

В.В. КЛЕПКО,¹ Е.А. ЛИСЕНКОВ²

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
(Харківське шосе, 48, Київ 02160)

² Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
(Вул. Нікольська, 24, Миколаїв 54030)

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРКОЛЯЦІЙНОГО ПЕРЕХОДУ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ОЛІГОГЛІКОЛІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

УДК 539.266 + 536.63

Представлено результати досліджень електропровідності в системах типу олігогліколь/нанотрубки в області перколяційного переходу. Показано, що електропровідність може бути описана в рамках теорії критичної перколяції. Встановлено, що критичні параметри перколяційного переходу можуть змінюватись в залежності від різних факторів і відрізняються від передбачень статистичної теорії перколяції. Знайдено зв'язок між критичними індексами провідності та фрактальною розмірністю провідного кластера. Показано, що використання масштабної функції дозволяє описати концентраційні залежності провідності за допомогою єдиної універсальної залежності.

Ключові слова: електропровідність, олігогліколь, нанотрубки, перколяційний перехід.

1. Вступ

Останніми роками особливий інтерес викликають дослідження структури та властивостей наносистем [1]. Подібна увага до наносистем пов'язана перш за все зі спостереженням при їх дослідженні комплексу нових унікальних властивостей (порівняно з макросистемами), що робить їх використання надзвичайно перспективним у новітніх нанотехнологіях [2]. Встановлено, що при переході від макро- до мікроструктур, (розмір яких лежить в нанометровому діапазоні (1–100 нм)) властивості речовини можуть суттєво змінюватись, оскільки нанокластери в конденсованому стані характеризуються відмінними від макросистем властивостями. Як показують сучасні дослідження [3], властивості наносистем визначаються не тільки розмірами кластерів або наночастинок, а і способами їх організації. Характер структурної організації таких систем залежить як від природи самих наночастинок (а також матриці (середовища) в яких вони розподілені), так і від способу їх отримання. Разом з тим, дослідження особливостей кластероутворення в наносистемах (нанокомпозитах) часто є нетривіальною задачею, оскільки структурні ефекти можуть проявлятися при гранично низьких концентраціях наночастинок (~0,001–0,5% при вико-

ристанні наночастинок з різкою анізотрією форми, наприклад, нанотрубок, нановолокон, нановіскерів). Одним із ефективних методів дослідження процесів структуроутворення таких систем є методи нейтронного розсіяння, які дозволяють вивчати різні “тонкі” структурні ефекти в наноструктурованих системах, завдяки широким можливостям варіювання контрасту. Переваги методів нейтронного розсіяння перед іншими методами продемонстровані, зокрема, в роботах Л.А. Булавіна та ін. під час дослідження наносистем на основі фуллеренів, феррофлюїдів та коллоїдів [4–8].

Особливе місце серед нанонаповнених систем займають системи на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Оскільки ВНТ мають високу міцність, електропровідність та теплопровідність вони є надзвичайно популярними при створенні різних композиційних матеріалів з покращеними характеристиками. Висока анізотрія форми нанотрубок призводить до різкої зміни властивостей композитів поблизу перколяційного переходу вже при концентраціях наповнювача ~0,1% [9]. Так, електропровідність в системах матриця/нанотрубки зростає на декілька порядків величини, що пов'язано з утворенням неперервного провідного кластера наповнювача.

У рамках теорії критичної перколяції для опису електропровідності поблизу перколяційного пере-

ходу використовують такі скейлінгові співвідношення:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \text{ при } p > p_c, \quad (1)$$

$$\sigma \propto (p_c - p)^{-s} \text{ при } p < p_c, \quad (2)$$

де σ – провідність системи, p – концентрація наповнювача, p_c – критична концентрація, t і s – критичні індекси електропровідності, які для статистичної теорії перколяції рівні $t \approx 2$ і $s \approx 0,73$ [10].

