

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол №____ засідання кафедри

від “ ____ ” _____ 2026 р.

**ФОРМУВАННЯ ДИСПЕРСНИХ РОЗЧИНІВ ВУГЛЕЦЕВИХ
НАНОТРУБОК В ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЬ**

Випускна кваліфікаційна робота магістра

студента спеціальності 105

Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Високі технології (Прикладна фізика та наноматеріали)»

Кузьменко Таїсії Олександрівни

Науковий керівник

асистент кафедри нанофізики

конденсованих середовищ

к.ф.-м.н. Пилипова Ольга Вікторівна

Оцінка захисту роботи

Київ 2026

АНОТАЦІЯ

Кузьменко Т.О. Формування дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок в полівінілбутираль. — Випускна кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Високі технології (Прикладна фізика та наноматеріали)».

У роботі представлені результати дослідження композитних плівок та дисперсних розчинів багатошарових вуглецевих нанотрубок, введених у полімерну матрицю полівінілбутирально. Проаналізовано криві DLS, досліджено спектри оптичного поглинання та флуоресцентні характеристики композитів за різних умов диспергування. В результаті дослідження було встановлено, що при переході від різних типів розчинників протонного пропілового спирту до апротонного циклогексанону та додаванні редокс-компонента трийодиду калію (KI_2), максимум розподілу часток зміщується від 920 нм до 145 нм і далі до 10 нм. Це пов'язано зі зміною ступеня агрегації та мінімізацією сил Ван-дер-Ваальса завдяки електростатичному відштовхуванню. Змінюючи природу розчинника та редокс-середовище, ми можемо контролювати оптичну прозорість та люмінесцентні властивості систем. При додаванні до розчину PVB системи KI та I_2 та вуглецевих нанотрубок спостерігається гасіння флуоресценції. Така поведінка обумовлена взаємодією між полімером, іонними компонентами та нанотрубками з утворенням мікрокомплексів, яка обумовлена оксигенацією поверхні та відповідає появі хімічних груп $-COOH$, $-C=O$ та $-CO-O-$. Отримані результати можуть бути використані для створення гнучких багатофункціональних пристроїв для фотовольтаїки та оптоелектроніки, зокрема для потенційного застосування в екологічно чистій енергетиці, наприклад, як оптично прозорі елементи сонячних батарей.

Ключові слова: полівінілбутираль (ПВБ), вуглецеві нанотрубки (ВНТ), багатошарові вуглецеві нанотрубки (МВВНТ), поверхнево-активні речовини (ПАР), сурфактанти (SDS та CTAB).

ABSTRACT

Kuzmenko T.O. Formation of dispersed solutions of carbon nanotubes in polyvinyl butyral. — Master's qualification work in the specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials of the EP "High Technologies (Applied Physics and Nanomaterials)".

The thesis presents the results of research on composite films and dispersions of multi-walled carbon nanotubes incorporated into a polyvinyl butyral matrix. DLS curves were analyzed, and the optical absorption spectra and fluorescence characteristics of the composites were investigated under various dispersion conditions. The study found that upon transition from protonic propyl alcohol to aprotic cyclohexanone and the addition of the redox component potassium triiodide (KI₃), the particle size distribution peak shifts from 920 nm to 145 nm and further to 10 nm. This is associated with a change in the degree of aggregation and the minimization of van der Waals forces due to electrostatic repulsion. By changing the nature of the solvent and the redox environment, we can control the optical transparency and luminescent properties of the systems. When KI and I₂ systems and carbon nanotubes are added to a PVB solution, fluorescence quenching and a short-wavelength shift of the emission maximum from 660 to ~600 nm are observed. This behavior is due to the interaction between the polymer, ionic components, and nanotubes, leading to the formation of microcomplexes characterized by surface oxygenation and corresponding to the appearance of the chemical groups -COOH, -C=O, and -CO-O-. The results obtained can be used to create flexible, multifunctional devices for photovoltaics and optoelectronics, particularly for potential applications in clean energy as optically transparent solar cell elements.

Keywords: polyvinyl butyral (PVB), carbon nanotubes (BHT), multi-walled carbon nanotubes (MWBHT), surfactants (SDS, CTAB).

Зміст

Вступ.....	5
Розділ I. Огляд літератури.....	7
1.1. Вуглецеві нанотрубки та їх застосування.....	7
1.2. Композитні матеріали на основі полівінілбутіраль (poly(1,1-dimethylethanal-1,2-ethenediol).	10
1.3. Провідність вуглецевих нанотрубок	12
Розділ II. Методика дослідження.....	15
2.1. Синтез БШ-вуглецевих нанотрубок.....	15
2.2. Формування колоїдних розчинів на основі гідрофільних до гідрофобних розчинників.....	17
2.3. Додавання ПАР (surfactants)	18
2.4. Методика вимірювання спектрів УФ-видимого поглинання дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок.....	19
2.5. Методика вимірювання розподілу по розміру колоїдних розчинів ВНТ методом DLS.....	20
2.6. Методика вимірювання флуоресценції.....	24
Розділ III. Результати дослідження	26
3.1. Розподіл за розміром дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок	26
3.2. Аналіз контурних карт флуоресценції	29
3.3. Спектри UV-Vis дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок	31
Висновки	33
Список використаних джерел	34

ВСТУП

Інтенсивний розвиток гнучкої електроніки та фотоелектричних технологій зумовлює зростаючий інтерес наукової спільноти до створення та дослідження нових перспективних матеріалів із покращеними функціональними властивостями. Головний кандидат на заміну старому, дорогому й крихкому оксиду індію-олова (ІТО) це супер-плівка з гнучкого пластику полівінілбутиралу (ПВБ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ), які проводять струм майже ідеально [1]. ВНТ мають унікальні фізичні та хімічні властивості, що робить їх ключовим компонентом у розробці нових полімерних композитів. Додавання ВНТ до полімерних матриць дає змогу регулювати електропровідність, міцність, гнучкість і термостійкість полімеру, отримуючи таким чином матеріали з покращеними механічними, тепловими, оптичними та електричними характеристиками. Полімер у таких матеріалах виконує роль диспергатора, який сприяє розділенню ВНТ, а також матриці для створення композитної плівки [3]. Основною проблемою при отриманні є досягнення рівномірного розподілу ВНТ у полімерній матриці, де вирішальну роль відіграє міжфазна адгезія між ВНТ і полімерною матрицею [1].

Для забезпечення однорідного розподілу ВНТ у полімерній матриці під час виготовлення композиту полімер спочатку додають до протонного або апротонного розчинника, після чого вводять ВНТ. Отриману суміш полімерного розчину з диспергованими ВНТ надалі використовують для виготовлення провідних прозорих плівок різними методами нанесення покриттів [1,6]. Основною ідеєю цієї роботи є розробка методів підвищення ступеня диспергування агломерованих ВНТ з їх подальшим введенням у ПВБ для створення прозорих провідних плівок. Дослідження спрямовані на вивчення впливу протонного та апротонного розчинників на ступінь диспергування ВНТ. При цьому іони KI_3 будуть додані як окисно-відновний компонент для окиснення

поверхні ВНТ, що сприятиме збільшенню електростатичного відштовхування між окремими ВНТ та зменшенню розміру агломерованих частинок у матриці ПВБ.

Метою роботи є дослідження дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок для створення провідних тонких плівок для фотовольтаїки

Об'єкт дослідження - дисперсні системи на основі ПВБ та вуглецевих нанотрубок.

Предмет дослідження - вивчення оптичних властивостей дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок у розчинниках.

Актуальність дослідження - Для створення сучасних гнучких сонячних батарей та екранів потрібні матеріали, які є одночасно гнучкими, прозорими та провідними. Композит полівінілбутиралу (ПВБ) з вуглецевими нанотрубками (ВНТ) є ідеальною заміною дорогому й крихкому оксиду індію-олова (ІТО).

Розділ I

Огляд літератури

1.1 Вуглецеві нанотрубки та їх застосування

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) – це одновимірний (1-D) алотроп вуглецю, що складається з sp^2 - гібридизованої вуглецевої ґратки у формі циліндра.

