

Е.А. ЛИСЕНКОВ,¹ В.В. КЛЕПКО,² В.М. ГОЛОВАНЕЦЬ,¹ В.Л. ДЕМЧЕНКО²

¹ Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
(Вул. Нікольська, 24, Миколаїв 54030; e-mail: ealisenkov@mail.ru)

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
(Харківське шосе, 48, Київ 02160)

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

УДК 539.2:537.31

Методами диференціальної сканувальної калориметрії та імпедансної спектроскопії досліджено теплофізичні властивості й перколяційну поведінку систем на основі поліетиленоксиду й вуглецевих нанотрубок, сформованих за нормальних умов і під дією постійного електричного поля. Показано, що електричне поле суттєво впливає на поведінку нанотрубок, диспергованих у полімерній матриці. Зроблено припущення, що при накладанні поля здійснюються три основних типи руху нанотрубок (обертальний, трансляційний та міграційний) і обчислено характеристичний час для кожного типу. Виявлено, що при формуванні нанопаповнених систем в електричному полі поріг перколяції знижується від 0,42% до 0,1%, що свідчить про суттєву орієнтацію нанотрубок у полімерній матриці.

Ключові слова: нанокompозити, перколяційна поведінка, вуглецеві нанотрубки, поліетиленгліколь, постійне електричне поле.

1. Вступ

Полімерні нанокompозитні системи, наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ), протягом останніх двох десятиліть привертають значну увагу науковців. Такий інтерес викликаний унікальними характеристиками ВНТ, які мають велику механічну міцність [1], низьку масову густину [2], високу електронну провідність [3, 4] і теплопровідність [5]. Ці особливі властивості ВНТ дають змогу застосовувати нанокompозити на їх основі у сфері наноелектронних і оптоелектронних пристроїв [6], наносенсорів [7], як електропровідні матеріали й покриття з покращеними і регульованими функціональними характеристиками [8]. Існує багато різноманітних методів модифікації полімерних нано-

композитів, наповнених ВНТ [9–11]. Одним із найбільш перспективних методів є введення до складу нанокompозиту неорганічних наповнювачів не вуглецевої природи, наприклад, монтморилоніт [10] або лапоніт [8, 11]. Однак цей метод не забезпечує достатнього контакту між ВНТ. Через властиву нанотрубкам одновимірність, нанокompозити, наповнені ВНТ, характеризуються анізотропними механічними, електричними, магнітними й оптичними властивостями. Загалом більшість їхніх характеристик уздовж осі нанотрубки набагато кращі, ніж у напрямку, перпендикулярному до осі нанотрубки. Тому, одним із способів удосконалення та модифікації полімерних нанокompозитів, наповнених ВНТ, є орієнтація нанотрубок всередині полімерної матриці.

Основні методи досягнення орієнтованого стану ВНТ можна розділити на дві основні групи: орі-

© Е.А. ЛИСЕНКОВ, В.В. КЛЕПКО,
В.М. ГОЛОВАНЕЦЬ, В.Л. ДЕМЧЕНКО, 2014

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 9

ентація нанотрубок у процесі створення нанокompозиту та вирощування орієнтованих нанотрубок. До найпоширеніших методів належать орієнтація ВНТ під дією зовнішніх фізичних полів, значної зсувної деформації, потужного стаціонарного потоку рідини, стрімкого потоку бульбашок і створення орієнтованих нанотрубок у плівках Ленгмюра–Блоджетт [12].

Як відомо, тензор статичної діелектричної сприйнятливості ВНТ є надзвичайно анізотропним, тому діелектрична сприйнятливість уздовж осі трубки набагато більша, ніж сприйнятливість перпендикулярно до цієї осі [13]. Прикладене електричне поле генерує великі дипольні моменти, під дією яких ВНТ вибудовуються вздовж ліній напруженості електричного поля, що, у свою чергу, спричиняє орієнтований стан нанокompозиту. Автори роботи [14] досягли такого ефекту для нанокompозиту, наповненого одношаровими ВНТ, помістивши зразок між двома золотими електродами, відстань між якими становила 25 мкм, та приклавши змінне електричне поле з частотою 5 МГц і напругою 10 В. Автори роботи [15] розробили метод електрофоретичного осадження для орієнтації одношарових ВНТ в електричному полі постійного струму. Нанотрубки диспергували в суміші розчинників на основі тетрагідрофурану й тетраоктиламоній броміду. При накладанні електричного поля напругою понад 100 В нанотрубки, покриті четвертинним амонієм, збивалися у натягнуті пучки, орієнтовані перпендикулярно до поверхні електродів. Такий метод успішно застосовують і для орієнтації ВНТ, диспергованих у полімерній матриці, з метою покращення функціональних характеристик нанокompозитів [16].

