впала. Таким чином, очевидно, що при збільшенні вмісту нанотрубок за їх малих концентрацій (0,002 об.част.) відмічається їх сильний вплив на коливання присутніх фундаментальних груп, що пов'язано з перебудовою в першу чергу кристалічної фази, яка основним чином визначає властивості даної полімерної матриці.

Подібна зміна спектру КРС відмічена при подальшому зростанні концентрації нанотрубок до 0,005 об.част., яка наведена на рис.5.9 (а).

Характер перебудови спектру КРС змінюється, незважаючи на те, що смуга біля 1306 cm^{-1} залишається найбільш інтенсивною. З іншого боку розщеплюється смуга амиду I (nC=O) з виділенням двох піків біля 1609 cm^{-1} та 1639 cm^{-1} . Видно появу двох нефундаментальних коливних мод біля 2236 cm^{-1} і 2610 cm^{-1} . Водночас, зростає інтенсивність валентних коливних смуг біля 2867 cm^{-1} , 2901 cm^{-1} та 2928 cm^{-1} . Можна припустити, що концентрація БВНТ біля 0,005 об.част. є критичною, після якої втрата стійкості наночастинок починає в меншій мірі впливати на взаємодію наповнювача з макромолекулами полімерної матриці, і як наслідок, перебудова кристалічної структури зазнає менших спотворень, що визначають її дефектність. Таке припущення знаходить своє підтвердження при розгляді спектрів КРС нанокомпозитів за більшого вмісту нанотрубок, рис.5.9.(б).



а



б

Рис.5.9. Спектри КРС для нанокompозиту ПА-6 з БВНТ, концентрація яких складає 0,005 (а), 0,007(б) част. ($\lambda_{36} = 785 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$).

На рис. 5.10. показано спектр КРС з найвищою концентрацією БВНТ 0,015 об.част.

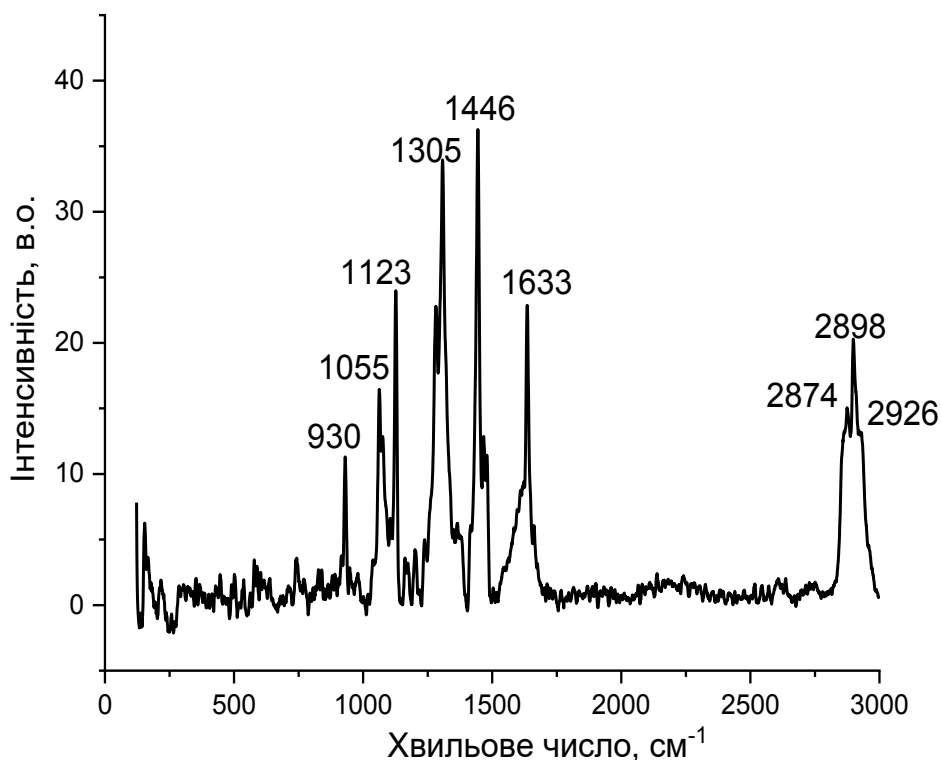


Рис.5.10. Спектр КРС для нанокompозиту ПА-6 з БВНТ, концентрація якого складає 0,015 об.част. ($\lambda_{зб} = 785$ нм, $T = 293$ К).

Видно, що поведінка спектрів КРС нанокompозитів з 0,007 об.част. та 0,015 об.част. змінилася в порівнянні з аналогічним спектром для нанокompозиту зі вмістом наповнювача 0,005 об.част. Їх вигляд став ближче до спектру чистого ПА-6. Значною особливістю є відновлення валентних коливних мод. Разом з тим спостерігаються відмінності в частотах коливних мод, як в порівнянні з чистим ПА-6, так і з зразком з вмістом нанотрубок 0,005 об.част. Таким чином збільшення концентрації нанотрубок впливає на коливання обох типів функціональних груп і спектри КРС продовжують відрізнятися від його вигляду для чистого ПА-6 [107].

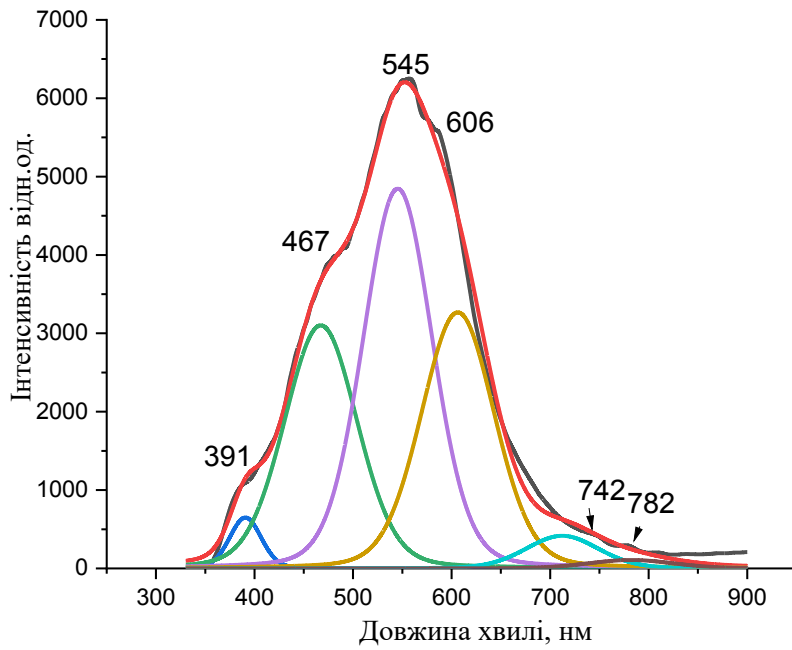
Необхідно відмітити, що при наповненні багатостінними вуглецевими нанотрубками поліетилену (ПЕ) спектри КРС також змінюються при збільшенні вмісту нанотрубок. У широкому діапазоні концентрацій, включаючи допорогову,

порогову та післяпорогову області перколяційного переходу електропровідності від 0,1% до 3%, спектри комбінаційного розсіювання світла залишаються малозмінними. Це стосується як області симетричних і асиметричних валентних коливань (C-C) і крутильних та деформаційних коливань мод (C-C) і (CH₂), відповідно, так і області валентних асиметричних та симетричних коливань (CH₂). Зміни в основному відносяться до деяких незначних зміщень положень смуг і перерозподілу їх інтенсивності.

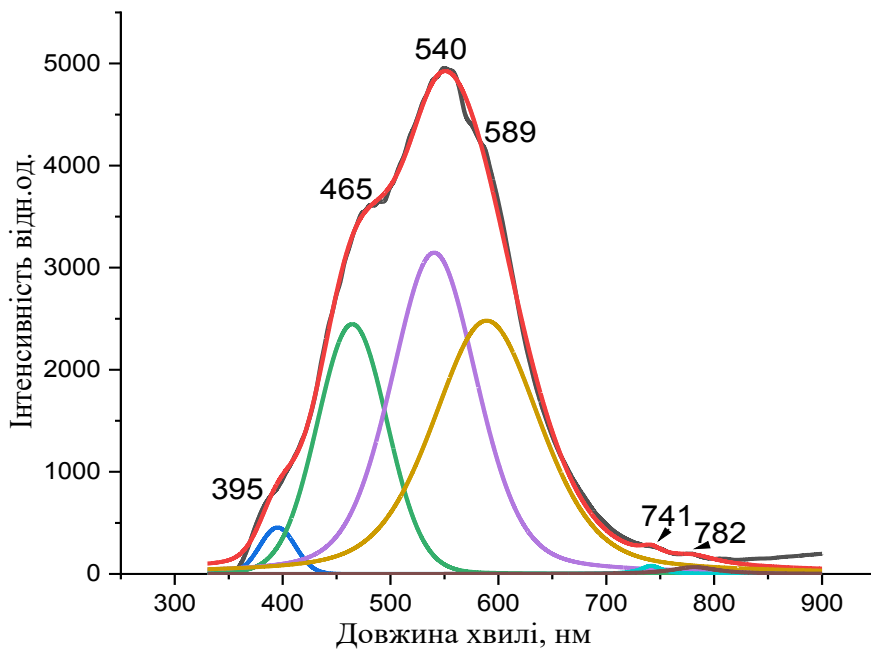
Для ПВХ зміни в спектрах КРС при наповненні нанотрубками з різними концентраціями більш помітні, але вони відносяться до коливань мод полієнових структур. В зв'язку з цим представляє інтерес розглянути поведінку флуорисценції, яка може виявитися чутливою до змін дефектної структури ПА-6 при його наповненні БВНТ.