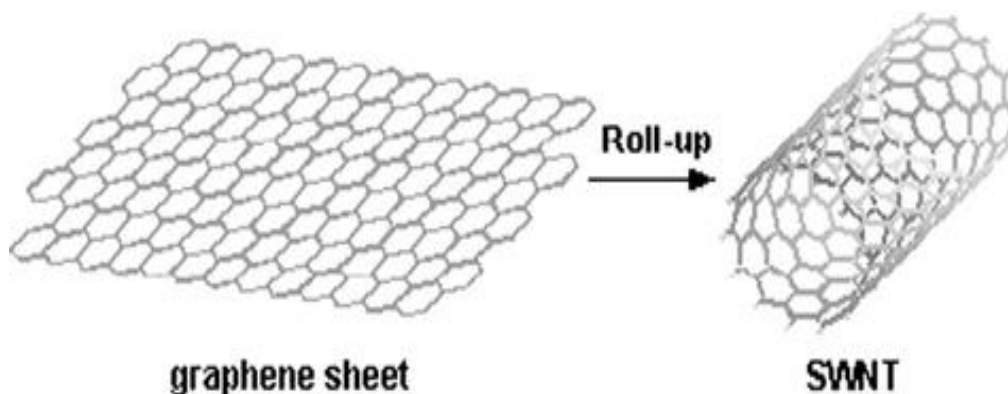
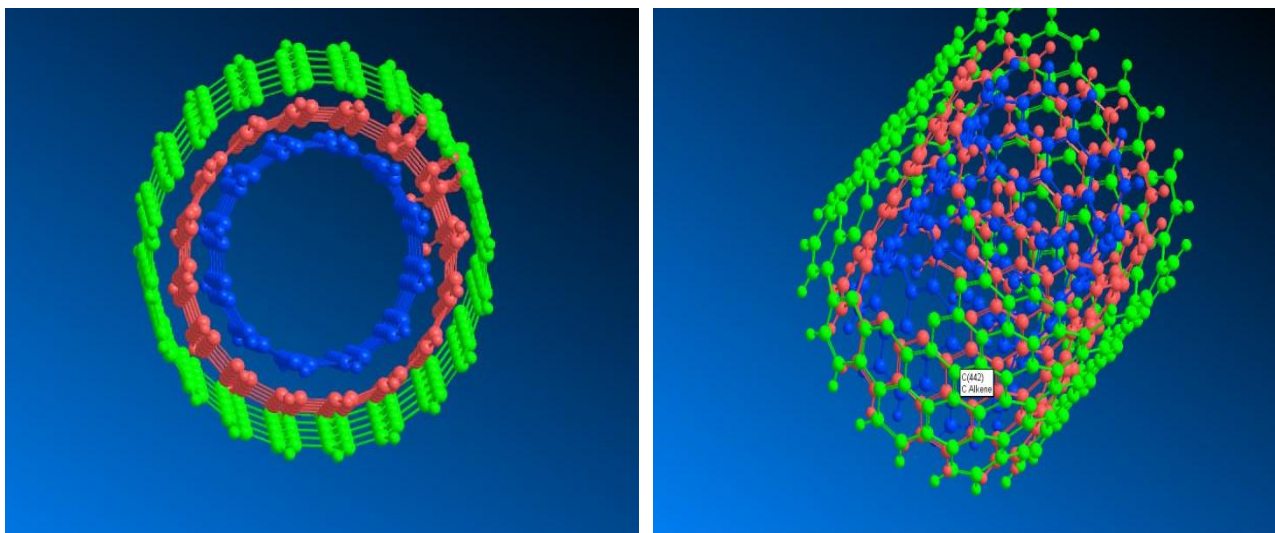


Рисунок 1.1 – Прокатка одного шару графітового листа в одностінні вуглецеві нанотрубки (SWBHT) [2]

Будова ВНТ складається зі стільників (або гексагональних) ґраток та мають безшовну структуру, причому кожен атом сполучений із трьома сусідами, як у графіті. Таким чином, ВНТ можна розглядати як згорнуті графітові листи (рис 1.1). ВНТ мають свій тип, що залежить від орієнтації графенового листа під час скручування або згортання у циліндр, що називається хіральністю [2]. Нижче на рис. 1.2 представлено змодельовані структури ВНТ у середовищі ChemDraw15 (рис. 1.2a) та Chem3D (рис. 1.2б). Тут представлено крісельну (Armchair) модель нанотрубки з допомогою хіральний векторів. Хіральність описується хіральним вектором C , який задається парою цілих чисел

(n, m) . Це є координатами точки на графеновому листі, що з'єднується з початком координат $(0,0)$ при формуванні трубки.



а

б

Рисунок 1.2 а) – Нанотрубка всередині (6,6) Armchair (8,8) Armchair (10,10) Armchair ChemDraw потім візуалізація в Chem3D, б) Бічні сегменти двох зовнішніх шарів багатошарової нанотрубки скриті щоб було видно багатошарову структуру

Хіральний вектор визначається як :

$$C = na_1 + ma_2, \quad (1.1)$$

де a_1 та a_2 базові вектори графенової ґратки. Довжина цього вектора $C = |C|$ відповідає окружності ВНТ і розраховується за формулою:

$$C = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (1.2)$$

де a пов'язана з довжиною зв'язку вуглець-вуглець (a_{cc}), яка зазвичай приймається як 0.1421 нм для графіту або 0.144 нм для ВНТ через кривизну. З цього діаметр трубки D обчислюється як:

$$D = \frac{c}{\pi} \quad (1.3)$$

Також хіральність ВНТ класифікується хіральним кутом θ , який показує ступінь "спіральності" трубки. Визначається за формулою:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m} \right) \quad (1.4)$$

Виділяють три типи рис. 1.1.5 : зигзагоподібні ($m = 0, \theta = 30^\circ$), крісельні ($n = m, \theta = 0^\circ$) та хіральні ($n \neq m, 0^\circ < \theta < 30^\circ$).

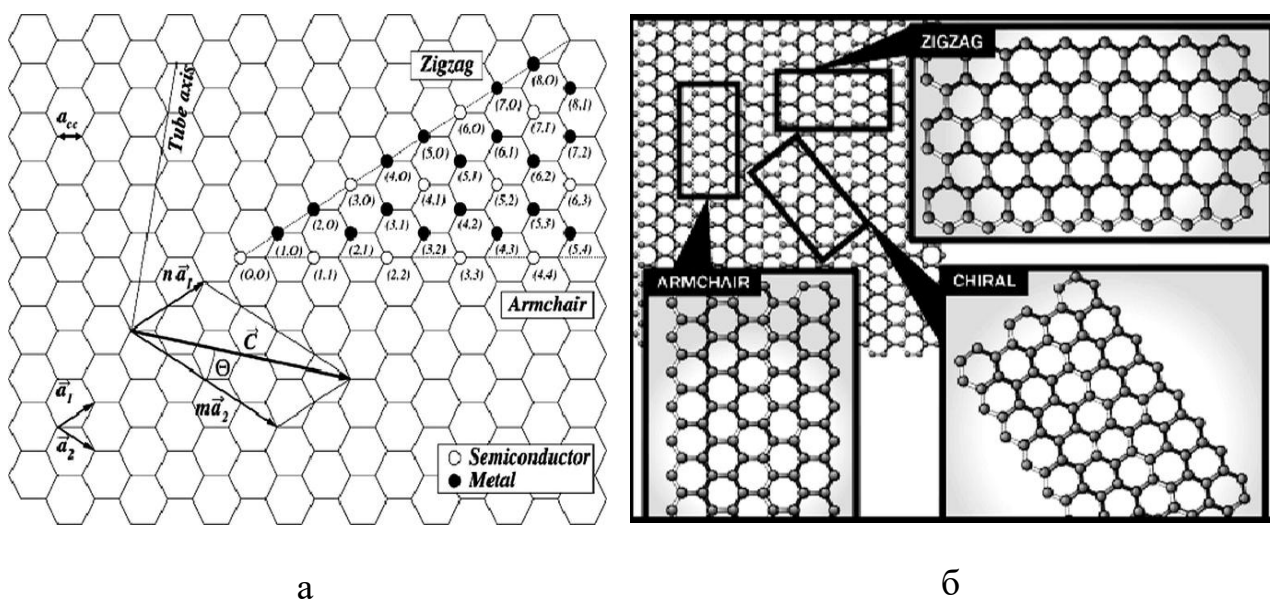


Рисунок 1.3 – а) Двовимірна діаграма графенового листа, що показує класифікацію векторної структури, яка використовується для визначення структури вуглецевих нанотрубок; б) Схема утворення різних хіральних структур вуглецевих нанотрубок

Параметри (n , m) мають вплив на оптичні, механічні та електронні властивості: трубки, для яких $|n - m|$ є кратним трьом, є металевими провідниками, а в іншому випадку - напівпровідниковими [2] (рис 1.3).

1.2. Композитні матеріали на основі полівінілбутираль (poly(1,1-dimethylethanal-1,2-ethenediol)).

Будь-який матеріал, утворений шляхом поєднання двох або більше матеріалів з метою досягнення певних підсилювальних властивостей у кінцевому продукті, кращих, ніж сума окремих компонентів, визначається як композит [3,4].

Композитний матеріал створюється лише для того, щоб отримати найкращу продуктивність або властивість будь-якого компонента, недосяжну в індивідуальній формі, оскільки у формі композиту він виявляє інші характеристики порівняно зі своєю попередньою формою. Оскільки композити уніфікуються шляхом поєднання двох або більше складових матеріалів, коли будь-яка фаза таких матеріалів включає частинки в діапазоні (менше 100 нм), то вони називаються нанокомпозитами. Властивості нанокомпозитних матеріалів надзвичайно покращуються та відрізняються від властивостей вихідних складових матеріалів [3].