Інший підхід, який застосовується для орієнтування ВНТ в електричному полі, діелектрофорез – явище переміщення мікрочастинки в неоднорідному електричному полі, викликане взаємодією вимушеного (індукованого) диполя мікрочастинки із зовнішнім електричним полем [17]. Однак, незважаючи на велику кількість публікацій, не існує єдиного універсального методу створення орієнтованого стану нанокompозитних систем, а механізм дії електричного поля на процеси орієнтації нанотрубок у полімерній матриці повністю не вивчено. Тому метою даної роботи є встановлення фізичних закономірностей впливу постійного електричного поля (ПЕП) на структурні особливості та перко-

ляційну поведінку нанокompозитів на основі поліетиленгліколю і вуглецевих нанотрубок.

2. Експериментальна частина

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок.

Поліетиленгліколь $M_w = 1000$ (ПЕГ-1000) виробництва компанії Aldrich було вибрано як полімерну матрицю ($T_m = 34$ °С, у розплаві $\varepsilon = 11$ і $\eta = 17$ Па·с). Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ “Спецмаш” (Україна) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок 0,1%. Питома поверхня – 190 м²/г, зовнішній діаметр – 20 нм, довжина 5–10 мкм [18]. Питома електропровідність σ спресованих ВНТ (за тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см.

Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі упродовж 2–6 год при 80–100 °С за залишкового тиску 300 Па.

Для вивчення впливу електричного поля на перколяційну поведінку було виготовлено дві серії нанокompозитів. Зразки першої серії були виготовлені методом ультразвукового змішування компонентів при 60 °С за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44 і подальшого охолодження за н. у. Вміст ВНТ варіювали в межах 0,2–1 мас.% (далі – %). Зразки другої серії після змішування у розплавленому стані формували у постійному електричному полі. Зразки поміщали між двома електродами, відстань між якими становила 3 см, а прикладена напруга – близько 30 кВ. При цьому напруженість ПЕП досягала приблизно 1 МВ/м. Нанокompозити витримували під дією ПЕП протягом 1 год з подальшим охолодженням в електричному полі.

Електричні властивості нанокompозитів досліджували за допомогою методу імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки і вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежності комплексного імпедансу за методикою, описаною в роботі [19], визначали електропровідність за постійного струму $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$, де S – площа зразка; d – товщина зразка. Вимірювання здійснювали за кімнатної температури в частотному діапазоні 1 Гц–

2 МГц. Сталий зазор між електродами становив 0,11 мм. Електричні характеристики нанокомпозитів, сформованих у ПЕП, вимірювали в напрямку дії електричного поля при формуванні зразків.

Теплофізичні дослідження виконували в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур від $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ при швидкості нагрівання $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ методом модульованої ДСК на приладі Perkin Elmer DSC-2 (Німеччина), модернізованому та оснащеному програмним забезпеченням IFA Gmb, Ulm.

3. Результати та їх обговорення

Для встановлення впливу електричного поля на структурні особливості та перколяційну поведінку полімерних систем, наповнених вуглецевими нанотрубками, слід вивчити його вплив як на полімерну матрицю, так і на нанотрубки. Розглянемо окремо вплив поля на полімер і на ВНТ.

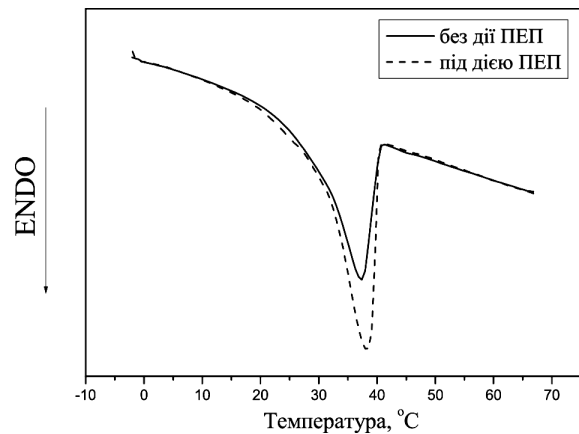
3.1. Вплив електричного поля на полімерну матрицю

Для встановлення впливу постійного електричного поля на теплофізичні характеристики та ступінь кристалічності полімерної матриці зразки формували під дією ПЕП та без нього й досліджували методом ДСК. На рис. 1 наведено результати ДСК-досліджень в області температур від $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, оскільки це найбільш інформативний інтервал, у якому спостерігається процес плавлення полімеру. У табл. 1 наведені деякі теплофізичні параметри отриманих систем.

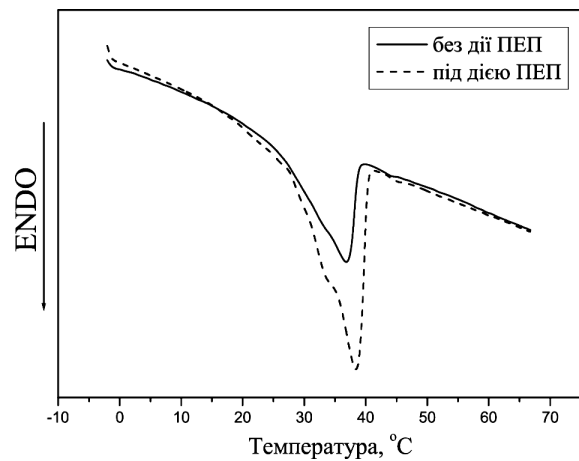
З аналізу рис. 1 і табл. 1 видно, що електричне поле суттєво впливає на теплофізичні характеристики полімерних нанокомпозитів. Так, при формуванні зразків в електричному полі спостерігається зростання температури й ентальпії плавлення для всіх концентрацій ВНТ у композиті. Це свідчить про утворення кристалічних областей, які характеризуються більшими розмірами, ніж кристаліти зразків, сформованих без дії поля. На плавлення більших кристалітів треба більше енергії, тому T_m зростає.