Спектри ФЛ для композитів ПА-6 з 0,001, 0,002 об. част. БВНТ наведено на рис.5.11. Як зазначалося, в спектрі ФЛ для чистого ПА6 можна відмітити кілька компонент розкладу які зумовлені різним типом пасток, розміщених за різних енергій. У відповідності до запропонованої моделі саме ці пастки є відповідальними за рекомбінацію захоплених локалізованих електронів та дірок. У випадку нанокompозитів ПА-6 /БВНТ з низьким вмістом нанотрубок 0,001 об. част та 0,002 об. част. спостерігається перебудова спектрів ФЛ. Спектр ФЛ для нанокompозиту з найменшим вмістом БВНТ 0,001 об. част. має 6 компонент. В порівнянні зі спектром ФЛ для чистого ПА-6 компоненти спектру ФЛ дещо змістилися в область більших довжин хвиль від 394 до 391 нм, від 461 до 467 нм, від 594 до 606 нм, від 703 до 742 нм. Також з'явилася компонента біля 782 нм. Для нанокompозиту ПА-6 з 0,002 об. част. БВНТ інтенсивність ФЛ дещо зменшилася але загальний вигляд спектру з 6 компонент зберігається. Компоненти спектру незначно зсуваються. На рис. 5.12. наведено спектри ФЛ з

0,005, 0,007, 0,015 об. част. БВНТ. Видно, що загальна картина спектрів ФЛ мало змінюється, незважаючи на зсуви максимумів компонент ФЛ та перерозподіл їх інтенсивності.



a



б

Рис.5.11. Спектр ФЛ ПА-6 та композитів на його основі з БВНТ, концентрація яких складає 0,001 (а), 0,002 (б) об.част. ($\lambda_{36} = 325$ нм, $T = 293$ К). Окремі смуги відповідають компонентам розкладу.

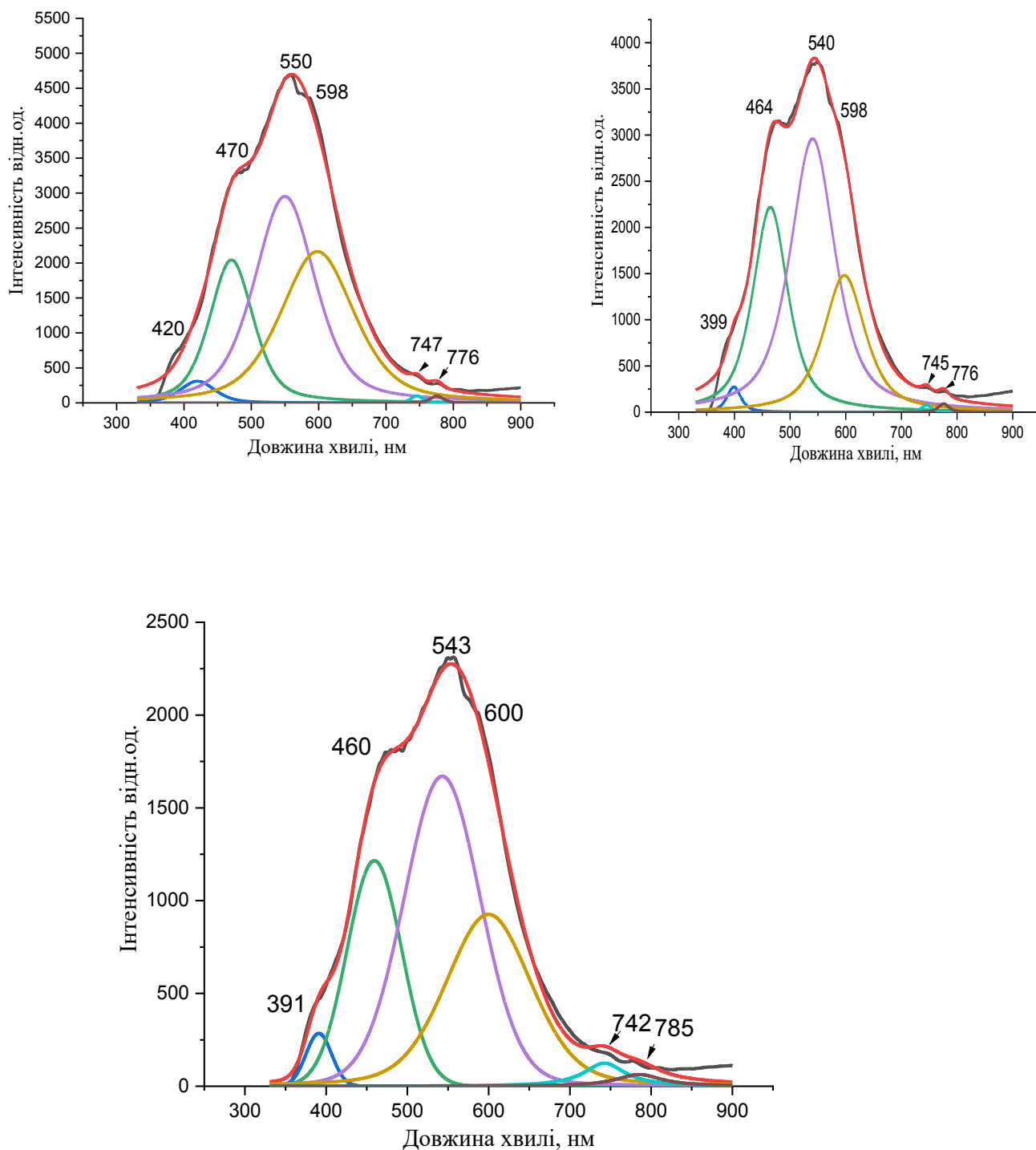


Рис.5.12. Спектри ФЛ композитів ПА-6 з БВНТ, концентрація яких складає 0,005 (а), 0,007 (б), 0,015 (в) об.част. ($\lambda_{36} = 325$ нм, $T = 293$ К). Окремі смуги відповідають компонентам розкладу.

Можна припустити, що природа пасток, відповідальних за рекомбінаційні процеси переважно визначається дефектами, що формуються в полімерній матриці.

Нанотрубки за вибраних концентрацій мало впливають на їх природу і енергетичну структуру, незважаючи на помітні перетворення в спектрах КРС. Водночас, необхідно відмітити, що в порівнянні з чистим ПА-6 в розглянутих нанокompозитах відмічається істотне гасіння ФЛ. Подібні зміни в спектрах ФЛ зберігаються при підвищенні концентрації нанотрубок до 0,005 об.част. і 0,007 об.част. (рис.5.12). При подальшому підвищенні концентрації нанотрубок в композитах на основі ПА-6 продовжується перебудова компонент ФЛ. У розглянутих спектрах також відбуваються незначні зміни в положеннях інтенсивностей компонент. Помітним є різке падіння інтенсивності ФЛ при збереженні перебудови положення та інтенсивності компонент розкладу.

Таким чином, при розглянутих концентраціях нанотрубок в композитах ПА-6 – БВНТ природа пасток і їх енергетичний розподіл не зазнають істотних змін при збільшенні вмісту наповнювача. Водночас, ймовірність рекомбінаційних процесів знижується, що супроводжується падінням інтенсивності ФЛ [107].

Таким чином, вуглецеві нанотрубки незначно впливають на дефектну структуру нанокompозитів. Більш відчутними є конформаційні зміни.

5.4 Висновки до розділу 5

- Квантово-хімічне моделювання будови, розподілу зарядів, електронних рівнів, форми молекулярних орбіталей, їх локалізації, електронні переходи вказує на складний характер електронної структури, форми та локалізації молекулярних орбіталей та наявність електростатичної взаємодії в ПА-6/БВНТ

- Квантово-хімічні розрахунки показують наявність взаємодії між ПА-6 і БВНТ, про що свідчить перерозподіл зарядів при їх взаємодії та зміни енергетичної щільності HOMO-LUMO на 0,23 eV для системи з полімерною ланкою відносно значення щільності для нанотрубки.