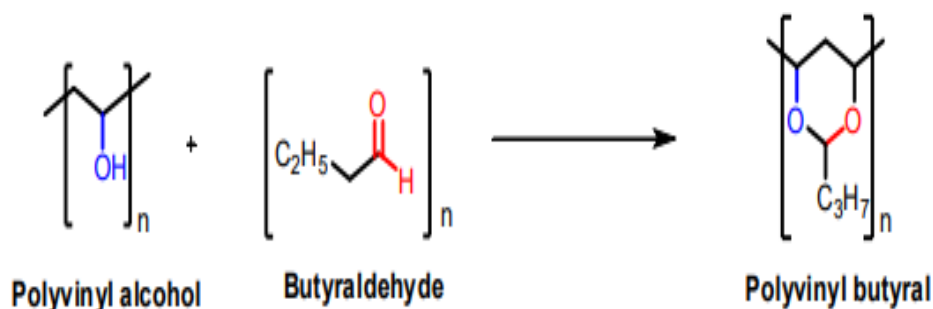


Рисунок 1.4 – Синтез полівінілбутиралу з полівінілового спирту та бутиральдегіду

ПВБ, будучи смолою, яка є сильнішою у зв'язуванні, має вищу оптичну прозорість і здатність забезпечувати гнучкість та міцність, створює можливість використання як складова частина композиту, вирішуючи при цьому проблему застосування в численних галузях [4]. ПВБ має широке застосування як

ламіноване безпечне скло, фарба, клей, ґрунтовки, сполучні речовини тощо. Цей кополімер є повністю аморфним за своєю природою і синтезується з полівінілового спирту та бутиральдегіду в кислому середовищі (рис. 1.4). Структура ПВБ приводить до утворення склоподібного полімеру без видимої кристалічності, за винятком випадків із дуже високим вмістом спирту [5]. Встановлено, що ПВБ є полігідроксильним та поліацетальним, оскільки він містить переважну частку (основних) бутиральних, гідроксильних і дуже мало ацетильних груп (рис. 1.5).

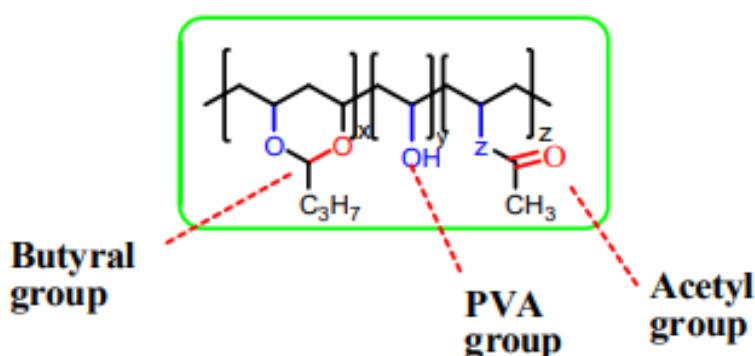


Рисунок 1.5 – Структура полівінілбутиралу представлена різними групами

Серед груп, присутніх у молекулі ПВБ, вініловий спирт є гідрофільним, тоді як вінілбутиральна група є гідрофобною за своєю природою. Ці групи виступають як промотори полімерного адгезиву та сполучних речовин для органічних фотопровідників в електрографічному процесі. Неполарні та полярні компоненти ПВБ можуть взаємодіяти переважно з іншими макромолекулами, і тому він може бути сумісним як з гідрофільними, так і з гідрофобними компонентами. Процентна зміна будь-якого компонента мономера може маніпулювати гідрофільністю або гідрофобністю полімеру. Отже, важливо зрозуміти міжмолекулярну взаємодію фрагментів вінілового спирту та вінілбутиралу. Це також може полегшити використання ПВБ як кополімеру з потенційною змішуваністю з полімерами, які мають інші групи в своїй структурі.

ПВБ розчинний у полярних розчинниках, що збільшує його іонну провідність, запобігаючи його вразливості до розбризкування, спричиненого неполярними речовинами. При дослідженні оптичних та електрохімічних властивостей ПВБ є дуже стабільним за цими критеріями, проте механічні властивості можуть бути покращені шляхом введення наповнювачів, що забезпечують йому механічну підтримку [7]. Спектр FTIR ПВБ показує характеристичний пік для ОН-групи при 3442 см^{-1} і який є дещо ширшим піком, що відхиляється від його нормального значення 3600 см^{-1} , демонструючи наявність міжмолекулярного водневого зв'язку. Пік карбонільної групи з'являється при 1639 см^{-1} , (рис 1.6).

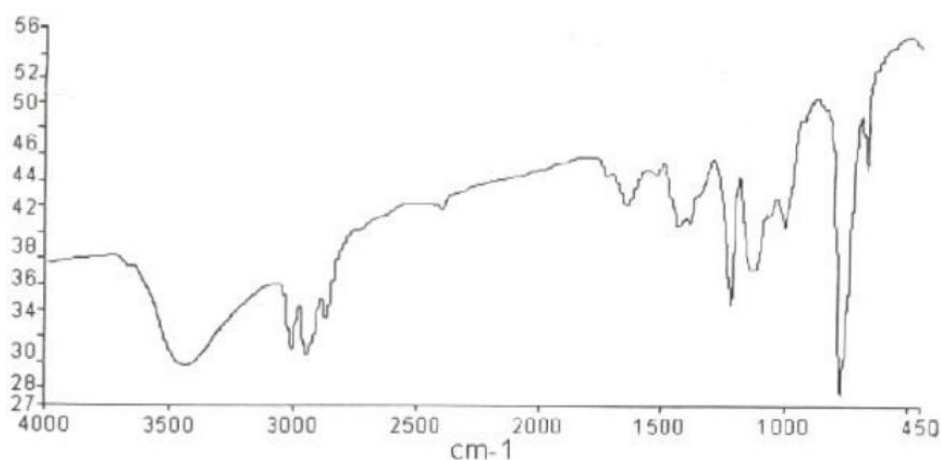


Рисунок 1.6 – FTIR спектр PVB [3]

1.3 Провідність вуглецевих нанотрубок

Електропровідність ВНТ є проявом квантового транспорту електронів в одновимірних (1D) системах. На мікроскопічному рівні окрема ВНТ може демонструвати балістичний режим перенесення заряду, за якого електрони поширюються вздовж ВНТ практично без розсіювання на дефектах і фононах [7]. Для того, щоб електрон змінив напрямок руху (розсіявся), йому необхідно

передати значний імпульс, з протилежним хвильовим вектором. У високоякісних ВНТ, особливо металевих, такі процеси при низьких енергіях є малоймовірними через специфічну симетрію хвильових функцій та збереження псевдоспіну [8].

Довжина вільного пробігу l_{mfp} - середня відстань, яку проходить електрон між зіткненнями може досягати мікрометрів (до ~10 мкм). Коли довжина каналу ВНТ L менша за довжину вільного пробігу $L < l_{mfp}$, опір провідника перестає залежати від його довжини. У цьому режимі провідність визначається не властивостями матеріалу, а фундаментальними фізичними константами.

Відповідно до формалізму Ландауера, електрична провідність ідеального одновимірного (1D) каналу визначається співвідношенням:

$$G = N \cdot \frac{2e^2}{h} \quad (1.5)$$

де, N - кількість каналів провідності, e - елементарний заряд, h - стала Планка, величина $G_0 = 2e^2/h \approx 77.5$ мкСм є квантом провідності. Теоретичний мінімальний опір для балістичної металевої нанотрубки становить $R_Q = h/4e^2 \approx 6.45$ кОм. Цей опір виникає не через розсіювання всередині ВНТ, а на контактах при переході електронів з макроскопічних електродів у квантовий канал ВНТ. Однак, при переході до макроскопічних структур, таких як масиви або волокна механізм провідності змінюється [8,9]. У цих системах транспорт носіїв заряду набуває перколяційного характеру, де критичну роль відіграє тунелювання електронів між сусідніми ВНТ (junction resistance), що обмежує загальну провідність матеріалу порівняно з індивідуальною трубкою [9].

Висновок до Розділу 1

Показано, що вуглецеві нанотрубки становлять значний науковий і практичний інтерес завдяки комплексу унікальних електричних, механічних та фізико-хімічних властивостей. Вони можуть ефективно використовуватися як

функціональні наповнювачі полімерних композитів для підвищення електропровідності, механічної міцності та експлуатаційної стабільності матеріалів.

Аналіз літературних джерел свідчить, що полімерні композити на основі полівінілбутиралу є перспективними матеріалами для створення електропровідних покриттів і функціональних композитів різного призначення. Водночас особливий інтерес становить дослідження взаємодії компонентів у таких системах та її впливу на формування структури і властивостей композитів.

На підставі аналізу наукової літератури встановлено, що питання одержання та дослідження дисперсних систем на основі вуглецевих нанотрубок залишається актуальним і недостатньо вивченим. У зв'язку з цим подальші дослідження, спрямовані на вивчення структурних особливостей, електропровідності та закономірностей формування композитних матеріалів на основі полівінілбутиралу та вуглецевих нанотрубок, є науково обґрунтованими та перспективними.

Розділ II

Методика експерименту

2.1. Синтез БШ-вуглецевих нанотрубок

Методику синтезу ВНТ наведено в роботі [13]. Вони використовували вдосконалення процесу хімічного осадження газової фази (CVD). ВНТ синтезували у циліндричному кварцовому реакторі об'ємом 2.1 дм^3 , де шар каталізатора перемішувався за допомогою обертання реактора зі швидкістю 60–90 об/хв. Вісь обертання реактора була нахилена до горизонту під кутом 8° . Газова суміш подавалася до реактора через нерухомий кварцовий подовжувач, з'єднаний із горловиною реактора, змащеним мінеральною оливою. Реактор розміщувався в електричній печі з регульованою температурою [10].

Перед початком експерименту каталізатор вводили в реактор, і температуру підвищували до 680°C у потоці аргону. Після досягнення цієї робочої температури до реактора подавали газову суміш. Суміш складалася з етилену та водню; об'ємна швидкість потоку газів вимірювалась при кімнатній температурі. Після цього потік аргону вимикали, а гази, які виходили з реактора через кварцову трубку, спалювали. За забарвленням полум'я можна було якісно судити про ступінь конверсії етилену у вуглець і таким чином визначати, як змінюється активність каталізатора з часом. При низькій конверсії етилену спостерігався яскраво-жовтий спалах, тоді як при високій конверсії полум'я було невеликим і практично безбарвним або блідо-жовтим.