З теплофізичних даних було розраховано ступінь кристалічності нанокомпозитів на основі ПЕГ-1000, використовуючи формулу (1) [20]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}}, \quad (1)$$



а



б

Рис. 1. Термограми ДСК для ПЕГ-1000 (а) та системи на основі ПЕГ + 0,8% ВНТ (б), сформованих у присутності та за відсутності ПЕП

де ΔH_m – експериментальне значення ентальпії плавлення, $\Delta H_{m,c}$ – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімеру (для ПЕО, $\Delta H_{m,c} = 165,5\text{ Дж/г}$ [21]).

Значення ступеня кристалічності для досліджуваних систем, обчислені за формулою (1), наведено в табл. 1. При формуванні систем під дією ПЕП ступінь кристалічності зростає. Ці дані добре корелюють з результатами роботи [22], у якій автори спостерігали ущільнення структури електричних диполів у полімерних системах при накладанні зовнішнього ПЕП напругою 0,5–1 кВ/м. Також у роботах [22, 23] зафіксовано зростання доменів в об'ємі полімеру під дією ПЕП напругою

Таблиця 1. Теплофізичні характеристики нанокompозитів на основі ПЕГ-1000

Назва/характеристика	$T_m, ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m, \text{Дж/г}$		$\chi, \%$	
	без ПЕП	з ПЕП	без ПЕП	з ПЕП	без ПЕП	з ПЕП
ПЕГ	37,3	38,1	124,8	134,5	75,4	81,3
ПЕГ + 0,2% ВНТ	36,2	37,4	121,1	133,7	73,2	80,3
ПЕГ + 0,4% ВНТ	36,4	38,4	124,3	135,7	75,1	82,0
ПЕГ + 0,6% ВНТ	37,8	38,3	122,9	132,5	74,3	80,1
ПЕГ + 0,8% ВНТ	37,0	38,3	122,3	137,9	73,9	79,7
ПЕГ + 1,0% ВНТ	37,9	38,2	121,1	131,2	73,2	79,3

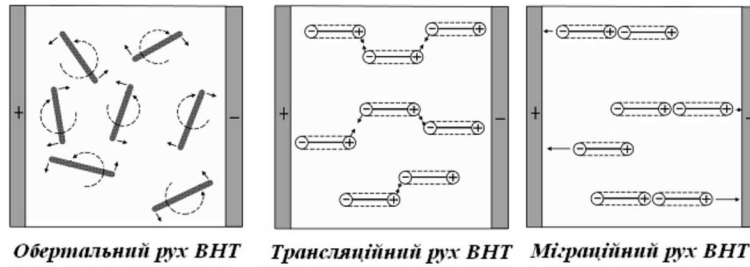
0,03 кВ/м, що автори пояснювали ефектами коалесценції за наявності поля. Для ПЕГ молекулярної маси 8000 встановлено, що при накладанні ПЕП утворюється намистоподібна морфологія [23]. Отже, формування наноаповнених полімерних систем у ПЕП приводить до більшого упорядкування макромолекул при переході розплав–кристал. Такий вплив ПЕП на полімерну матрицю можна пояснити таким чином. При витримуванні полярного полімеру за температури вище T_m , тобто при відпалюванні, інтенсивний тепловий рух порушує орієнтацію полярних груп макромолекул та їх взаємну фіксацію. В умовах послаблення міжмолекулярної взаємодії відбувається зміна орієнтації ділянок ланцюга макромолекули за рахунок процесу самодифузії: макромолекула здатна прийняти більш енергетично вигідну конформацію – згорнуту. Електричне поле протидіє цьому процесу. Воно стимулює поляризаційні сили притягання, які збільшують енергію когезії. Поляризація полімеру відбувається внаслідок намагання зв'язаних в єдиний ланцюг ланок розміститися таким чином, щоб їхні дипольні моменти і сильно поляризовані зв'язки були зорієнтовані у напрямку зовнішнього поля. Отже, результат дії електричного поля – гальмування конформаційної перебудови макромолекул і фіксація вимушеної конформації макромолекул у полімері після відпалювання.