- Для нанокомпозитів ПА-6/БВНТ має місце перколяційна залежність електропровідності з порогом перколяції 0,0141 об. част. Оскільки температура плавлення для ПА-6 $\sim 230^{\circ}\text{C}$ є досить високою, то для композитів у широкому діапазоні концентрацій повністю сегрегованої структури досягти не вдалося.

- Спектр КРС ПА-6 складається з кількох інтервалів з наявними коливними модами, викликаними групами C–C, CH₂ і амідами. У нанокомпозитах ПА-6/БВНТ збільшення концентрації нанотрубок від 0,001 до 0,015 об. част., а саме в передперколяційній області електропровідності, призводить до значної перебудови спектрів КРС. Ця перебудова включає зсув коливальних мод і зміни їх відносних інтенсивностей, особливо для смуг аміду I і метиленових груп CH₂, що свідчить про значний вплив нанотрубок на коливну структуру поліамідів.

- Оскільки ФЛ мало змінюються зі збільшенням концентрації БВНТ, це вказує на незначний вплив нанотрубок на дефектну структуру композитів. Більшою мірою ВНТ впливають на конформацію, яка призводить до зміщення положень смуг флуоресценції.

ВИСНОВКИ

1. Визначено, що електропровідність в нанокompозитах ПЕГ-400 БВНТ та ПВХ-БВНТ характеризується перколяційною поведінкою з низькими порогами перколяції ($\sigma_0 = 2,34$ См/см, $\varphi_{\text{ПЕГ}} = 0,0003$ об. част. та $t = 3,2$; $\sigma_0 = 6,71$ См/см, $\varphi_{\text{ПВХ}} = 0,0001$, $t = 1,5$), тобто зі збільшенням концентрації БВНТ утворюється перколяційний кластер.

2. Показано, що наповнення ПЕГ-400 вуглецевими нанотрубками супроводжується різким падінням інтенсивностей смуг КРС від полімеру і появою смуг, що відповідають модам від багатостінних вуглецевих нанотрубок, натомість в ПВХ допування вуглецевими нанотрубками призводить до ефективної генерації полієнових структур різної довжини, особливо для нанокompозиту 0,0004 об.част., що супроводжується появою інтенсивних коливних мод $\nu_1(\text{C}-\text{C})$, $\nu_2(\text{C}=\text{C})$, $2\nu_1$ і $2\nu_2$, $3\nu_1$ $\nu_1+\nu_2$.

3. Квантово-хімічне моделювання будови, розподілу зарядів, розподілу електронних рівнів, форми молекулярних орбіталей, їх локалізації, електронних переходів в системі ПА6-МС та ПА6-БВНТ вказує на складний характер електронної будови, форми і локалізації молекулярних орбіталей.

4. Показано, що в нанокompозитах ПА-6-МС перколяційної залежності електропровідності σ_{dc} не спостерігається. Водночас, за малого вмісту МС (до 0,005 об. част.) спостерігається збільшення електропровідності $\lg \sigma_{\text{dc}}$ майже на порядок. Припускається, що в данному композиті стрибковий механізм поляронів та/або біполяронів зберігається, а низьке зростання σ_{dc} зумовлене більш високим значенням енергії активації стрибкової провідності та меншою концентрацією і рухливістю носіїв заряду.

5. Встановлено, що в системі ПА-6-МС має місце зростання ступеня кристалічності, оскільки барвник виступає центром зародкоутворення α -фази. Складна перебудова динамічних механічних характеристик (модуля Юнга, модуля зсуву, коефіцієнта Пуассона, температури Дебая) з ростом концентрації МС вказує на істотну взаємодію барвника МС з ланцюгами ПА-6.

6. З'ясовано, що зміни морфології полімерної матриці ПА-6 призводять до розупорядкування, дефектоутворення в поліаміді. Такі зміни супроводжуються перебудовою енергетичних станів в забороненій зоні, що впливає на зміни спектрів флуоресценції нанокompозитів. Можна припустити, що збудження в ПА-6 реалізується внаслідок взаємодії з певними функціональними групами (можливо амідними), які головним чином є відповідальними за зміни величини енергії активації.

7. Встановлено, що для нанокompозитів ПА-6/БВНТ має місце перколяційна залежність електропровідності ($\varphi_c = 0,0141$ об. част. $t=1,65$, $\sigma_0=2,24$ Sm/cm). В концентраційному інтервалі від 0 до 0,014 об. част. БВНТ спостерігається слабе зростання електропровідності композиту при поступовому зростанні концентрації наповнювача, що пов'язано з тунельним ефектом.

8 Показано, що в нанокompозитах ПА6-БВНТ мають місце немонотонні залежності ступеня кристалічності та динамічних механічних модулів. Так, за малого вмісту ВНТ ступінь кристалічності зростає повільно від 55 до 60%, то з подальшим ростом концентрації БВНТ вказана ступінь збільшується швидко від 60 до 75%. Наявність великої кількості кристалітів перешкоджає формуванню провідного кластера, що впливає на підвищені значення порогу перколяції та зменшення зростання електропровідності в області перколяції.

9. Зі спектрів КРС встановлено, що в концентраційному інтервалі 0,001 до 0,015 об. част. в нанокompозитах ПА6-БВНТ має місце значна перебудова спектрів, яка включає зсув коливальних мод і зміни їх відносних інтенсивностей для смуг амідів I і метиленових груп CH_2 , що вказує на значний вплив нанотрубок на коливну структуру поліамідів.

10. Встановлено, що вуглецеві нанотрубки в системі ПА-6-БВНТ в більшій мірі впливають на конформацію, яка призводить до зміщення положень смуг флуоресценції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Фізико-хімія полімерів / Тхір І. Г., Гуменецький Т. В. — Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2005. —240 с.
2. Теоретичні основи хімії та технології полімерів / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, Н. Б. Семенюк. — Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. —340 с.
3. Фізика полімерів. Частина I/ М.П. Куліш, О.П. Дмитренко, О.Л. Павленко, А.І. Момот, А.І. Лесюк, І.Ю. Дорошенко, А.І. Місюра, Т.М. Пінчук-Ругаль, Т.О. Буско, А.П. Онанко. — Київ: Видавництво АСМІ, 2022. — 268 с.
4. G. Bittner et al. Melatonin enhances the in vitro and in vivo repair of severed rat sciatic axons // *Neuroscience Letters*. — 2005.— V. **376** (2).— P 98–101.
5. J. M. Britt, J. R. Kane, C. S. Spaeth та ін. (2010). Polyethylene glycol rapidly restores axonal integrity and improves the rate of motor behavior recovery after sciatic nerve crush injury// *Journal of Neurophysiology*. — 2010.—V. 104 (2). —P 695–703.
6. G. Bittner et al. Rapid, effective, and long-lasting behavioral recovery produced by microsutures, methylene blue, and polyethylene glycol after completely cutting rat sciatic nerves// *Journal of Neuroscience Research*. — 2012. — V.90 (5). —P. 967–980.
7. K. W. Sexton, A. C. Pollins, N. L. Cardwell/ Polyethylene glycol rapidly restores axonal integrity and improves the rate of motor behavior recovery after sciatic nerve crush injury//*Journal of Surgical Research*. — 2012. — V. 177 (2). —P. 392–400.
8. Булавін, Л. А.; Мельник, І. А.; Гончарук, А. І.; Клепко, В. В.; Лебовка, М. І.; Лисенков, Е. А. Вплив молекулярної маси на властивості поліетиленгліколей, допованих багаточаровими вуглецевими нанотрубками// *Доповіді Національної академії наук України*. —2015. —Т 8. —С 72-78.