Для видалення мінеральних домішок продукти обробляли лужним розчином (для розчинення аеросилу), а потім соляною кислотою для розчинення окисів металів. Слід зазначити, що навіть після ретельного очищення (багатогодинного нагрівання в концентрованій соляній кислоті) зразки помітно

притягувалися магнітом, що вказує на включення певної частки заліза у нанотрубки.

Таблиця 2.1 – Склад каталізаторів, способи синтезу та властивості вуглецевих нанотрубок

Номер синтезу	Склад, процедура приготування, маса в реакторі	Зовнішній вигляд, щільність каталізатора	Тривалість процесу, вихід вуглецю	Зовнішній вигляд продукту, маса, об'єм, насипна щільність, питома поверхня
1	$FeAl_3Mo_{0.2}$, подрібнення, 1 частина подрібленого продукту +1 частина А-300, розпушування; 9,9 г суміші в реакторі	Порошок кольору охри 22г/дм^{-3}	120 хв, С = 37,4 г (78%) С/Fe = 40	Неочищений; чорний порошок $46,6\text{ г, } 1,4\text{ г/дм}^3$, 33 г/дм^{-3} , Очищений: чорні грудочки, $394\text{ м}^2\text{г}^{-1}$,

Однак, ВНТ, отримані в експерименті № 1 (Таблиця 2.1. та рис 2.1 з каталізатором $FeAl_3Mo_{0.2}$), були значно тонкостіннішими, ніж у попередніх експериментах.

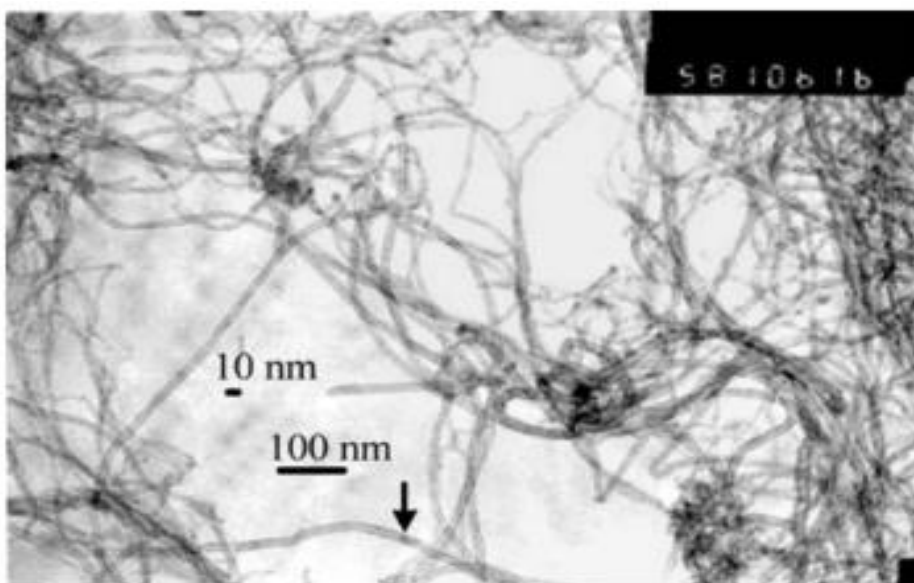


Рисунок 2.1 – Електронна мікрофотографія вуглецевих нанотрубок, вирощених на каталізаторі $FeAl_3Mo_{0.2}$ з додаванням аеросілю [10].

Середній діаметр ВНТ на рис. 2.1 можна грубо оцінити як 10-12 нм. Тоді, згідно з даними [19], кількість вуглецевих шарів становить 3-4. Таким чином, розведення оксиду заліза окисом алюмінію дає змогу отримувати тонкостінні ВНТ з малим діаметром та великою питомою поверхнею, які є перспективними як матеріали для електрохімічних пристроїв, адсорбентів та каталізаторів.

2.2. Формування колоїдних розчинів на основі гідрофільних до гідрофобних розчинників

Розчинники були обрані з урахуванням впливу індуктивного та мезомерного ефектів на величину дипольного моменту їхніх молекул, а також співвідношення гідрофобних і гідрофільних властивостей. Індуктивний ефект — зміщення електронної густини через σ -зв'язки; мезомерний ефект — зміщення електронної густини через спряжену π -систему. Останні визначаються вмістом у молекулах гідрофобних неполярних вуглеводневих фрагментів $(-CH_2-)_n$ та

гідрофільних полярних функціональних груп, зокрема гідроксильних (-OH) і карбонільних ($>C=O$) груп (Табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Розчинники для приготування дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок

№	Solvent	Dipole Moment, D [xx]	$(-CH_2-)_n$, n	$(-O-)_m$, m
1	Cyclohexane	0	6	0
2	Cyclohexanone	3.06	5	1
3	Ethyl Alcohol	1.66	1	1
4	n-Propyl Alcohol	3.09	2	1
5	n-Butyl Alcohol	1.75	3	1
6	n-Amyl alcohol	1.70	4	1

Для приготування дисперсних систем використовували 0,02 г багатостінних вуглецевих нанотрубок (MWCNT) та 0,02 г ПВБ, що відповідало однаковому масовому вмісту компонентів. Суміш диспергували у 10 мл відповідного розчинника та обробляли в ультразвуковій ванні потужністю 50 Вт протягом 1 год за кімнатної температури.

Ступінь дисперсності отриманих систем попередньо оцінювали візуально за інтенсивністю забарвлення та відсутністю осаду. Для подальших досліджень відбирали дисперсну фазу кожної системи. Найвищу інтенсивність забарвлення було зафіксовано для розчинів № 2 (циклогексанон) та № 4 (н-пропанол), що може свідчити про вищий ступінь диспергування ВНТ у зазначених розчинниках.

2.3. Додавання ПАР (surfactants)

Для стабілізації розчинів MWBHT та ПВБ додавали аніонну (anionic

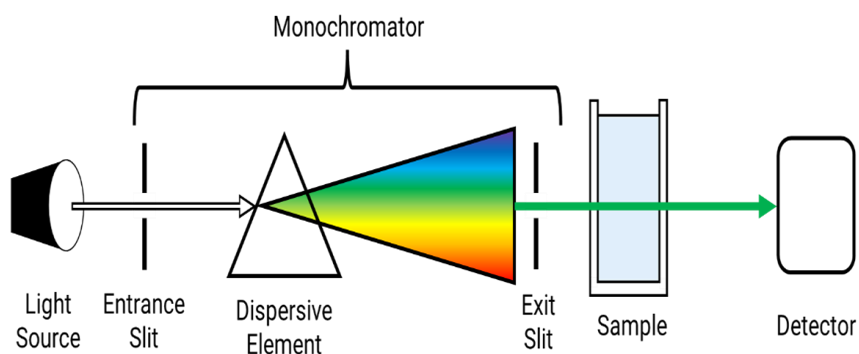
surfactant SDS sodium dodecyl sulfate, S) та катіонну (cationic surfactant CTAB cetyltrimethylammonium bromide, C) поверхнево активні речовини ПАР у масовому співвідношенні 1% відносно MWBHT та PVB (Табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Аніонні та катіонні поверхнево-активні речовини

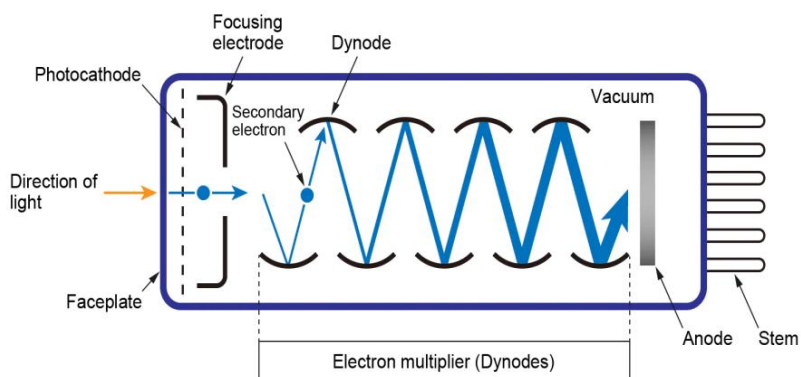
	anionic surfactant	cationic surfactant
Name	SDS	CTAB
Formula	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3]\text{Na}$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{cBr}]$
Dipole moment (μ), D	1.68 (EtOH), 1.66 (n-PrOH) [xx]	Дані відсутні

2.4. Методика вимірювання спектрів УФ-видимого поглинання дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок

Спектри пропускання та поглинання дисперсних розчинів ВНТ вимірювали за допомогою одноканального спектрофотометра UV-1800. Вимірювання охоплювали діапазон хвиль від 190 до 1000 нм. Монохроматор містить дзеркала, щілини та дифракційну ґратку. Монохроматичне світло від джерела світла вводиться в монохроматор через вхідну щілину та колімується на дифракційну решітку, яка обертається для вибору дискретних довжин хвиль. Потім світло перефокусується іншим дзеркалом на вихідну щілину, що дозволяє регулювати спектральну смугу пропускання (SBW). Далі світло перефокусується іншою серією дзеркал та спрямовується на зразок, де воно або пропускається, або поглинається, або відбивається, рис. 2.2.1(а,б).