В умовах збільшення теплового руху (коли процес відпалювання відбувається при $T > T_m$) порушується рівновага між кількістю зв'язаних бічних груп і незв'язаних у бік збільшення кількості останніх. При відпалюванні полімерів у електричному полі теж порушується ця рівновага, проте електричне поле спричиняє появу на ланцюзі (за рахунок його поляризації) наведеного заряду, що

протидіє згортанню ланцюга. Розглянута конформація ланцюгів, що була у вихідному (невідпаленому) полімері в умовах зростання сил відштовхування між окремими ділянками ланцюга, істотної зміни не зазнає і стабілізується при зниженні теплового руху, коли полімер охолоджується нижче за T_m полімеру. Інакше кажучи, поява електричних сил збільшує потенціальний бар'єр обертання ланок і зменшує ймовірність переходу сегментів макромолекули з одного стану рівноваги в інший [24]. Таким чином, механізм впливу електричного поля на полімер зводиться до кінетичного гальмування електричними силами трансляційного руху сегментів, утруднення конформаційної перебудови (згортання) макромолекул і переходу системи в стан з мінімумом вільної енергії. Завдяки цьому макромолекули здебільшого перебувають у витягнутій конформації, що полегшує їх пакування у кристалічну структуру.

3.2. Вплив електричного поля на поведінку ВНТ у полімерній матриці

Оскільки під дією ПЕП полімерна матриця модифікується завдяки орієнтації й пакуванню поляризованих макромолекул, аналогічним чином поведуться електропровідні ВНТ, які орієнтуються в електричному полі. Для теоретичного підтвердження існування орієнтованого стану нанотрубок можна скористатися простою моделлю [25], яка дає змогу оцінити здатність ВНТ орієнтуватись у даній полімерній матриці при накладанні ПЕП певної напруженості. Ступінь орієнтації наноаповненої системи зростає за рахунок спричиненої електричним полем поляризації нанотрубок і за рахунок сил притягання і відштовхування між індуко-



Обертальний рух ВНТ Трансляційний рух ВНТ Міграційний рух ВНТ

Рис. 2. Схематичне зображення основних типів переміщення ВНТ у полімерній матриці [27]

ваними дипольними моментами [26]. Але, крім дипольної взаємодії у нанопаповненій системі за температур вищих за T_m існує інтенсивний броунівський рух. Тому енергія, яка викликає дипольну взаємодію, має бути більшою за енергію теплового руху. Для сферичних включень параметр, який показує відношення величин дипольної взаємодії та теплового руху, визначається як:

$$\lambda = \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_1 a^3 (\beta E)^2}{kT}, \quad (2)$$

де ε_0 – електрична стала ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), ε_1 – діелектрична проникність полімерної матриці у рідкому стані, a – радіус інерції включення, E – напруга прикладеного електричного поля, k – стала Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К) і T – абсолютна температура.

Якщо нанотрубку представити у вигляді жорсткого циліндра, її радіус інерції, враховуючи, що $R \ll L$, можна визначити як:

$$a = R_g = \sqrt{\frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}} \approx \sqrt{\frac{L^2}{12}}. \quad (3)$$

Якщо поляризація нанопаповненої полімерної системи виникає через відмінність між величинами діелектричної сприйнятливості матриці і наповнювача, параметр β визначається як:

$$\beta = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}, \quad (4)$$

де ε_2 – діелектрична проникність ВНТ. Оскільки діелектрична проникність ВНТ ($\varepsilon_2 \approx 10^5$) набагато більша за діелектричну проникність полімерної матриці у рідкому стані ($\varepsilon_1 \approx 10$), параметр $\beta \approx 1$.

Згідно з роботою [25], якщо параметр λ з рівняння (2) більший за одиницю, відбувається орієнтація нанотрубок, диспергованих у полімерній

матриці. Приймавши $L = 5$ мкм, за формулою (3) можна обчислити радіус інерції нанотрубки – 1,4 мкм. Використовуючи отриманий результат для радіуса інерції ВНТ і враховуючи, що напруженість ПЕП становила 1 МВ/м, за допомогою формули (4) можна обчислити параметр орієнтації λ . Так, для досліджуваної системи ПЕГ–ВНТ $\lambda \gg 1$, це свідчить про те, що енергія, яка викликає дипольну взаємодію, перевищує енергію броунівського теплового руху і забезпечує орієнтацію нанотрубок у полімерній матриці.

Для встановлення природи орієнтації нанотрубок та з'ясування механізму процесів, які відбуваються у системі полімер–ВНТ при накладанні зовнішнього постійного електричного поля, автори роботи [27] запропонували використовувати такі модельні уявлення. Нанотрубки зображують у вигляді жорстких витягнутих еліпсоїдів з малою віссю d , величина якої дорівнює їх діаметру, та з великою віссю l , що дорівнює їх діаметру. Маса цієї нанотрубки визначають або за масою всіх атомів карбону, що входять до її складу, або за густиною графітової структури. Взаємодія між нанотрубкою та рідким середовищем описується законами класичної динаміки, також відсутні будь-яка хімічна взаємодія й течія матриці.

Згідно з запропонованою моделлю [27], при накладанні зовнішнього ПЕП у системі здійснюються чотири основних типи переміщення ВНТ у рідкій полімерній матриці: обертальний рух, трансляційний рух (утворення ланцюжків із заряджених нанотрубок), міграційний рух і релаксація нанотрубок.