9. Khan, S.; Boateng, J.; John, M.; Trivedi, V. Formulation, Characterisation and Stabilisation of Buccal Films for Paediatric Drug Delivery of Omeprazole// *AAPS PharmSciTech* . – 2015. – V.16(4). –P.1-8.
10. Bahaa M. Characterization, in situ electrical conductivity and thermal behavior of immobilized PEG on MCM-41/M. Bahaa, A. Mahmoud Hussein, M. Abdullah // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. –V.10. –P.4873–4887.
11. Лисенков Е.А. Вплив розмірів наповнювача на перколяційну поведінку системи поліетиленгліколь/вуглецеві нанотрубки/ Е.А. Лисенков, В. В. Клепко, Ю. В. Яковлев// *J. Nano-Electronic Phys.* – 2015. – Т.7, № 1. – С. 01031.
12. Лысенков Э.А. Особенности перколяционного поведения систем на основе полиэфиров и углеродных нанотрубок с добавлением LiClO₄/ Э.А. Лысенков, В. В. Клепко, Ю. В. Яковлев//*Электронная обработка материалов.* – 2016. – Т.52 (2). – С. 62– 68.
13. Properties of polymer composites used in high-voltage applications/ I. Plesa, P. Notingher, S. Schlogl et al.// *Polymers.* – 2016. –V.8. –P. 1-63.
14. Hanemann T. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications/ T. Hanemann, D. Szabo// *Materials.*– 2010. –V. 3. –P. 3468-3517.
15. Haq M. Ionic polymer–metal composite applications/ M. Haq, Z. Gang// *Emerging Materials Research.*– 2016. –V. 5. – P. 153–164.
16. Ionic polymer–metal composite mechano-electrical transduction: review and perspectives/ D. Pugal, K. Jung, A. Aabloob et al.// *Polym Int.* –2010. –V. 59. –P. 279–289.
17. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials/ H. Deng, L. Lin, M.Ji et al.// *Progress in Polymer Science.* –2014. –V. 39. –P. 627–655.
18. Nayak N. Composite Materials in Aerospace Applications/ N. Nayak// *International Journal of Scientific and Research Publications.* –2014. –V. 4. –P.1-10.

19. Яковлев, Ю. В.; Клепко, В. В.; Лисенков, Е. А. Особливості перколяційної поведінки в системі ПЕГ-400 – КНТ: вплив режимів змішування// Полімерний журнал. –2014. –Т.36(1). –С.53-56.
20. Хімія і фізика горючих копалин/ В.І. Саранчук, М.О.Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С.Білецький. —Донецьк: Видавництво Східний видавничий дім, 2008. – с. 600.
21. Juijn, J. A.; Gisolf, J. H.; de Jong, W. A./Crystallinity in atactic poly (vinyl chloride). *Kolloid-Z. u. Z. Polymere.* –1973. –V. 251. –P. 456-473.
22. Барсуков, В. З.; Сенік, І. В.; Куриптя, Я. А.; Савченко, Б. М/ Дослідження електрофізичних характеристик композитів «ПВХ-вуглець» для захисту від електромагнітного випромінювання// Наукові нотатки. –2017. –Т. 59. –С. 22-26.
23. Misiura, A. I.; Mamunya, Ye. P.; Kulish, M. P/ Metal-Filled Epoxy Composites: Mechanical Properties and Electrical/Thermal Conductivity// *Journal of Macromolecular Science.* –2019. – В. 121-136.
24. Мамуня, Є. П.; Левченко, В. В.; Лебедев, Є. В.; Буато, Ж. Термомеханічні і електричні властивості сегрегованих полімерних наноконпозицій на основі полівінілхлориду та вуглецевих трубок// *Полімерний журнал.* – 2008. –Т. 30(4). –С. 324-330.
25. Mamunya, Ye.; Boudenne, A.; Lebovka, N.; Ibos, L.; Candau, Y.; Lisunova, M./ Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites//*Composites Science and Technology.* – 2008. –V. 68(9). –P. 1981-1988.
26. Du, F.; Scogna, R. C.; Zhou, W.; Brand, S.; Fischer, J. E.; Winey, K. I./ Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity// *Macromolecules.* – 2004. –V. 37. –P. 9048–9055.
27. Allaoui, A.; Hoa, S. V.; Pugh, M. D./The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites// *Compos. Sci. Technol.* – 2008. –V. 68. –P. 410–416.

28. Zare, Y.; Kyong, Y. R./ Simulation of Percolation Threshold, Tunneling Distance, and Conductivity for Carbon Nanotube (CNT)-Reinforced Nanocomposites Assuming Effective CNT Concentration// *Polymers*. –2020. –V. 12(1). –P.114.
29. Koenig, J.; Angood, A./ Raman spectra of poly(ethylene glycols) in solution// *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. – 1970. –V. 8(10). –P. 1787-1796.
30. Wang, Y.; Vasileva, D.; Zustiak, S. P.; Kuljanishvili, I./ Raman spectroscopy enabled investigation of carbon nanotubes quality upon dispersion in aqueous environments// *Biointerphases*. – 2017. –V. 12(1). –P.011004.
31. Rooney, R. T.; Schmitt, K. G.; Horsten, H. F.; Schmidt, R.; Gewirth, A. A./ Raman and QCM Studies of PPG and PEG Adsorption on Cu Electrode Surfaces// *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. –V.165(14). – P. D687-D695
32. Ellahi, S.; Hester, R. E.; Williams, K. P. J./ Waveguide resonance Raman spectroscopy of degraded PVC// *Spectrochim Acta*. –V.1995. –V. 51(4). –P. 549-533.
33. Ritter, U.; Scharff, P.; Pinchuk, T.M.; Dmytrenko, O.P.; Bulavin, L.A.; Kulish, M.P.; Prylutsky, Y.I.; Zabolotnyy, M.A.; Grabovsky, Y.E.; Bilyy, M.M.; Rugal, A.G.; Shut, A.M.; Shlapatska, V.V/ Radiation modification of polyvinyl chloride nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes// *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2010. –V.41(8). –P.675-681.
34. Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Prylutsky, Yu. I.; Nychyporenko, O. S.; Shut, M. I.; Tkach, V. M.; Shlapatska, V. V/ The Electron Radiation Effect on Polyvinylchloride (PVC) Nanocomposites with Multiwalled Carbon Nanotubes// *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications, Springer Proceedings in Physics*. – 2017. –V. 58. –P. 757-750.
35. Глосарій термінів з хімії // Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Донецьк: Вебер, 2008. — 758 с.
36. Holmes, D.R.; Bunn, C.W.; Smith, D.J./The crystal structure of polycapraamide:Nylon// *J.Polym.Sci*. – 1955. –V. 17(84). –P. 159–177.

37. Suzuki, H.; Ishii, S.; Otani, C.; Hoshina, H./Low-frequency vibrations of polyamide6 as a function of temperature and thermal history investigated by terahertz absorption spectroscopy//*Eur.Polym.J.* –2015. –V.67. –P. 284–291.
38. Parodi, E. Structure Properties Relations for Polyamide 6. –Technische Universiteit Eindhoven, 2017. –129 p.
39. Zhao, Z., Zheng, W., Tian, H./ Crystallization behaviors of secondarily quenched Nylon 6//*Materials Letters.* – 2007. – V.61. –P. 925–928.
40. Phang, I. Y., Ma, J., Shen, L., Liu, T., Zhang, W. D./ Crystallization and melting behaviour of multi-walled carbon nanotube-reinforced nylon-6 composites// *Polym. Int.* – 2006. – V. 55. – P. 71.
41. Zeng, H., Gao, C., Wang, Y., Watts, P. C. P., Kong, H., Cui, X., Yan, D. /In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior// *Polymer.* – 2006. – V. 47. – P. 113.
42. Chen, G. X., Kim, H. S., Park, B. H., Yoon, J. S./ Multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites// *Polymer.* – 2006. – V. 47. – P. 4760.
43. Li, J., Tong, L., Fang, Z., Gu, A., Xu, Z./Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide composites/ *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – V. 91. – P. 2046.
44. Yu, J., Tonpheng, B., Andersson, O./ Thermal conductivity and heat capacity of a nylon-6/multi-wall carbon nanotube composite under pressure/ *AIP Conf. Proc.* – 2010. – V. 1255. – P. 145.
45. Chiu, F. C., Kao, G. F./ Polyamide 46/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with enhanced thermal, electrical, and mechanical properties// *Composites, Part A* . – 2012.– P. 208.
46. Mahmood, N., Islam, M., Hameed, A., Saeed, S./ Polyamide 6/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites with modified morphology and thermal properties// *Polymers.* – 2013. – V. 5. – P. 1380.