а



б

Рисунок 2.2 – а) Основна блок-схема елементів однопроменевого спектрофотометра; б) конструкція фотопомножувача

Однопроменева конфігурації спектрофотометра, зразок та детектор розташовані послідовно, і отримане монохроматичне світло з інтенсивністю I_0 опромінює зразок, а прохідне світло з інтенсивністю I виявляється. Тут I/I_0 – це коефіцієнт пропускання. Хоча оптична система проста, на неї легко впливають коливання джерела світла, і для кожного вимірювання потрібне холосте вимірювання [11].

2.5. Методика вимірювання розподілу по розміру колоїдних розчинів ВНТ методом DLS

Метод динамічного розсіювання світла (Dynamic Light Scattering, DLS), також відомий як спектроскопія кореляції фотонів (Photon Correlation Spectroscopy, PCS), широко застосовується для визначення розмірів частинок, молекул і колоїдних систем у рідких середовищах. Принцип методу ґрунтується на аналізі броунівського руху – хаотичного переміщення частинок у рідині, яке виникає внаслідок безперервних зіткнень із молекулами розчинника. Швидкість такого руху залежить від розміру частинок: менші частинки переміщуються швидше, тоді як більші рухаються повільніше [12].

Під час вимірювань лазерне випромінювання проходить через досліджуваний зразок, а розсіяне світло реєструється детектором. Аналіз часових змін інтенсивності розсіяного сигналу дозволяє визначити коефіцієнт дифузії частинок, а на його основі – їхній гідродинамічний розмір. Метод DLS є особливо корисним для дослідження наночастинок, оскільки забезпечує швидке отримання результатів та не потребує складної підготовки зразків. Ця залежність математично описується рівнянням Стокса-Ейнштейна, що перетворює вимірний коефіцієнт поступальної дифузії D на гідродинамічний діаметр d_H :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H}, \quad (2.1)$$

де k_B - стала Больцмана, T - абсолютна температура (у Кельвінах), а η - динамічна в'язкість диспергуючого середовища.

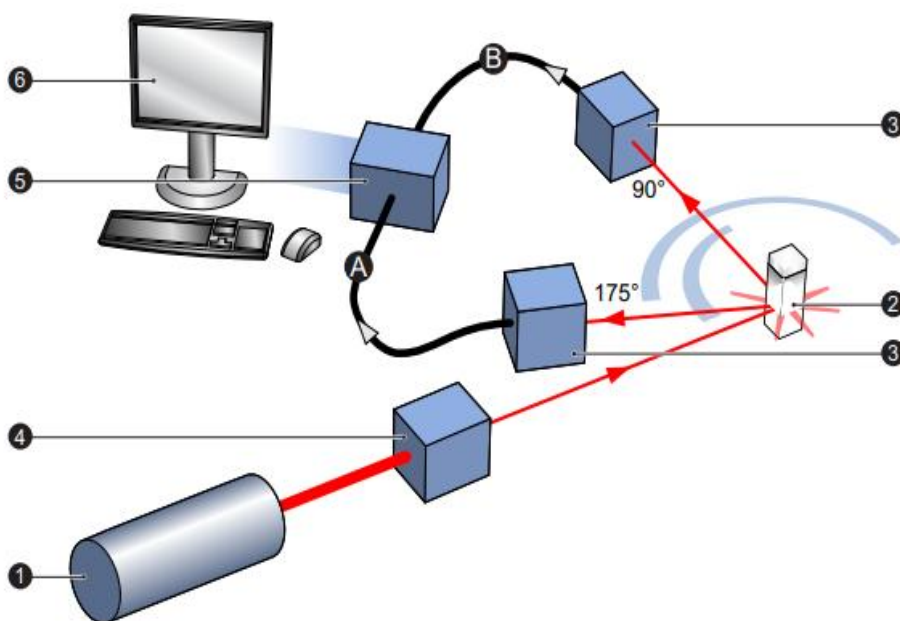


Рисунок 2.3 – блок схема принципу вимірювання методом динамічного розсіювання світла [12]

Принципова схема на рис. 2.3 лазерного кореляційного спектрометра Zetasizer Nano-ZS оснащено 1) лазером, 2) кюветою, 3) детектором, 4) аттенюатором, 5) комп'ютером. Його вимірювальні можливості детектують розміри від 0.3 нм до 10 $\mu\text{м}$, діапазон розміру частинок при визначенні дзета-потенціалу – 3.8 нм – 100 $\mu\text{м}$. Країна виробник Malvern Instruments - Великобританія.

Джерелом світла є He-Ne лазер, який генерує когерентний монохромний червоний промінь $P_{max} = 4$ мВт, 632.8 нм. Система детекції NIBS (Non-Invasive Back-Scatter) має фіксований кут зворотнього розсіювання 173°.

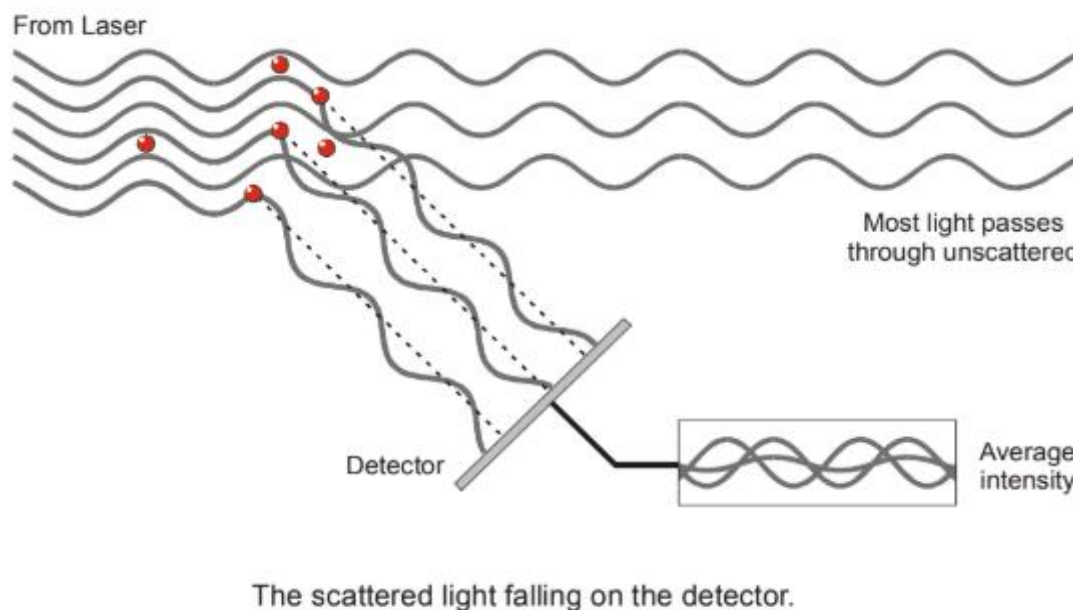


Рисунок 2.4– Схематичне зображення розсіяного світла, що падає на детектор

На рис. 2.4 показано зразок, який опромінюється лазерним випромінюванням. Світло, розсіяне частинками, інтерферує на поверхні детектора, внаслідок чого виникають швидкі зміни інтенсивності розсіяного сигналу - так званий спекл-патерн (speckle pattern). Цифровий корелятор реєструє динаміку цих флуктуацій та обчислює автокореляційну функцію інтенсивності, що характеризує рівень подібності сигналу в певний момент часу до сигналу після заданої часової затримки[12].

Кожне вимірювання проводилося у режимі 10 повторів, а загальна тривалість одного експерименту становила 20 хв. Об'єм розчину залишався сталим і дорівнював 1 мл. Використані розчинники наведені у Таблиці 1.1. Серед досліджуваних середовищ найбільш придатними для аналізу виявилися циклогексанон і пропанол (n-Propyl Alcohol), тому саме їх було обрано для подальших досліджень. Під час визначення розміру частинок використовували такі значення показника заломлення: для циклогексанону – 1,451, а для 1-пропанолу – 1,385. Усі вимірювання проводилися за кімнатної температури. Для

забезпечення достовірності результатів кожен зразок аналізували за однакових експериментальних умов. Отримані дані надалі використовували для порівняння стабільності та розподілу частинок у різних розчинниках.

2.5. Методика вимірювання флуоресценції

Реєстрацію спектрів оптичного збудження та емісії фотолюмінесценції (ФЛ) проводили за допомогою стаціонарного спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000. Як джерело збудження використовувалася високостабільна ксенонова дугова лампа потужністю 150 Вт, що забезпечувала широкий спектральний діапазон випромінювання та високу інтенсивність світлового потоку. Перед початком вимірювань прилад проходив автоматичне калібрування для стабілізації інтенсивності сигналу та мінімізації інструментальних похибок.

Оптичні дослідження проводили у двох основних режимах:

- реєстрація спектрів збудження у діапазоні 250–380 нм;
- реєстрація спектрів емісії флуоресценції у межах 400–750 нм.

Зразки розміщували у кварцових кюветах із довжиною оптичного шляху 10 мм, що забезпечувало мінімальне власне поглинання та виключало вплив сторонньої люмінесценції матеріалу кювети. Перед проведенням вимірювань усі розчини ретельно перемішували для досягнення однорідності системи та запобігання локальній агрегації частинок. Вимірювання виконували за кімнатної температури в однакових експериментальних умовах для всіх досліджуваних зразків.