3.2.1. Обертальний рух ВНТ

Згідно з роботою [28], електричний обертальний момент нанотрубки M_{e1} , який залежить від вели-

чини напруженості E прикладеного електричного поля, дипольного моменту p та кута φ між лініями напруженості й віссю трубки, визначається як:

$$M_{el} = [p \times E] = 4\pi\varepsilon_0(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})E^2 \sin \varphi \cos \varphi, \quad (5)$$

де α_{\parallel} та α_{\perp} – поздовжня і поперечна діелектрична сприйнятливість відповідно. Якщо припустити, що поздовжня діелектрична сприйнятливість набагато більша за поперечну, то рівняння (5) можна переписати таким чином:

$$M_{el} = 2\pi\varepsilon_0\alpha_{\parallel}E^2 \sin 2\varphi. \quad (6)$$

Поздовжню діелектричну сприйнятливість можна виразити через геометричні розміри нанотрубки [29]:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\varepsilon l^3}{24 \ln(\frac{2l}{d}) - 1}, \quad (7)$$

де ε – діелектрична проникність полімеру, d та l – розміри нанотрубки.

З іншого боку, між нанотрубкою та полімерною матрицею існує в'язке тертя, для якого обертальний момент ВНТ визначається як:

$$M_{tr} = -\eta k \omega, \quad (8)$$

де η – в'язкість полімеру у рідкому стані, ω – кутова швидкість, k – коефіцієнт обертального тертя, що дорівнює:

$$k = \frac{\pi l^3}{3 \ln(\frac{l}{d})}. \quad (9)$$

Рівняння, яке включає всі обертальні рухи ВНТ, має вигляд $M_{el} + M_{tr} = I \mathbf{a}$, де I – момент інерції нанотрубки, яку зображують у вигляді еліпсоїда; тоді $I = m(d^2 + l^2)/20$; a – кутове прискорення.

Припустивши, що $d \ll l$, і замінивши ω на $\dot{\varphi}$ і a на $\ddot{\varphi}$, отримаємо диференціальне рівняння другого порядку, яке описує динаміку обертання нанотрубки як функцію її характеристик і властивостей полімерної матриці:

$$\frac{1}{20} m l^2 \ddot{\varphi} - \eta k \dot{\varphi} = 2\pi\varepsilon_0\alpha_{\parallel} E^2 \sin 2\varphi. \quad (10)$$

Зробивши деякі спрощення і припущення [27], можна записати розв'язок цього рівняння:

$$\varphi(t) = \arctan(\tan \varphi_0 e^{-2At}), \quad (11)$$

де φ_0 – початковий кут, а коефіцієнт A – визначається як:

$$A = \frac{2\pi\varepsilon_0\alpha_{\parallel}E^2}{\eta k}. \quad (12)$$

Час, потрібний нанотрубці для того, щоб зайняти кутове положення φ , відхилившись від початкового кутового положення φ_0 , можна легко отримати з попереднього рівняння:

$$t(\varphi) = \frac{1}{2A} \ln \left(\frac{\tan \varphi_0}{\tan \varphi} \right). \quad (13)$$

Повна орієнтація нанотрубки настає в той момент, коли кінцевий кут її повороту φ дорівнює нулю. Враховуючи цей факт і асимптотичну поведінку функції за умови $\varphi = 0$, час обертання ВНТ можна записати як:

$$t_{tot} = \frac{1}{2A} \ln \left(\frac{\tan \varphi_0}{\tan \Delta} \right), \quad (14)$$

де Δ – нескінченно мала додатна величина.

3.2.2. Трансляційний рух (утворення ланцюжків із заряджених ВНТ)

Оскільки поляризовані нанотрубки орієнтуються у напрямку електричного поля, вони намагаються з'єднатися в електропровідний кластер через наявність різнойменних зарядів на їх кінцях [16]. Цей процес забезпечує дія двох факторів – електричної сили і трансляційного руху у в'язкому стані, що спричинюється силою внутрішнього тертя. Для розрахунку електричної сили припустимо, що електричний заряд, який зосереджується на протилежних кінцях нанотрубки, обчислюється за формулою для визначення дипольного моменту:

$$4\pi\varepsilon_0\alpha E = ql. \quad (15)$$

Зважаючи на попередню формулу, електричну силу можна записати як:

$$F_{el} = \frac{4\pi\varepsilon_0\alpha^2 E^2}{\varepsilon l^2 x^2}, \quad (16)$$

де x – відстань між двома різнойменно зарядженими кінцями двох нанотрубок. Пов'язуючи електричну силу із силою внутрішнього тертя

$$F_{visc} = \eta k \dot{x}, \quad (17)$$

де $k = \frac{3\pi l}{\ln(\frac{2l}{a}) - 0.3}$, можна скласти диференціальне рівняння, яке описує трансляційний рух нанотрубок:

$$m\ddot{x} + \eta k \dot{x} - \frac{4\pi\epsilon_0\alpha^2 E^2}{\epsilon l^2} \frac{1}{x^2} = 0. \quad (18)$$