Аналіз публікацій, присвячених дослідженню електричних властивостей полімерних композитів з ВНТ, показує, що критичний індекс t може значно відрізнитись від теоретичного значення і для більшості систем набуває значення в межах $1,2 \leq t \leq 3$ [11]. Відхилення показника залежності (1) від значення $t \approx 2$ вказує на більш складний механізм переносу заряду в таких системах і може бути пов'язане з особливостями кластероутворення поблизу порога перколяції в полімерних системах. Так, за відсутності прямих електричних контактів між частинками наповнювача електропровідність може відбуватись за рахунок ефектів тунелювання [12–14]. В даному випадку через різну відстань між частинками у провідному кластері вираз (1) втрачає своє універсальне значення. В роботі [15] запропоновано модель, яка пояснює іншу можливу причину відхилення індексу t від значення для систем з середньостатистичним розподілом провідної фази. Постулюється, що частина електропровідного наповнювача приєднана до перколяційного кластера у вигляді вільно звисаючих ланцюгів (“мертвих кінців”), тобто вони з'єднані з кластером тільки одним кінцем і не вносять ніякого внеску в провідність неперервного кластера. Показано, що в рамках даної моделі $t = 1,6$ – $1,8$ [15].

Для аналізу впливу особливостей кластероутворення та мікроструктури перколяційного кластера на електропровідність поблизу перколяційного переходу нами були проведені електрофізичні дослідження ряду олігогліколів (поліетиленгліколю (ПЕГ) та поліпропіленгліколю (ППГ)) наповнених багатошаровими вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

2. Експериментальна частина

Для отримання композитів використовували ПЕГ з $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich, ПЕГ з

$M_w = 10000$ (Fluka) та ППГ з $M_w = 400$ (Fluka). 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 [16]. Питома електропровідність σ спресованих ВНТ (при тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 Ом⁻¹·см⁻¹.

Перед використанням олігогліколі зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2 годин при 80–100 °С при залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового та механічного змішування при нормальних умовах. Ультразвукове змішування відбувалось за допомогою диспергатора УЗДН-2Т з частотою УЗ 22 кГц та потужності 400 Вт. Механічне змішування відбувалось з використанням механічної мішалки при швидкості обертання 300 об./хв. та діаметрі гвинта 15 мм. Час УЗ змішування: 0,5, 2,5, 5 та 10 хв., механічного змішування – 5 хв.

Дослідження електричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу була визначена електропровідність при постійному струмі $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$, де S – площа зразка; d – товщина зразка, використовуючи методику, описану в [17]. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц–2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм. Температурний інтервал вимірювань дорівнював від 20 °С до 80 °С.

3. Результати дослідження

3.1. Вплив кристалічності полімерної матриці

На рис. 1 наведені залежності провідності композитів на основі ПЕГ-400 та ПЕГ-10000 від вмісту ВНТ. За кімнатної температури ступені кристалічності для ПЕГ-400 та ПЕГ-10000 становлять 0% та 72% відповідно [18]. Різкий стрибок електропровідності (перколяційний перехід) для обох досліджуваних систем знаходиться в концентраційному діапазоні 0,3–0,6%. З рис. 1 видно, що інтервал перколяційного переходу для системи на осно-

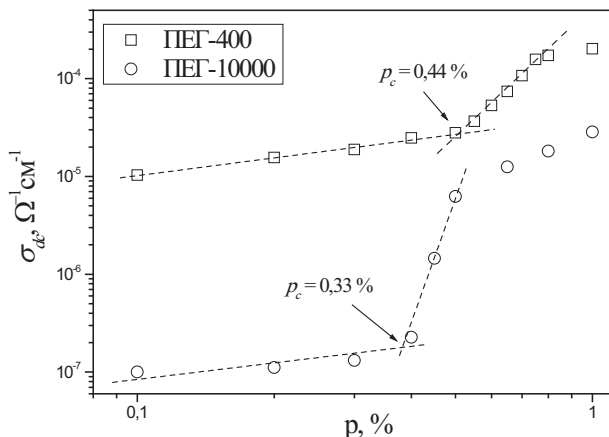


Рис. 1. Залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем ПЕГ-400/ВНТ та ПЕГ-10000/ВНТ