47. Ribeiro, B., Nohara, L. B., Oishi, S. S., Costa, M. L., Botelho, E. C., Nonoxidative thermal degradation kinetic of polyamide 6,6 reinforced with carbon nanotubes/ *J. Thermoplast. Compos. Mater.*– 2013. – V. 26. – P. 1317.
48. Blagojević, S. Lučić, Šorgo, N., Buhin Šturlić, Z. /Influence of Carbon Nanotubes on Polyamide Properties//*Chem. Biochem. Eng. Q.*– 2019. – V. 33 (3). – P. 337 – 346.
49. Vasnetsov, M.V., Ponevchinsky, V.V., Mitryaev, A.A., Plutenko, D.O./ Observation of room-temperature after glow in polyamide-6 under UV excitation// *SPQEO.*– 2019. – V. 22. – P. 333–337.
50. Vasnetsov, M.V., Ponevchinsky, V.V., Mitryaev, A.A., Plutenko, D.O. Luminescence peculiarities of polyamide-6 α and γ forms// *Appl. Phys. B.*– 2021. – V. 127. – P. 53.
51. C. Menchaca, L. Rejo' n, A. Alvarez-Castillo, M. Apa' tiga, V.M. Castan~ o, Structural analysis of crystalline nylon 6,12 exposed to gamma radiation, // *Inter. J. Polymer. Mater.* .– 2000. – V. 48. – P. 135–143.
52. Menchaca, C., Alvarez-Castillo, A., Lo' pez-Valdivia, H., H. Carrasco, H. Lara, Bosch, P., Castan~ o, V.M./ Radiation-induced morphological changes in polyamide fibers// *Inter. J. Polymer. Mater.*– 2002. – V. 51. – P. 769–781.
53. Menchaca, C., Manouna, B., Martı' nez-Barrerac, G., Castan~ od, V.M., Lo' pez-Valdiviae, H./ In situ high-temperature Raman study of crystalline nylon 6,12 fibers gamma-irradiated in argon atmosphere// *Journal of Physics and Chemistry of Solids* .– 2006 .– V. 67 .– P. 2111–2118.
54. El-Tantawy, F., Kamada, K., Ohnabe, H./ In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin–carbon black composites for electrical heater applications// *Mater. Lett.* – 2002.– V. 56.–P. 112-126.
55. Ounaies, Z., Park, C., Wise, K. E., Siochi, E. J./ *Comp. Sci. Technol.* – 2003. – V. 63. – P. 1637-46.
56. Mezdour, D., Tabellout, M., Vanga Bouanga, C./ Electrical properties of polyamide/ polyaniline composite films// *Journal of Physics: Conference Series* . – 2009. – V. 183. – P. 012017.

57. Kodgire, P. V.; Bhattacharyya, A. R.; Bose, Gupta, S., N. A./ Control of Multiwall Carbon Nanotubes Dispersion in Polyamide6 Matrix: An Assessment through Electrical Conductivity// *Chemical Physics Letters*. – 2006. – V. 432. – P. 480–485.
58. Li, L., Li, CY., Ni, C. et al./ Structure and crystallization behavior of nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents// *Polymer*. – 2007. – V. 48. – P. 3452–3460.
59. Li, J., Tong, L., Fang, Z., et al.// Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/Polyamide 6 composites//*Polym Degrad Stab.* – 2006. – V. 91. –P. 2046–2052.
60. Saeed, K., Park, SY./ Preparation of multiwalled carbon nanotube/nylon-6 composites by in situ polymerization// *J Appl Polym Sci.* – 2007. – V. 106. – P. 3729–3735.
61. Krause, B., Po'tschke, P., Ha'ußler, L./ Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites// *Compos Sci Technol* . – 2009. – V. 69. – P. 1505–1515.
62. Gorrasi, G., Bredeau, S., Candia, C./Electroconductive polyamide6/MWNT nanocomposites: effect of nanotube surface-coating by in situ catalyzed polymerization// *Macromol. Mater. Eng.* – 2011. – V. 296. – P. 408–413.
63. Mo, Z., Zhang, H./ The Degree of Crystallinity in Polymers by Wide-Angle X-Ray Diffraction (WAXD)//*J.M.S.Rev.Macromol.Chem.Phys.* – 1995. – V.35(4) . – P. 555-580
64. Chen, J., Spear, S.K., Huddleston, J. G. et al. / Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media// *Green. Chem.*– 2005.– V. 7.– P. 64-82.
65. Hutanu, D., Frishberg, M. D., Guo, L. et al. / Recent Applications of Polyethylene Glycols (PEGs) and PEG Derivatives// *Chem Appl.* – 2014.– V.2(2) .– P. 1–7.
66. D'Souza, A., Shegokar, R. et al./ Polyethylene glycol (PEG): A versatile polymer for pharmaceutical applications// *Expert Opinion on Drug Delivery.* – 2016. –V. 13(9). –P. 1257–1275.

67. Chen, H.W., Chang, F.C./ The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly (ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay// *Polymer*.– 2001. –V. 42.–P. 9763–9769.
68. Zhang, J., Minea, M., Zhu, D./ Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold// *Carbon*. –2009. –V. 47. P. 1311–1320.
69. Lebovka, N.I., Lysenkov, E.A., Goncharuk, A.I. et al. / Phase behaviour, microstructure, and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite// *Journal of Composite Materials*. –2011. – V. 45(24). –P. 2555–2566.
70. Zeng, X., Xu, X., Shenai, P. et al. / Characteristics of the Electrical Percolation in Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites// *J. Phys. Chem.* –2011. –V.115. –P. 21685–21690.
71. Lysenkov, E.A., Lebovka, N.I., Yakovlev, Y.V. et al./ Percolation behaviour of polypropylene glycol filled with multiwalled carbon
72. nanotubes and Laponite//*Composites Science and Technology*.– 2012. –V. 72. –P. 1191–1195.
73. Lesenkov, E.A., Yakovlev, Yu. V., Klepko, V.V./ Percolation properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes// *Ukrainian Journal of Physics*. – 2013. –V. 58 (4). –P. 378–384.
74. Lesenkov, E.A., Klepko, V.V./ Electric and optical percolation of systems based on polypropylenglicol and carbon nanotubes// *Polimer*. – 2013. –V. 35, (3). – P.259–264.
75. Yakovlev, Yu.V., Klepko, V.V., Lysenkov, E.A./ Features percolation behavior in the PEG400–CNT system: effect of blending modes// *Polimer*.– 2014. – V.36, (1). –P. 53–56.
76. Silva, J., Lanceros-Mendez, S., Simoes, R./ Effect of cylindrical filler aggregation on the electrical conductivity of composites// *Physics Letters A*.– 2014. –P. 1–4.

77. Lesenkov, E.A., Yakovlev, Yu. V., Klepko, V.V. / Influence of the filler's size on the percolation behavior in the polyethylene glycol/ carbon nanotubes systems// *Journal of Nano – and Electronic Physics*. – 2015. –V. 7 (1). –P. 01031–6.
78. Lesenkov, E.A., Klepko, V.V./ Features of percolation transition in nanocomposites based on polyethers and carbon nanotubes// *Journal of Physical Studies*. – 2016. –V. 20, (3). –P. 3702-6.
79. Charmi, J., Nosrati, H., Amjad, J. M. et al./ Polyethylene glycol (PEG) decorated graphene oxide nanosheets for controlled release curcumin delivery// *Heliyon*. –2019. –V.5. –P. e01466.
80. Abdelamir, A. I., Al-Bermany, E., Sh Hashim, F./ Enhance the Optical Properties of the Synthesis PEG/Graphene-Based Nanocomposite films using GO nanosheets// *J. of Phys.* –2019. –V.1294. –P.022029.
81. Putro, P. A., Roza, L./ Photoluminescence Properties of Poly (Ethylene Glycol) Passivated Carbon Dots from Cassava Peels// *Indonesian J. of Sci and Education*. –2019. –V.3. –P. 76-81.
82. Aliksandrov, M. A., Gaponov, A. M., Pinchuk-Rugal, T. M., Dmytrenko, O. P., Naumenko, A., Popruzko, V. M., Kulish, M. P. / Conjugate formation in films of polyethylene glycol and polypropylene glycol nanocomposites with multiwall carbon nanotubes// *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceeding in Physics*. – 2021. –V. 264 .–P.143–152.
83. Aliksandrov, M.A., Pinchuk-Rugal, T. M., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Misiura, A.I., Gaponov, A.M., Popruzko, V.M., Shlapatska, V.V./ Radiation functionalization of polyethylene glycol films with multiwall carbon nanotubes// *Journal of Nano-and Electronic Physics*. – 2021. –V.13 (5). –P. 05029-1 – 05029-5.
84. Aliksandrov M. A., Gaponov A. M., Pinchuk-Rugal T. M., Dmytrenko O. P., Poprugko V. M., Kulish M. P. Electrical conductivity and optical properties of polypropylene glycol composites with multiwall carbon nanotubes.

- Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021), August 25-27, 2021, Lviv, Ukraine, p. 53.
85. Pinchuk-Rugal, T.M., Kulish, M.P., Dmytrenko, O.P., Momot, A.I., Misiura, A.I., Aliksandrov, M.A., Popruzhko, V.M., Kolomys, O.F., Shlapatska, V.V./ Mechanisms of formation of polyene structures in radiation-functionalized PVC-MWCNT polymer nanocomposites// *Vibrational Spectroscopy*. – 2023. –V. 125. – P. 103495.
 86. Aliksandrov M. A., Pinchuk-Rugal T. M., Dmytrenko O. P., Poprugko V. M., Kulish M. P., Onanko A. P., Charnyi D. V., Onanko Y. A., Shevchuk S. A., Ilyin P. P. Optimization of technological parameters of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyvinyl chloride, polyethylene, porous polystyrene. Book of abstract “*Nanostructures and nanomaterials in medicine: challenges, tasks and perspectives*”, May 26-27, 2021, Kyiv, Ukraine. p. 153.
 87. Menchaca, C., Alvarez-Castillo, A., Barrera, G./ Mechanisms for the modification of nylon 6,12 by gamma irradiation// *Int .J .Mater Product Technol*. – 2003. –V. 19(6). – P. 521–529.
 88. Hendra, P.J. Maddams, W.F., M.Royaud, I.A., Willis, H.A., Zichy, V.. The application of Fourier transform Raman spectroscopy to the identification and characterization polyamides—I. *Single number nylons*. – 1990. – V. 47. P. 747–756.
 89. Meinckea, O., Kaempfera, D., Weickmanna, Friedricha, H.C., Vathauerb, M., Warth H./ Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene. *Polymer*. – 2004. – V. 45. –P. 739–748.
 90. Herediaa A., Colín-Garcíab, M. et.al./ Deposition of Carbon Nanotube Films on Polyamide and Polypropylene Substrates: A Computer Simulation Approach// *Materials Research*. –2016. –V.19(4). –P. 895–900.
 91. Popruzhko, V. M., Pinchuk-Rugal, T. M., Dmytrenko, O. P., Momot, A. I., Pavlenko, O. L., Misiura, A. I., Aliksandrov, M. A., Kulish, M. P., Busko, T. O., Onanko, A. P./ Mechanisms of Structural Functionalization of the A-Form of

- Polyamide-6 with Methylene Blue// *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. Springer Proceeding in Physics.* – 2023. –V. 297. –P. 99–121.
92. Darie, RN., Brebu, M., Vasile, C./ On the compatibility of the IPP/PA6/EPDM blends with and without functionalized IPP I. Thermo oxidative behavior// *Polym Degrad Stabil.* –2003. – V. 80(3) . –P. 551–566.
93. Koszkul, J., Kwiatkowski, D./ The influence of annealing on dynamical mechanical properties of polyamide 6/fiber glass composites// *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* – 2006. –V. 19 (2). –P. 16–20.
94. Dencheva, N.V., Oliveira, M.J., Pouzada, A.S., Kearns, M.P., Denchev, Z.Z./ Mechanical Properties of Polyamide 6 Reinforced Microfibrillar Composites// *POLYM. COMPOS.* –2011. –V. 32. –P. 407–417.
95. Cai, J., Liu, Z., Cao, B., Guan, X., Liu, S., Zhao, J./ Simultaneous Improvement of the Processability and Mechanical Properties of Polyamide-6 by Chain Extension in Extrusion// *Industrial & Engineering Chemistry Research.* –2011. – V. 59(32) . –P. 14334–14343.
96. Nematzadeh, N., Uzir Wahit, M., Hassan, A., Mahmoudian, S./ Mechanical and Thermal Properties of Polyamide 6 Nanocomposite Toughened with Epoxidised Natural Rubber-25// *Key Engineering Materials Vols.* –2011. –V. 471-472. – P. 518–523.
97. Wang, C., Zheng, S., Wang, H., Mahmoudian, S./ Evaluation of mechanical properties of Polyamide 6(PA6) filled with wollastonite and inorganic modified wollastonite// *Applied Mechanics and Materials Vols.* – 2012. –V. 217-219. – P. 522–525.
98. Soygun, K., Bolayir, G., Boztug, A./ Mechanical and thermal properties of polyamide versus reinforced PMMA denture base materials// *J Adv Prosthodont.* – 2013. –V. 5. – P. 153–160.
99. Farizah, Hamid, Suffiyana, Akhbar, K.H. Ku, Halim/ Mechanical and Thermal Properties of Polyamide 6/HDPE-g- MAH/High Density Polyethylene// *Procedia Engineering.* – 2013. – V. 68. –P. 418 – 424.

100. Bhagwan, F., Sawant, M., Brahmankar, P., Ratna, D., Tarhekar, M./ Study of Mechanical and Crystalline Behavior of Polyamide6/Hytrel/Carbon Nanotubes (CNT) Based Polymer Composites// *Procedia Materials Science*. – 2014. –V. 6. – P. 805–811.
101. Zhang, M., Shengjun, L., Enhui, X., He, M./ A new method for preparation of low melting point polyamide-6 (LPA6) and properties of compatibilized blends of LPA6/glass beads/styrene and maleic anhydride copolymer//*De Gruyter*. – 2015. –V. 22 (6). – P.599–606.
102. Zhang, J. Effect of environmental degradation and mechanical properties of polyamide 6-grafted carbon fiber/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composites// *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2015. – V. 28 (7). – P. 973–980.
103. Worch, J.C., Weems, A.C., Yu, J./ Elastomeric polyamide biomaterials with stereochemically tuneable mechanical properties and shape memory// *Nat Commun*. – 2020. –V. 11. – P. 3250.
104. García Rodríguez, A., Espejo Mora, E., Velasco, M.A., Narváez Tovar, C.A./ Mechanical properties of polyamide 12 manufactured by means of SLS: Influence of wall thickness and build direction// *Mater. Res. Express*. –2023. –V.10. –P. 105304.
105. Popruzhko, V. M., Pinchuk-Rugal, T. M., Dmytrenko, O. P., Onanko, A. P., Momot, A. I., Pavlenko, O. L., Misiura, A. I., Aliksandrov, M. A., Kulish, M. P., Busko, T. O./ Mechanisms of structural functionalization of the α -form of polyamide-6 with methylene blue// *Book of abstracts international research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2023)*, Lviv, LPNU.(16-19.08.2023). –2023. – P.170.
106. Zidan, H.M., El-Ghamaz, N.A., Abdelghany, A.M., Lotfy, A./ Structural and electrical properties of PVA/PVP blend doped with methylene blue dye//*Int.J.Electrochem.Sci*. –2016. –V.11 . –P. 9041–9056.
107. Popruzhko, V.M., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Pinchuk-Rugal, T.M., Misiura, A.I., Pavlenko, O.L., Momot, A.I., Busko, T.O., Aliksandrov, M.A., Onanko,

- A.P., Strelchuk, V.V./ Electrical and optical properties of polyamide 6 nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes// *Journal of Molecular Liquids*. – 2023 . –V.390. –P. 1–8.
108. Huang, S., Liu, T., -De Zhang, Wei, Chauhari Tjiu, W., Hec, C., Lud, X. Grafting polyamide 6 onto multi-walled carbon nanotubes using microwave irradiation// *Polymer Int.* – 2010. – V. 59. – P. 1346.
109. Šehić, A., Vasiljević, J., Demšar, A., Leskovšek, M., Bukošek, V., Medved, J., Čolović, M., Jerman, I., Simonci, B./ In situ prepared polyamide 6/DOPO-derivative nanocomposite for melt-spinning of flame retardant textile filaments// *J. Appl. Polym. Sci.* – 2018. –V. 136 (5). – P. 47007.
110. S. Lučić Blagojević, N. Šorgo, Z. Buhin Šturlić/ Influence of Carbon Nanotubes on Polyamide Properties// *Chem. Biochem. Eng. Q.* – 2019. –V. 33(3). – P. 136337.
111. Javadi, M., Campagnea, C., Caylaa, A. et al./ Electrical conductivity enhancement of hybrid PA6,6 composite containing multiwall carbon nanotube and carbon black for shielding effectiveness application in textiles// *Synthetic Metals*. – 2019. – V. 251. – P. 75.
112. Kenawy, E.-R., Bowlin, G.L., Mansfield, K., Layman, J., Simpson, D.G., Sanders, E.H./ Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-covinylacetate), poly(lactic acid), and a blend// *J. Control. Release*. – 2002. – V. 81. –P. 57–64.
113. Park, C., Ounaies, Z., Watson, K. A., Crooks, R. E., Smith, J., Lowther, S. E., Connell, J. W., Siochi, E. J., Harrison, J. S., Clair, T. L. S./ Dispersion of Single Wall Carbon Nanotubes by In Situ Polymerization under Sonication// *Chem. Phys. Lett.* – 2002 . – V. 364. – P. 303–308.
114. Jang, J., Bae, J., Yoon, S.-H./ A study on the effect of surface treatment of carbon nanotubes for liquid crystalline epoxide–carbon nanotube composites// *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – V. 13. – P. 676–681.
115. Li, D., Xia, Y./ Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning// *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. –P. 933–938.