Розв'язок цього диференціального рівняння не може бути записаний в аналітичній формі через його складність. Проте оцінивши коефіцієнти цього рівняння і узявши до уваги порядок величини міжчастинкової відстані $x(t)$, можна знехтувати доданком, який містить похідну другого порядку. Тоді рівняння (18) набуде вигляду:

$$\dot{x} = \frac{C}{x^2}, \quad \text{де } C = \frac{4\pi\epsilon_0\alpha^2 E^2}{\epsilon l^2 \eta k}. \quad (19)$$

Це рівняння першого порядку вирішується аналітично:

$$x(t) = \sqrt[3]{3Ct + x_0^3}, \quad (20)$$

де x_0 виражає початкову відстань між двома різноманітними зарядженими частинами нанотрубки; C – коефіцієнт, який залежить від усіх параметрів. Для встановлення впливу різних параметрів на час, необхідний для утворення ланцюжка поляризованих ВНТ, можна записати рівняння:

$$t_{\text{trans}}(x_0) = \frac{x_0^3}{3C}. \quad (21)$$

Згідно з даними роботи [27] x_0 становить 245 нм.

3.2.3. Міграційний рух

При поляризації нанотрубки накопичують заряди на кінцях, тому при накладанні ПЕП вони притягуються до електродів. Трансляційний рух нанотрубок у напрямку електродів, що мають від'ємний і додатний поверхневі заряди, визначається електрофоретичною рухливістю заряджених ВНТ [30]:

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta}, \quad (22)$$

де μ – електрофоретична рухливість; ζ – дзета-потенціал ВНТ у полімерній матриці; ϵ – діелектрична проникність; v – швидкість руху нанотрубки. З рівняння (14) можна розрахувати час, за який ВНТ пройде відстань λ :

$$t_{\text{migr}} = \frac{\eta \lambda}{\epsilon_0 \epsilon \zeta E}. \quad (23)$$

При розрахунках приймали $\lambda = 2$ мм (товщина зразка), $\zeta = 30$ мВ [31].

3.2.4. Релаксація ВНТ

Після припинення дії зовнішнього ПЕП нанотрубки релаксують. Цей процес відбувається завдяки броунівському рухові макромолекул полімерної матриці і може в деяких випадках зруйнувати сформовану сітку з ВНТ. Швидкість і час релаксації ВНТ суттєво залежать від температури і рухливості макромолекул. Оскільки експеримент виконували за кімнатної температури, коли полімерна матриця перебуває у кристалічному стані, що значно обмежує броунівський рух, внеском релаксації ВНТ у загальний механізм орієнтації нанотрубок можна знехтувати. У табл. 2 наведено результати розрахунків часу основних типів руху для ВНТ у полімерній матриці при накладанні ПЕП напруженням 1 МВ/м.

Як видно з табл. 2, найшвидшими процесами є обертальний і трансляційний рухи ВНТ. Ці переміщення при накладанні поля відбуваються майже одночасно протягом перших 5 хв., коли встигають здійснитися процеси орієнтації ВНТ і формування сітки з нанотрубок. Час міграції нанотрубок у бік електрода значно перевищує тривалість формування зразків у ПЕП в описуваному експерименті. Тому сформовані кластери та окремі поляризовані ВНТ не встигають досягнути електродів і не руйнують електропровідної сітки. Отже, з проведених модельних розрахунків видно, що при накладанні зовнішнього ПЕП на вуглецеві нанотрубки, дисперговані у полімерній матриці в рідкому стані, здійснюються три основних типи переміщення нанотрубок. Протягом часу формування зразків відбувається орієнтація нанотрубок шляхом їх поляризації, обертання й утворення ланцюжків із заряджених ВНТ. Однак за час формування майже не відбувається міграційного руху ВНТ, який перешкодив би утворенню електропровідної сітки.

Таблиця 2. Значення характеристичних часів основних типів переміщень ВНТ

Вид руху ВНТ	Характеристичний час, с
Обертальний	312
Трансляційний	196
Міграційний	11641

3.3. Вплив електричного поля на перколяційну поведінку нанокомпозитів ПЕГ-ВНТ

Електричне поле суттєво впливає на перколяційну поведінку досліджуваних систем. На рис. 3 наведено залежність $\sigma(p)$ для систем ПЕГ-ВНТ, сформованих у ПЕП і без нього. З наведених графіків видно, що для досліджуваних нанокомпозитів спостерігається перколяційна поведінка. Згідно з перколяційною теорією, після досягнення порога перколяції у системах співвідношення між електропровідністю та вмістом електропровідного нанонаповнювача описується за допомогою такого скейлінгового закону [32]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad \text{при } p > p_c, \quad (24)$$

де σ – електропровідність системи, p – масова частка електропровідного нанонаповнювача, p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції), t – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який залежить переважно від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери, та від їх взаємодії. Застосовуючи метод найменших квадратів і рівняння (24) для аналізу експериментальних даних (рис. 3), обчислили величину порога перколяції p_c і критичного індексу t , який характеризує структурну організацію нанонаповнювача в ком-