Для підвищення точності результатів проводили корекцію спектрів з урахуванням фонового сигналу та власного випромінювання розчинника. Налаштування ширини щілин монохроматорів збудження та емісії підбирали індивідуально для кожного зразка з метою досягнення оптимального

співвідношення між спектральною роздільною здатністю та інтенсивністю сигналу. Швидкість сканування спектрів і час накопичення сигналу також оптимізували для зменшення рівня шуму та підвищення достовірності отриманих даних.

Високі інструментальні характеристики спектрофлуориметра та чистота оптичного тракту підтверджувалися значенням співвідношення сигнал/шум (S/N) для лінії комбінаційного розсіювання (Рамана) дистильованої води, яке перевищувало 350, а при оцінці методом «від піку до піку» - понад 1000. Це свідчить про високу чутливість приладу та можливість реєстрації слабких фотолюмінесцентних сигналів.

Розділ III

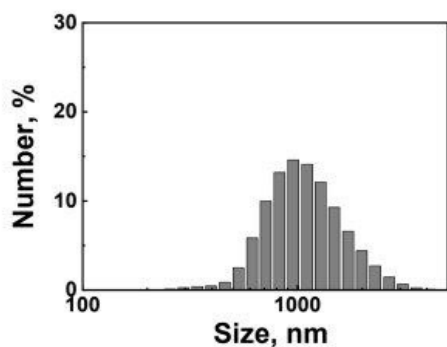
Результати дослідження

3.1. Розподіл за розміром дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок

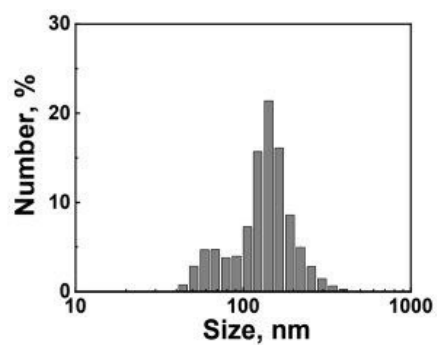
На рис.3.1 наведені результати розподілу за розміром ВНТ в ПВБ з додаванням та без додавання ПАР. Колоїдний розчин ПВБ та ВНТ який після центрифугування та відстоювання залишається стабільним, тобто не випадає в осад спостерігався для розчинників циклогексанон та пропанол з додаванням та без додавання ПАР. Як показано на рис. 3.1(1а) розподіл розмірів розчину ВНТ у спирті призводить до зсуву розподілу розмірів до більших значень: 100 - 3000 нм з чітко вираженим піком при 920 нм [13].

Розчинення ВНТ в розчиннику циклогексанона рис. 3.1 коливається від 30 до 300 нм з чітко вираженим піком при 145 нм, з додатковим зсувом піку до менших ВНТ (70 нм). Аналогічні розміри довжини спостерігали в [14] До ВНТ з спиртом додавали аніонний на катіонний ПАР з рис.3.1б та рис.3.1с спостерігали виражений зсув піку до великого розміру, що дорівнює 1480 нм. Ми спостерігаємо, що дрібні частинки майже повністю зникають. У випадку з розчином ВНТ з циклогексаном та ПАР рис. 3.2(2б та 2с) суттєвого впливу на розподіл за розміром не було.

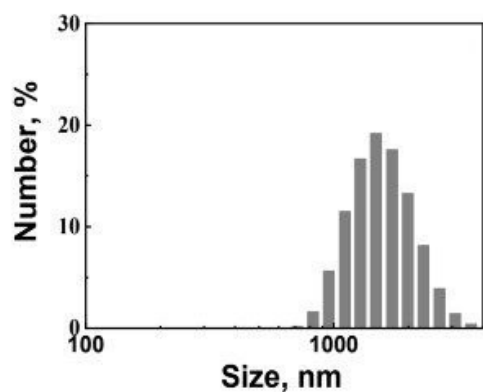
Додавання KI та I_2 , що призводить до утворення трийодиду калію KI_3 , до систем ВНТ-ПВБ викликає окиснення поверхні ВНТ та появу функціональних кисневмісних груп рис. 3.2. Завдяки цьому розподіл за розміром зміщується в меншу сторону з максимумом близько 10 нм. Ймовірно, що додавання KI_3 викликає диспергування агломерованих ВНТ до ізольованих завдяки окисненню поверхні ВНТ.



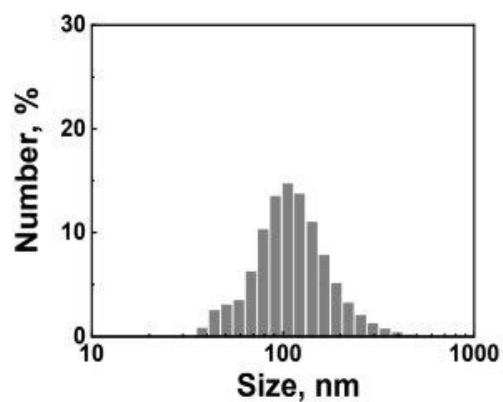
1a



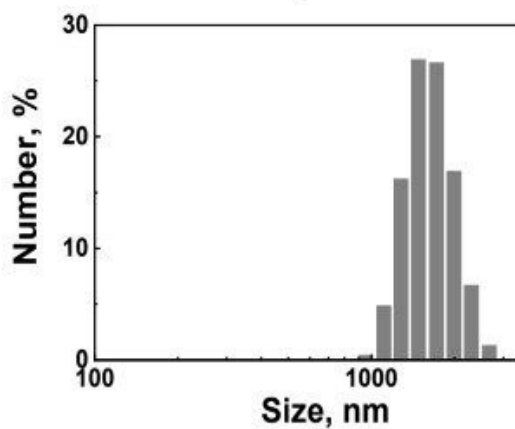
2b



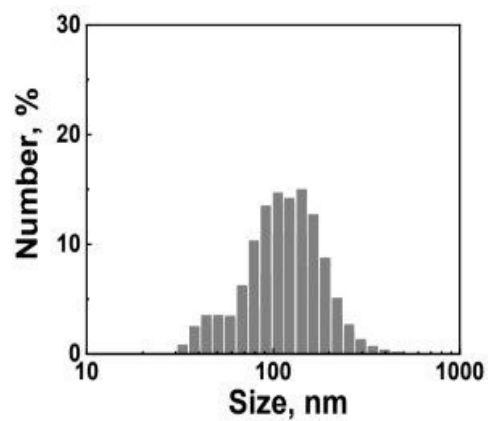
(16)



(26)



(1c)



(2c)

Рисунок 3.1 – Розподіл за розміром вуглецевих нанотрубок для розчинників пропанол (1) циклогексанон (2): а) вихідний розчин BHT–PVB; б) SDS - anionic surfactant; c) CTAB cationic surfactant

Подібно до поверхнево-активних речовин, ПВБ є диспергуючим агентом (дисперсантом), тобто сполукою, яка додається до дисперсного розчину для покращення розділення дисперсних твердих часток у рідкому середовищі з метою запобігання їхній агрегації.

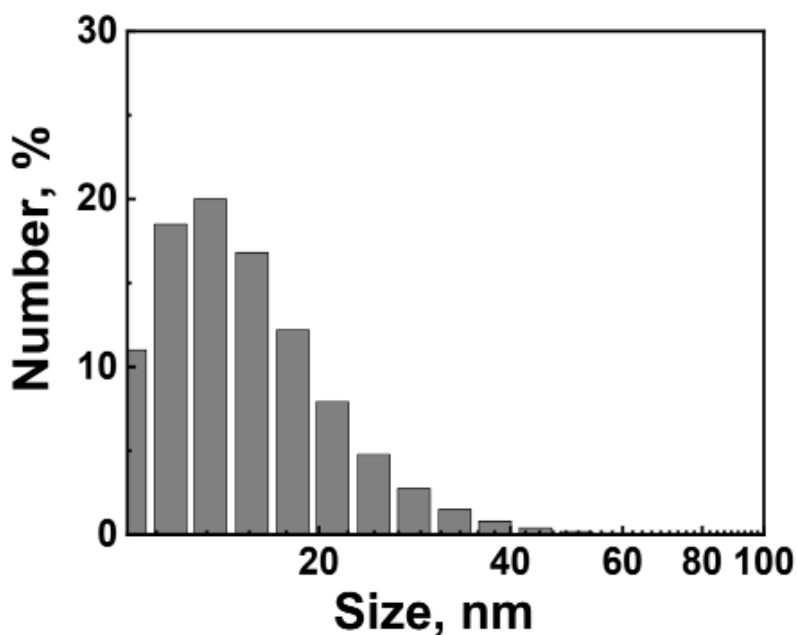


Рисунок 3.2 – Розподіл за розмірами у розчині дисперсних вуглецевих нанотрубок після додавання циклогексанону та KI_3 .

Молекула ПВБ має спорідненість як до твердих часток ВНТ (дисперсна фаза), так і до молекул розчинника, що містить ці частки (дисперсне середовище).