116. Zhang, W., Shen, L., Phang, I.Y., Liu T./ Carbon nanotubes reinforced Nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding, *Macromolecules// Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – P. 256–259.
117. Moody, V., Needles, H. / Major Fibers and Their Properties// *Tufted Carpet*. – 2004. – P. 35–59.
118. Cadek, M., Coleman, J. N., Ryan, K. P., Nicolosi, V., Bister, G., Fonseca, A., Nagy, J. B., Szostak, K., Beguin, F., Blau, W. J. / Reinforcement of Polymers with Carbon Nanotubes: The Role of Nanotube Surface Area// *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. –P. 353–356.
119. McCann, J.T., Li, D., Xia, Y./ Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures// *J. Mater. Chem.* –2005. –V. 15. – P. 735–738.
120. Chisholm, N., Mahfuz, H., Rangari, V.K., Ashfaq, A., Jeelani, S./ Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites// *Compos. Struct.* – 2005. –V. 67. –P. 115–124.
121. Kato, M., Usuki, A./ Polyamide/clay nanocomposites. *Polymer Nanocomposites*. – 2006. – P. 3–28.
122. He, W., Horn, S.W., Hussain, M.D./ Improved bioavailability of orally administered mifepristone from PLGA nanoparticles// *Int. J. Pharm.* – 2007.–V. 334. – P.173–178.
123. Kim, Y., Patra, P./ Multiwall carbon nanotube–nylon-6 nanocomposites from polymerization// *Nanofibers and Nanotechnology in Textiles*.– 2007.–P. 386–406.
124. Ke, G., Guan, W., Tang, C., Guan, W., Zeng, D., Deng, F./ Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with a Low Molecular Weight Chitosan. *Biomacromolecules*.– 2007.– V. 8 .–P. 322–326.
125. Park, J.H., Kim, B.S., Yoo, Y.C., Khil, M.S., Kim, H.Y./ Enhanced mechanical properties of multilayer nano-coated electrospun nylon 6 fibers via a layer-by-layer selfassembly// *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008.–V. 107.–P. 2211–2216.
126. Ding, Y., Zhang, P., Jiang, Y., Xu, J., Yin, F., Zuo, Y./ Mechanical properties of nylon6/SiO₂ nanofibers prepared by electrospinning// *Mater. Lett.*–2009.–V. 63.–P. 34–36.

127. Tanioka, A., Matsumoto, H., Tsuboi, K./ Electrospun nanofiber networks for electronics and optics// *MRS Proc.* –2009.–V. 1240. –P. 1204–1240.
128. Vargas, E.A.T., de Vale Baracho, N.C., de Brito, J., de Queiroz A.A.A./ Hyperbranched polyglycerol electrospun nanofibers for wound dressing applications// *Acta Biomater.* –2010. –V.6 . –P. 1069–1078.
129. Grady, B. P. /Recent Developments Concerning the Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers// *Macromol. Rapid Commun.* –2010. –V. 31. –P. 247–257.
130. Sohi, N. J. S., Bhadra, S., Khastgir, D. /The Effect of Different Carbon Fillers on the Electrical Conductivity of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer-Based Composites and the Applicability of Different Conductivity Models// *Carbon* 2011. – V.49 . – P.1349–1361.
131. Quarti, C., Milani, A., Civalleri, B., Orlando, R., Castiglioni, C. /Ab Initio Calculation of the Crystalline Structure and IR Spectrum of Polymers: *Nylon 6 Polymorphs*. *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116 . – P. 8299–8311.
132. Mao, X., Simeon, F., Rutledge, G.C., Hatton, T.A./ Electrospun carbon nanofiber webs with controlled density of states for sensor applications// *Adv. Mater.* – 2013 . – V. 25 . – P. 1309–1314.
133. Xiang, C., Taylor, A.G., Hineostroza, J.P., Frey, M.W./ Controlled release of nonionic compounds from poly(lactic acid)/cellulose nanocrystal nanocomposite fibers// *J.Appl. Polym. Sci.* – 2013 . – V.127 . – P. 79–86.
134. Gupta, T. K., Singh, B. P., Mathur, R. B., Dhakate, S. R./ MultiWalled Carbon Nanotube–Graphene–Polyaniline Multiphase Nanocomposite with Superior Electromagnetic Shielding Effectiveness// *Nanoscale.* – 2014. – V.6 . – P. 842–851.
135. Chen, Y., Tao, J., Li, S., Khashab, N. M./ Compositing Polyetherimide with Polyfluorene Wrapped Carbon Nanotubes for Enhanced Interfacial Interaction and Conductivity// *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V.6. – P. 9013–9022.
136. Liu, Y., Kumar, S./ Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers–A Review. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* . – 2014. – V. 6. – P. 6069–6087.

137. Tang, C., Long, G., Hu, X., Wong, K.-w.; Lau, W.-m.; Fan, M.; Mei, J., Xu, T., Wang, B., Hui, D./ Conductive Polymer Nanocomposites with Hierarchical Multi-Scale Structures via Self-Assembly of Carbon-Nanotubes on Graphene on Polymer-Microspheres/ *Nanoscale*. – 2014. – V.6. – P. 7877–7888.
138. Yoon, W., Lee, Y., Jang, H., Jang, M., Kim, J. S., Lee, H. S., Im, S., Boo, D. W., Park, J., Ju, S.-Y./ Graphene Nanoribbons Formed by a Sonochemical Graphene Unzipping Using Flavin Mononucleotide as a Template// *Carbon*. – 2015. – V. 81. –P. 629–638.
139. Naskar, A. K., Keum, J. K., Boeman, R. G./ Polymer Matrix Nanocomposites for Automotive Structural Components// *Nat. Nanotechnol* . – 2016. –V.11. – P.1026–1030.
140. Wang, C., Murugadoss, V., Kong, J., He, Z., Mai, X., Shao, Q., Chen, Y., Guo, L., Liu, C., Angaiah, S., Guo, Z. /Overview of Carbon Nanostructures and Nanocomposites for Electromagnetic Wave Shielding// *Carbon* . –2018. –V. 140. – P. 696–733.
141. Lyu, L., Liu, J., Liu, H., Liu, C., Lu, Y., Sun, K., Fan, R., Wang, N., Lu, N., Guo, Z., Wujcik, E. K./ An Overview of Electrically Conductive Polymer Nanocomposites toward Electromagnetic Interference Shielding// *Eng. Sci* . –2018. –V. 2. –P. 26–42.
142. Chen, J., Liu, B., Gao, X., Xu, D./ A Review of the Interfacial Characteristics of Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes// *RSC Adv*. –2018. –V. 8. – P. 28048–28085.
143. Lingesh, B. V., Ravi Kumar, B. N., Rudresh, B. M., Reddappa, H. N./ Hybridization Effect of Fibers on Mechanical Properties of PA66/PP Blend-Based Thermoplastic Composites// *Adv. Compos. Hybrid Mater*. –2018. –V.1. –P. 766–776.
144. Chen, J., Yu, Q., Cui, X., Dong, M., Zhang, J., Wang, C., Fan, J., Zhu, Y., Guo, Z. /An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites// *J. Mater. Chem. C*. – 2019. –V.7. – P.11710–11730.

145. Rudresh, B. M., Ravi Kumar, B. N., Madhu, D./ Combined Effect of Micro- and Nano-Fillers on Mechanical, Thermal, and Morphological Behavior of Glass–Carbon PA66/PTFE Hybrid Nano-Composites// *Adv. Compos. Hybrid Mater.* – 2019. – V. 2. – P. 176–188.
146. Zhang, D., Sun, J., Lee, L. J., Castro, J. M./ Overview of Ultrasonic Assisted Manufacturing Multifunctional Carbon Nanotube Nanopaper Based Polymer Nanocomposites// *Eng. Sci.* – 2020. – V.10. – P. 35–50.
147. Wei, H., Wang, H., Li, A., Cui, D., Zhao, Z., Chu, L., Wei, X., Wang, L., Pan, D., Fan, J., Li, Y., Zhang, J., Liu, C., Wei, S., Guo, Z./ Multifunctions of Polymer Nanocomposites: Environmental Remediation, Electromagnetic Interference Shielding, and Sensing Applications// *ChemNanoMat* . – 2020. – V.6. – P. 174–184.
148. Onanko, A. P., Dmytrenko, O. P., Kulish, M. P., Pinchuk-Rugal, T. M., Popruzsko, V. M., Kurochka, L. I. /Mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinylchloride, extended polystyrene//*Book of abstracts international conference “Chemistry, physics and technology of surface” (ICS-2022)*. - Київ: Видавництво ІХП НАН України. (19-20.10.2022) . – 2022. – С. 132.
149. Onanko, A.P., Popruzsko, V.M., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Onanko, Y.A., Charnyi, D.V., Pinchuk-Rugal, T.M./ Mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinyl chloride, porous polystyrene// *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022)*, August 25-27, 2022, Lviv, Ukraine . – P. 167.
150. Onanko, A.P., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Pinchuk-Rugal, T.M., Busko, T.O., Popruzsko, V.M./ Indicatory surface of anelastic-elastic properties of SiO₂, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinylchloride, porosity polystyrene// *Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science*,

engineering and biomechanics (ICEM20), Portugal, Porto, (2.07.-7.07.2023) . – 2023. – P. 261–262.