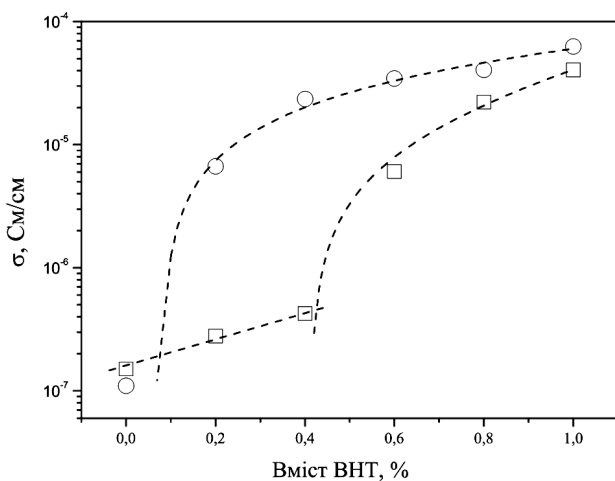


Рис. 3. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем ПЕГ-ВНТ, сформованих без дії ПЕП (квадрати) та під дією ПЕП (кола)

позиті та структуру кластерів. Для системи ПЕГ-ВНТ, сформованої без дії ПЕП, $p_c = 0,42\%$, а $t = 1,93 \pm 0,1$, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [33]. При апроксимації експериментальних залежностей $\sigma(p)$ для систем, сформованих у ПЕП, $p_c = 0,1\%$, а $t = 1,25 \pm 0,07$. З отриманих результатів видно, що при формуванні систем у ПЕП перколяційний електропровідний кластер утворюється при набагато меншій концентрації ВНТ, ніж при формуванні зразків без дії поля. Це відбувається завдяки орієнтації ВНТ та їх кластерів у електричному полі. Про орієнтування та зміну структури кластерів нанотрубок свідчать величини критичних індексів електропровідності. Для систем, сформованих без поля, можна говорити про тривимірну структуру кластерів і рівномірний розподіл ВНТ, натомість під дією електричного поля утворюється двовимірною структурою агрегованих кластерів [33]. З рис. 3 також видно, що електропровідність зразків, сформованих у ПЕП, після досягнення порога перколяції більша за електропровідність зразків, сформованих без поля. Це свідчить про те, що під час формування перколяційної сітки з нанотрубок між ними утворюється більше прямих контактів, що зменшує дисипацію електричної енергії при переносі зарядів і забезпечує вищу провідність.

4. Висновки

Із результатів проведених досліджень можна зробити висновок, що електричне поле суттєво впливає на структуру і властивості нанонаповнених полімерних систем. Встановлено, що формування полімерних нанокомпозитів у зовнішньому ПЕП збільшує ступінь кристалічності полімерної матриці. Це відбувається завдяки кінетичному гальмуванню електричними силами трансляційного руху сегментів макромолекули, утрудненню конформаційної перебудови (згортання) макромолекул і переходу системи у стан з мінімумом вільної енергії. Завдяки цьому макромолекули здебільшого перебувають у витягнутій конформації, що полегшує пакування їх у кристалічну структуру. Показано, що електричне поле впливає на поведінку ВНТ, диспергованих у полімерній матриці, яка перебуває у рідкому стані. Зроблено припущення, що при накладанні ПЕП здійснюються три основних ти-

пи переміщення нанотрубок. Впродовж часу формування зразків відбувається орієнтація нанотрубок шляхом їх поляризації, обертання й утворення ланцюжків із заряджених ВНТ. Однак за час формування майже не відбувається міграційний рух ВНТ, який перешкоджає би утворенню електропровідної сітки. Виявлено, що при формуванні нанопоповнених систем у ПЕП учетверо знижується поріг перколяції. Цей факт дає змогу використувати даний метод орієнтації ВНТ під час виробництва електропровідних полімерних нанокомпозитів зі зниженим порогом перколяції.