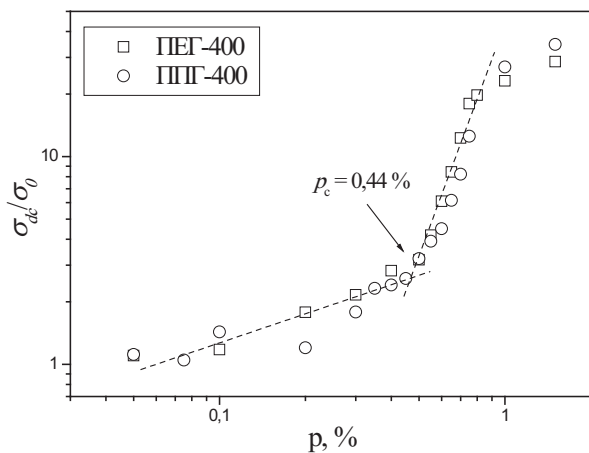


Рис. 2. Залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем ПЕГ-400/ВНТ та ППГ-400/ВНТ

ві ПЕГ-400 набагато ширший за інтервал для систем на основі ПЕГ-10000. Згідно з [19], ширина діапазону перколяції обернено пропорційна кристалічності полімерної матриці.

Значення порога перколяції, які наведені на рис. 1, обернено пропорційне ступеню кристалічності полімерної матриці. Така закономірність пояснюється структурою частково-кристалічних полімерів. Оскільки структура кристалічних областей полімеру надзвичайно компактна, через те, що вона утворюється за принципом найщільнішої упаковки, а структура аморфних областей є хаотичною та розупорядкованою, то у процесі формування нанокompозити провідні наповнювачі можуть

зосереджуватися лише в аморфних областях. Під час росту кристаліта у процесі кристалізації полімеру, нанонаповнювачі виштовхуються в аморфні області. Зі збільшенням ступеня кристалічності полімерної матриці, збільшується частка кристалічних областей, що приводить до збільшення концентрації нанонаповнювача в аморфних областях і до формування перколяційного кластера при нижчому вмісті ВНТ [18]. В результаті цього системи на основі висококристалічного ПЕГ-10000 мають нижчий поріг перколяції, ніж системи на основі аморфного ПЕГ-400.

3.2. Вплив топології полімерної матриці

Важливим є питання впливу топології полімерної матриці на перколяційну поведінку нанонаповнених систем. Для його з'ясування були проведені дослідження провідності систем на основі поліетерів однакової молекулярної маси, але різної топологічної будови: поліетиленгліколю, який не має бічних відгалужень та поліпропіленгліколю, який має по одній бічній групі у кожній мономерній ланці. На рис. 2 наведені залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ та ППГ у $(\sigma/\sigma_0, p)$, що дозволяє виключити внесок власної електропровідності полімерних матриць.

З рис. 2 видно, що перколяційні криві для систем на основі ПЕГ та ППГ мають однаковий характер та однакові значення провідностей. Обидві системи проявляють перколяційну поведінку і характеризуються однаковим порогом перколяції. Аналогічні значення порогів перколяції для нанокompозитних систем на основі ПЕГ та ППГ, наповнених ВНТ були отримані у роботах [20, 21]. Відхилення експериментальних результатів для систем ПЕГ-ВНТ та ППГ-ВНТ, зображені на рис. 2, знаходяться у межах похибки. Отже, аналізуючи дані рис. 2, можна зробити висновок, що топологія полімерної матриці практично не впливає на перколяційну поведінку і на перколяційну характеристики нанонаповнених систем на основі поліетерів.

3.3. Вплив температури

Для встановлення впливу температури на перколяційну поведінку систем нанонаповнених систем, були отримані залежності електропровідності від вмісту нанотрубок при різних значеннях температур. Результати вимірювань наведено на рис. 3.