151. Onanko, A.P., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Pinchuk-Rugal, T.M., Pavlenko, O.L., Popruzhko, V.M., Gaponov A.M./ Mechanical spectroscopy, indicatory surface of anelastic-elastic properties of Ti alloys, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene, porosity polystyrene//*Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20)*, Portugal, Porto, (2.07.-7.07.2023) . – 2023. – 263–264.
152. Onanko, A. P., Dmytrenko, O. P., Kulish, M. P., Pinchuk-Rugal, T. M., Popruzhko, V. M./ Synergy of anelastic and elastic deformations in SiO₂, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene// *Збірник тез міжнародної науково-практичної онлайн-конференції “Прискорення змін для подолання водної кризи в Україні”*, Київ, (22.03.2023). –2023.– P.123–124.
153. Onanko, A. P., Marysyk, S. V., Dmytrenko, O. P., Kulish, M. P., Pinchuk-Rugal, T. M., Popruzhko, V. M., Gaponov, A. M., Kurochka, L. I./ Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes// *Book of abstracts XXIV International conference for students, PhD students and young scientists “Modern chemistry problems” 2023*, Kyiv, KNU, (17-19.05.2023). – 2023. – P. 140–141.

**Список опублікованих праць за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертації**

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

1. Aliksandrov, M.A.; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O.P. Kulish, M.P.; Misiura, A.I.; Gaponov, A.M.; **Popruzhko, V.M.**; Shlapatska, V.V. Radiation functionalization of polyethylene glycol films with multiwall carbon nanotubes. *Journal of Nano-and Electronic Physics* 2021,13 (5), 05029-1 - 05029-5. doi:10.21272/jnep.13(5).05029 (**Scopus, Q4**).
2. Pinchuk-Rugal, T.M.; Kulish, M.P.; Dmytrenko, O.P.; Momot, A.I.; Misiura, A.I.; Aliksandrov, M.A.; **Popruzhko, V.M.**; Kolomys, O.F.; Shlapatska, V.V. Mechanisms of formation of polyene structures in radiation-functionalized PVC-MWCNT polymer nanocomposites. *Vibrational Spectroscopy* 2023, 125, 103495. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2023.103495> (**Scopus, Q3**).
3. **Popruzhko, V.M.**; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Misiura, A.I.; Pavlenko, O.L.; Momot, A.I.; Busko, T.O.; Aliksandrov, M.A.; Onanko, A.P.; Strelchuk, V.V. Electrical and optical properties of polyamide 6 nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids* 2023.390, 1-8 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123152> (**Scopus, Q1**).
4. Onanko, Y.A.; Charnyi, D.V.; Yatsiuk, M.V.; Matselyuk, E.M.; Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Gaponov, A.M.; **Popruzhko, V.M.**; Kurochka, L.I.; Ilyin P.P. Optimization of the parameters of filters with expanded polystyrene and zeolite loading during the purification of natural and wastewater, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene. *Zbirnik statej II Vseukrainski naukovo-praktychni chutannya pam'yati I.I. Gordiyenka*, 2022, 36-39. ISBN 978-617-527-255-8 (**category B**).

5. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; **Popruzhko, V.M.**; Gaponov, A.M.; Kurochka L.I.. Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes. *Zbirnik statej IX mizhnarodnoi zaochnoi naukovopraktichnoi konferencii "Aktual'ni pitannya biologichnoi nauki"*, 2023, 137 -140. http://www.ndu.edu.ua/storage/2023/Biol_conf_stat_2023.pdf (**categoryB**).
6. Aliksandrov, M. A.; Gaponov, A. M.; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Naumenko, A.; **Popruzhko, V. M.**; Kulish, M. P. Conjugate formation in films of polyethylene glycol and polypropylene glycol nanocomposites with multiwall carbon nanotubes. *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceeding in Physics* 2021, 264, 143-152. doi.org/10.1007/978-3-030-74800-5_9 (**Scopus**).
7. **Popruzhko, V. M.**; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Momot, A. I.; Pavlenko, O. L.; Misiura, A. I.; Aliksandrov, M. A.; Kulish, M. P.; Busko, T. O.; Onanko, A. P. Mechanisms of Structural Functionalization of the A-Form of Polyamide-6 with Methylene Blue. *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. Springer Proceeding in Physics* 2023, 297, 99-121. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_6 (**Scopus**).

Праці апробаційного характеру:

1. Y.A. Onanko, D.V. Charnyi, M.V. yatsiuk, E.M. Matselyuk, A.P. Onanko, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, T. M. Pinchuk-Rugal, **V. M. Popruzhko**, A.M. Gaponov, L.I. Kurochka, P.P. Ilyin. Synergy of analastetic and elastic deformations in SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polivinyllchloride. Book of abstract "Chemistry, physics and technology of surface", 11-22 October 2023, Kyiv, Ukraine. p. 114.
2. Aliksandrov M. A., Gaponov A. M., Pinchuk-Rugal T. M., Dmytrenko O. P., **Poprugko V. M.**, Kulish M. P. Electrical conductivity and optical properties of

polypropylene glycol composites with multiwall carbon nanotubes. Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021), 25-27 серпня 2021, Львів, Україна, с. 53.

3. Onanko, A. P.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.**; Kurochka, L. I. Mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinylchloride, extended polystyrene. *Book of abstracts international conference “Chemistry, physics and technology of surface” (ICS-2022)*. - Київ: Видавництво ІХП НАН України. (19-20.10.2022), 2022, С. 132.
4. Onanko, A.P.; **Popruzhko, V.M.**; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Onanko, Y.A.; Charnyi, D.V.; Pinchuk-Rugal, T.M. Mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinyl chloride, porous polystyrene. *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022)*, August 25-27, 2022, Lviv, Ukraine, p. 167.
5. 1. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Busko, T.O.; **Popruzhko, V.M.** Indicatory surface of anelastic-elastic properties of SiO₂, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyethylene, polyvinylchloride, porosity polystyrene. *Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20)*, Portugal, Porto, (2.07.-7.07.2023), 2023, 261-262. https://paginas.fe.up.pt/~icem20/proceedings_icem20/ (**WoS**).
2. Onanko, A.P.; Dmytrenko, O.P.; Kulish, M.P.; Pinchuk-Rugal, T.M.; Pavlenko, O.L.; **Popruzhko, V.M.**; Gaponov A.M. Mechanical spectroscopy, indicatory surface of anelastic-elastic properties of Ti alloys, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene, porosity polystyrene. *Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20)*, Portugal, Porto, (2.07.-7.07.2023), 2023, 263-264. https://paginas.fe.up.pt/~icem20/proceedings_icem20/ (**WoS**).
6. Onanko, A. P.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.** Synergy of anelastic and elastic deformations in SiO₂, nanocomposites of

multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene..
Збірник тез міжнародної науково-практичної онлайн-конференції “Прискорення змін для подолання водної кризи в Україні”, Київ, (22.03.2023), 2023, 123-124.
<https://igim.org.ua/> .

7. Onanko, A. P.; Marysyk, S. V.; Dmytrenko, O. P.; Kulish, M. P.; Pinchuk-Rugal, T. M.; **Popruzhko, V. M.**; Gaponov, A. M.; Kurochka, L. I. Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes. *Book of abstracts XXIV International conference for students, PhD students and young scientists “Modern chemistry problems” 2023*, Kyiv, KNU, (17-19.05.2023), 2023, 140-141.
<https://zenodo.org/records/8127601>.
8. **Popruzhko, V. M.**; Pinchuk-Rugal, T. M.; Dmytrenko, O. P.; Onanko, A. P.; Momot, A. I.; Pavlenko, O. L.; Misiura, A. I.; Aliksandrov, M. A.; Kulish, M. P.; Busko, T. O. Mechanisms of structural functionalization of the α -form of polyamide-6 with methylene blue. *Book of abstracts international research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2023)*, Lviv, LPNU.(16-19.08.2023), 2023, 170.
<https://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano2023.pdf> .
9. Ilyin P.P., Onanko Y.A., Charny D.V., Yatsiuk M.V., Matselyuk E.M., Marasyk S.V., Onanko A.P., Dmytrenko O.P., Kulish M.P., Pinchuk-Rugal, T. M., Popov S.A., **Popruzhko, V. M.**, Gaponov A.M., Kurochka L.I. Inelastic mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation and structural functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes . *Proceedings of the IX International Scientific-Technical Conference “Problems of modern power engineering and automation in the system nature management (theory, practice, history, education)”*. - Київ: Видавництво НУБіП України. 2023, С. 108-110.