1. D.Y. Khang, J.L. Xiao, C. Kocabas, S. MacLaren, T. Banks, and H.Q. Jiang, *Nano. Lett.* **8**, 124 (2008).
2. G.H. Gao, T. Cagin, and W.A. Goddard, *Nanotechnology* **9**, 184 (1998).
3. X.J. Zhou, J.Y. Park, S.M. Huang, J. Liu, and P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146805 (2005).
4. L.A. Bulavin, N.I. Lebovka, Y.A. Kyslyi, S.V. Khrapatyi, A.I. Goncharuk, I.A. Mel'nyk, and V.I. Koval'chuk, *Ukr. J. Phys.* **56**, 217 (2011).
5. S. Berber, Y.K. Kwon, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4613 (2000).
6. Q. Cao and J.A. Rogers, *Adv. Mater.* **21**, 29 (2009).
7. C.Y. Lee, R. Sharma, A.D. Radadia, R.I. Masel, and M.S. Strano, *Angew. Chem. Int. Edit.* **47**, 5018 (2008).
8. E.A. Lysenkov, N.I. Lebovka, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, and N.S. Pivovarova, *Compos. Sci. Technol.* **72**, 1191 (2012).
9. E.A. Lysenkov, Y.V. Yakovlev, and V.V. Klepko, *Ukr. J. Phys.* **58**, 378 (2013).
10. N.I. Lebovka, E.A. Lysenkov, A.I. Goncharuk, Yu.P. Gomza, V.V. Klepko, and Yu.P. Boiko, *J. Compos. Mater.* **45**, 2555 (2011).
11. L.A. Bulavin, V.S. Savenko, N.I. Lebovka, A.I. Kuklin, D.V. Soloviov, and O.I. Ivankov, *Nucl. Phys. At. Energy* **14**, 372 (2013).
12. Y. Ma, B. Wang, Y. Wu, Y. Huang, and Y. Chen, *Carbon* **49**, 4098 (2011).
13. L.X. Benedict, S.G. Louie, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **52**, 8541 (1995).
14. X.Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, and K. Matsushige, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3714 (2001).
15. P.V. Kamat, K.G. Thomas, S. Barazzouk, G. Girishkumar, K. Vinodgopal, and D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10757 (2004).
16. Y.F. Zhu, C. Ma, W. Zhang, R.P. Zhang, N. Koratkar, and J. Liang, *J. Appl. Phys.* **105**, 054319 (2009).
17. P.F. Li and W. Xue, *Nanosc. Res. Lett.* **5**, 1072 (2010).
18. Е.А. Лисенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко та Ю.А. Куницький, *Фіз. і хімія тверд. тіла*, **11**, 361 (2010).
19. A. Kyritsis, P. Pissis, and J. Grammatikakis, *J. Polymer Sci. B* **33**, 1737 (1995).
20. В.А. Берштейн, В.М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров* (Химия, Ленинград, 1990).
21. H.W. Chen and F.C. Chang, *Polymer* **42**, 9763 (2001).
22. Е.В. Лебедев, *Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах* (Наукова думка, Киев, 2012).
23. J.M. Sefrigo, G.E. Wnek and S. Krause, *Macromolecules* **24**, 6879 (1991)..
24. Л.С. Тонкопєва та В.Г. Сиромятніков, *Полімерний журнал* **27**, 249 (2005).
25. C. Park, J. Wilkinson, S. Banda, Z. Ounaies, K.E. Wisel, G. Sauti., P.T. Lillehei, and J.S. Harrison, *J. Polymer Sci. B* **44**, 1751 (2006).
26. H.A. Pohl, *Dielectrophoresis: The Behavior of Neutral Matter in Nonuniform Electric Fields* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
27. M. Monti, M. Natali, L. Torre, and J.M. Kenny, *Carbon* **50**, 2453 (2012).
28. M. Shao-Jie and G. Wan-Lin, *Chinese Phys. Lett.* **25**, 270 (2008).
29. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред* (Наука, Москва, 1982).
30. C.A. Martin, J.K.W. Sandler, A.H. Windle, M.-K. Schwarz, W. Bauhofer and K. Schulte, *Polymer* **46**, 877 (2005).
31. E.F. Cruz, Y. Zheng, E. Torres, W. Li, W. Song and K. Burugapalli, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 3577 (2012).
32. S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).
33. D. Stauffer, and A. Aharony, *Introduction to percolation theory* (Taylor and Francis, London, 1994).

Одержано 10.02.14

Э.А. Лысенков, В.В. Клепко,
В.М. Голованец, В.Л. Демченко

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Резюме

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и импедансной спектроскопии исследованы теплофизические свойства и перколяционное поведение систем на основе полиэтиленоксида и углеродных нанотрубок, сформированных при нормальных условиях и под действием постоянного электрического поля. Показано, что электрическое поле существенно влияет на поведение нанотрубок, диспергированных в полимерной матрице. Сделано предположение, что при наложении поля осуществляются три основных типа движения нанотрубок (вращательный, трансляционный и миграционный) и вычислено характеристическое время для каждого типа. Обнаружено, что при формировании нанопополненных систем в электрическом поле порог перколяции снижается от 0,42% до 0,1%, что свидетельствует о существенной ориентации нанотрубок в полимерной матрице.

*E.A. Lysenkov, V.V. Klepko,
V.M. Golovanets, V.L. Demchenko*

ELECTRIC FIELD EFFECT
ON THE PERCOLATIVE BEHAVIOR OF SYSTEMS
BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL
AND CARBON NANOTUBES

S u m m a r y

Thermophysical properties and the percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes

formed under normal conditions and the action of a dc electric field have been studied, by using the differential scanning calorimetry and impedance spectroscopy methods. It is shown that the electric field substantially affect the behavior of nanotubes dispersed in the polymer matrix. Nanotubes are supposed to execute three basic types of motion (rotation, translation, and migration) under the field action, and the corresponding characteristic times are calculated. It is found that the percolation threshold decreases from 0.42% to 0.1% if nanofilled systems are formed in the electric field, which testifies to a substantial alignment of nanotubes in the polymer matrix.