Молекула ПВБ містить гідрофобні (бутиральні (Bu) та ацетильні (Ac)) і гідрофільні (гідроксильні (OH)) групи. Кількісне співвідношення між групами Bu, Ac та OH у ПВБ впливає на його фізико-хімічні властивості, такі як розчинність, змішуваність, в'язкість, міцність, гнучкість та здатність взаємодіяти з іншими сполуками [15]. Як видно з наших результатів, розчини з найбільш диспергованими частками були отримані з спиртом та циклогексаномом.

3.2. Аналіз контурних карт флуоресценції

Спектри збудження та випромінювання флуоресценції було отримано за допомогою спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000 (рис.3.3).

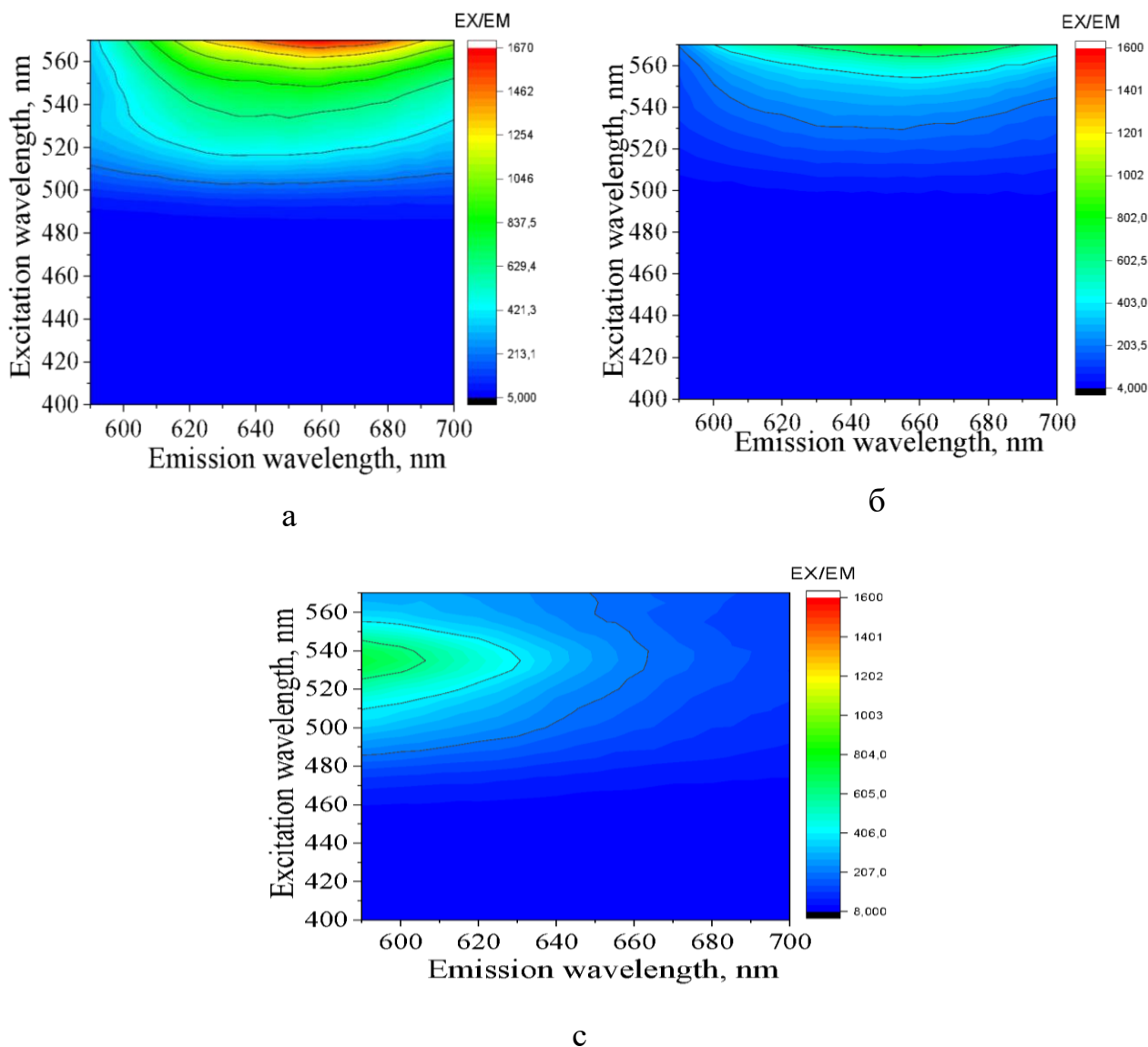


Рисунок 3.3 - Карти збудження-випромінювання флуоресценції а) циклогексанон і ПВБ; б) циклогексанон ПВБ з додаванням КІ; с) циклогексанон полівінілбутераль з додаванням КІ-І₂ і ВНТс

Колір карти відповідає інтенсивності флуоресценції. Як видно з рис. 3.3а, найбільш виражений спектр флуоресценції у видимому діапазоні спостерігається для ПВБ, якому відповідає збудження в довгохвильовій області з максимумом

випромінювання при ~ 660 нм. Для КІ реєструється слабе випромінювання при збудженні 560 нм рис. 3.3б [13].

При додаванні до ПВБ розчину КІ та ВНТ спостерігається гасіння флуоресценції рис. 3.3(с) та зсув максимуму випромінювання до ~ 600 нм. Зсув спектра флуоресценції у короткохвильову область (з 660 до 600 нм) відбувається через взаємодію між ПВБ, іонними компонентами КІ- I_2 та вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Іони I^- / I_3^- або ВНТ здатні утворювати мікрокомплекси з ПВБ [16].

Механізм, за допомогою якого кислоти гасять люмінесценцію ВНТ, було описано як протонування на бічній стінці ВНТ. У цій схемі дірка інжектується в π -систему нанотрубки поблизу місця протонування. Якщо екситон стикається з такою хімічно індукованою діркою до того, як він радіаційно рекомбінує, люмінесценція екситону буде ефективно загашена внаслідок безвипромінювальних процесів Оже.

Оскільки екситони мають обмежений радіус пробігу (екскурсійну довжину), лише частина з них, згенерованих у межах досліджуваного сегмента довжиною 670 нм, може бути погашена однією діркою, індукованою протонуванням. За низької концентрації таких дірок кожен центр гасіння спричиняє приблизно однакове зменшення інтенсивності люмінесценції, що відповідає спостережуваній амплітуді кроку -1 . Аналогічно, процес депротонування приводить до відновлення тієї ж кількості люмінесцентного сигналу, що проявляється як крок $+1$.

Проте зі збільшенням кількості центрів гасіння середня відстань між ними зменшується і стає порівнянною або меншою за радіус пробігу екситону. У такому випадку внесок кожного нового центру в загальний процес гасіння вже не є незалежним, через що ефективність додаткового гасіння поступово знижується. Це приводить до появи менших за амплітудою змін сигналу, які з часом стають практично нерозрізненими [17]. Така поведінка свідчить про колективний

характер взаємодії екситонів із центрами гасіння та вказує на насичення процесу люмінесцентного пригнічення. Отримані результати також підтверджують важливу роль просторового розподілу протонованих ділянок у формуванні оптичних властивостей системи.

3.3. Спектри UV-Vis дисперсних розчинів вуглецевих нанотрубок

На рис. 3.4 представлені спектри UV-Vis ВНТ. Можемо спостерігати поглинання схожі на характеристичні піки при 305 нм та 916 нм. Значення 305 нм відповідає поглинанню π -плазмонів. Це довжина колективного збудження π -електронів на рівні довжин хвиль при 310-155 нм (4,0-8,0 еВ). Для розчинів на основі пірилового спирту характерними є піки 430 нм та 540 нм [13]. Додатковий пік при 384 нм відноситься до циклогексанол вмісних розчинів.

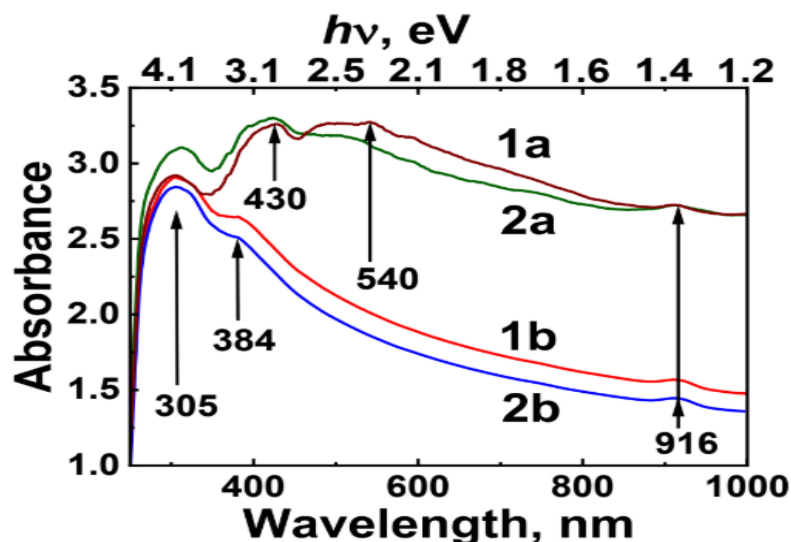


Рисунок 3.4 – UV-Vis спектри. 1a – ВНТ–ПВБ пропіловий спирт SDS; 2a – ВНТ–ПВБ спирт СТАВ. 1b – ВНТ–ПВБ циклогексанон SDS; 2b – ВНТ–ПВБ циклогексанон СТАВ.

Типовий пік 916 нм розкриває характеристики електронних переходів, що відповідають зразку металевих і напівпровідникових ВНТ [18].

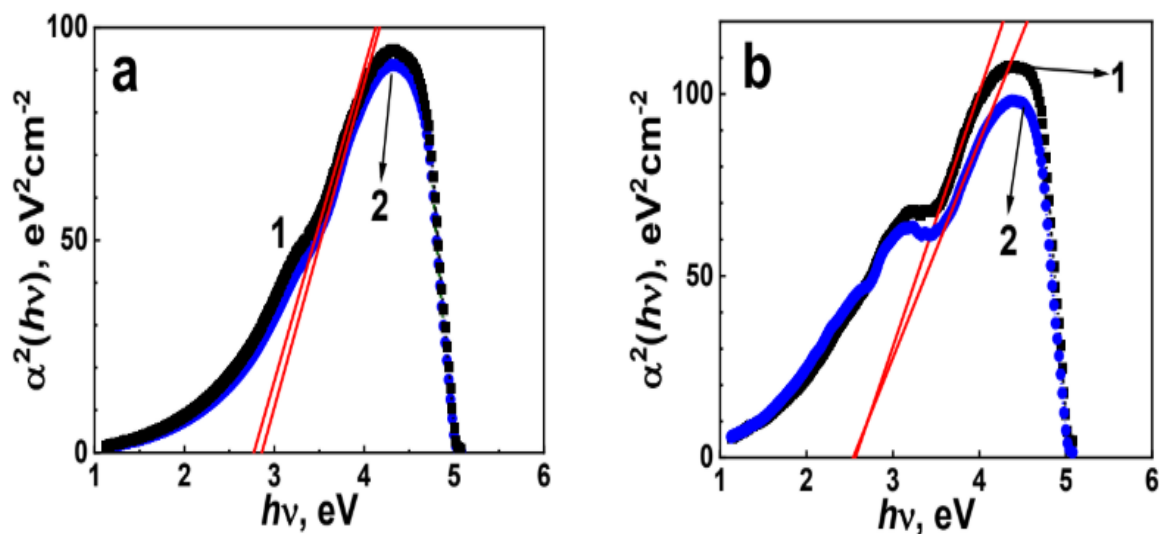


Рисунок 3.5 – Графік Таука, що відображає коефіцієнт поглинання ВНТ-ПВБ у різних розчинниках (1 – SDS; 2 – CTAB): а) спирт; б) циклогексанон.

На рис 3.5 представлено графік Таука, розрахований для ширини забороненої зони E_g вуглецевих нанотрубок з спектру UV-Vis спектра. Рівняння Таука задає зв'язок між коефіцієнтом поглинання та енергією падаючого фотона:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3.3)$$

де α - коефіцієнт поглинання, n - константа, що залежить від типу електронних переходів, h - стала Планка, а ν - частота світла.

З рис. 3.5 (а) знайшли, що E_g для ВНТ, розчинених у циклогексаноні з , становить 2.77 eV та 2.86 eV відповідно. Для рис 3.5 (b) значення E_g для ВНТ розчинених у спирті з SDS та CTAB становило 2.54 eV [13].

Висновки

1. У результаті проведених досліджень встановлено, що вибір розчинника суттєво впливає на ефективність диспергування багат шарових вуглецевих нанотрубок у розчині.
2. Показано, що циклогексанон, який характеризується більш вираженими гідрофобними властивостями, забезпечує кращу стабілізацію та більш однорідний розподіл вуглецевих нанотрубок порівняно з пропанолом. Для зразків у циклогексаноні характерний розподіл розмірів у межах 30–300 нм із максимумом близько 150 нм, що свідчить про низький рівень агрегації. У пропанолі, навпаки, спостерігалось утворення значно більших агрегатів із розмірами 100–1000 нм та максимумом розподілу поблизу 920 нм, що вказує на інтенсивне злипання нанотрубок у гідрофільному середовищі.
3. Встановлено, що додавання KI-I₂ та вуглецевих нанотрубок до розчину PVB призводить до гасіння флуоресценції та зміщення максимуму випромінювання до області близько 600 нм. Короткохвильовий зсув спектра, порівняно з початковим максимумом біля 660 нм, обумовлений взаємодією між полімерною матрицею ПВБ, іонними компонентами системи KI-I₂ та поверхнею вуглецевих нанотрубок.
4. Аналіз UV-Vis спектрів поглинання показав наявність характерного піка при 305 нм, який відповідає колективним збудженням π -плазмонів π -електронної системи вуглецевих нанотрубок. Також виявлено пік у ділянці 916 нм, що підтверджує збереження електронних переходів, характерних для суміші металевих і напівпровідникових нанотрубок у складі композиту.

Список використаних джерел

1. Fenta, E.W.; Mebratie, B.A. Advancements in Carbon Nanotube-Polymer Composites: Enhancing Properties and Applications through Advanced Manufacturing Techniques. *Heliyon* 2024, 10, e36490. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36490>
2. Aqel, A.; Abou El-Nour, K.M.M.; Ammar, R.A.A.; Al-Warthan, A. Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation. *Arabian Journal of Chemistry* 2012, 5, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>
3. Kumar, P.; Khan, N.; Kumar, D. Polyvinyl Butyral (PVB), Versatile Template for Designing Nanocomposite/Composite Materials: A Review. *Green Chemistry & Technology Letters* 2016, 2, 185–194. <https://doi.org/10.18510/gctl.2016.244>
4. Cei, N.; Canesi, I.; Nejrotti, S.; Montalbano, G.; Darjazi, H.; Piovano, A.; et al. A UV-Protective Textile Coating Based on Recycled Poly(Vinyl Butyral) (PVB): A New Life for a Waste Polymer. *Polymers* 2024, 16, 3439. <https://doi.org/10.3390/polym16233439>
5. Xie, X.; et al. Influence of Graphene Quantum Dots on the Aging Properties of Polyvinyl Butyral as a Relics Adhesive. *Scientific Reports* 2025, 15, 38943. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-22836-z>
6. Zhao, H.; et al. Optimization of a Polyvinyl Butyral Synthesis Process Based on Response Surface Methodology and Artificial Neural Network. *RSC Advances* 2023, 13, 7682–7693. <https://doi.org/10.1039/D2RA08099K>
7. Morelos-Gómez, A.; et al. High Electrical Conductivity of Double-Walled Carbon Nanotube Fibers by Hydrogen Peroxide Treatments. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4, 74–82. <https://doi.org/10.1039/C5TA06662J>

8. Depuru, S.S.S.R.; et al. Carbon Nanotubes as an Alternative to Copper Wires in Electrical Machines: A Review. *Energies* 2023, 16, 3665. <https://doi.org/10.3390/en16093665>
9. Wang, Y.; Weng, G.J. Electrical Conductivity of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Nanocomposites. *Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids* 2018, 123–156. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52794-9_4
10. Melezhik, A.V.; Sementsov, Yu.I.; Yanchenko, V.V. Synthesis of Fine Carbon Nanotubes on Coprecipitated Metal Oxide Catalysts.
11. Thiagarajan, R.; Senthilkumar, R. Synthesis, Characterization and Applications of Polyvinyl Butyral (PVB) Nanocomposites: A Review. *International Journal of Novel Research and Development* 2022, 7, a83–a91.
12. Malvern Instruments. Zetasizer Nano System User Manual. Malvern Instruments 2013. <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern%20Zetasizer%20ZS%20DLS%20user%20manual.pdf>
13. Semenenko, M.O.; Kravchenko, S.O.; Siharova, N.V.; Pylypova, O.V.; Terets, M.I.; Pylypchuk, O.S.; Voitovych, M.V.; Obukhova, T.Y.; Kuzmenko, T.O.; Sarikov, A. Dispersed Multi-Walled Carbon Nanotubes in Polyvinyl Butyral Matrix for Transparent Ionic Conductive Films. *arXiv* 2025, arXiv:2509.07584. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2509.07584>
14. Ristein, J.; Stief, R.T.; Ley, L.; Beyer, W. A Comparative Analysis of a-C:H by Infrared Spectroscopy and Mass Selected Thermal Effusion. *Journal of Applied Physics* 1998, 84, 3836. <https://doi.org/10.1063/1.368563>
15. Yang, S.B.; Karim, M.R.; Lee, J.; Yeum, J.H.; Yeasmin, S. Alkaline Treatment Variables to Characterize Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Vinyl Butyral/Vinyl Alcohol) Blend Films. *Polymers* 2022, 14, 3916. <https://doi.org/10.3390/polym14183916>

16. Zheng, Y.; Alizadehmojarad, A.A.; Bachilo, S.M.; Kolomeisky, A.B.; Weisman, R.B. Dye Quenching of Carbon Nanotube Fluorescence Reveals Structure-Selective Coating Coverage. *ACS Nano* 2020, 14, 12148–12158.
17. Cognet, L.; Tsyboulski, D.A.; Rocha, J.D.R.; Doyle, C.D.; Tour, J.M.; Weisman, R.B. Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single-Molecule Reactions. *Science* 2007, 316, 1465–1468.
18. Hong, S.H.; Tung, T.T.; Trang, L.K.H.; Kim, T.Y.; Suh, K.S. Preparation of Single-Walled Carbon Nanotube (SWNT) Gel Composites Using Poly(Ionic Liquids). *Colloid and Polymer Science* 2010, 288, 1013.