З рис. 3 видно, що зі збільшенням температури, перколяційні криві не змінюють свій загальний вигляд. Проте простежується значний вплив температури на величину електропровідності. Так, при вмісті наповнювача 0,1%, зі збільшенням температури електропровідність зростає більш ніж на порядок, що пов'язано з переходом полімерної матриці з кристалічного стану в аморфний розплав, що приводить до значного підвищення рухливості полімерних макромолекул [22].

З рис. 3 видно, що положення порогів перколяції ненабагато збільшується з підвищенням температури. Цей ефект пояснюється тим, що зі зростанням температури, рухливість полімерних макромолекул зростає, при цьому починають рухатися нанотрубки, які через сильні ван-дер-ваальсівські сили притягання, агрегують між собою. Отже, зі зростанням температури, рівень агрегації ВНТ збільшується, що приводить до більш високих значень порогів перколяції.

3.4. Вплив режимів змішування

Результати досліджень електропровідності для систем ПЕГ400-ВНТ, отриманих за допомогою ультразвукової диспергації та механічного змішування, наведені на рис. 4.

Як видно з рис. 4, варіювання часу та способу диспергації ВНТ в олігомері призводить як до зміни електропровідності системи до порога перколяції, що може бути пов'язано з різною морфологією агрегатів, які формуються, так і до зміни порогів перколяції. Найменші значення порога перколяції спостерігаються при УЗ диспергуванні протягом 0,5 хв. Збільшення часу диспергування призводить до поступового зміщення порога перколяції у бік більших концентрацій ВНТ. При цьому за УЗ диспергування більше 5 хв. поріг перколяції практично не змінюється. При механічному змішуванні поріг перколяції був найбільшим і становив 0,52%.

Таким чином, зміна перколяційної поведінки (порога перколяції) та електропровідності (область до порога перколяції) у системі ПЕГ 400-ВНТ в залежності від режиму змішування зв'язана з особливостями структурування нанопоповнювача в матриці. При диспергуванні УЗ протягом 0,5 хв. "розпушується" певна кількість ВНТ, які і формують перколяційний кластер. При цьому руйнування нанотрубок не відбувається, а досить

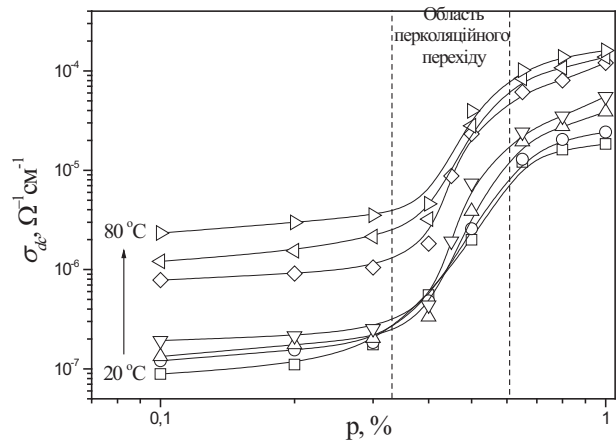


Рис. 3. Залежності електропровідності від вмісту ВНТ для системи ПЕГ-10000/ВНТ для різних температур. $T = 20 - 80$ °С

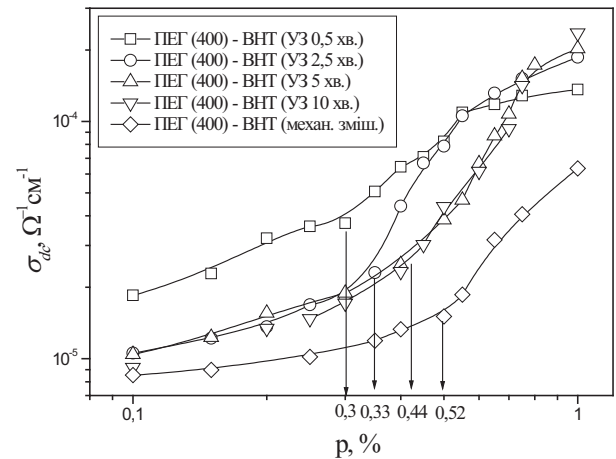


Рис. 4. Залежності електропровідності від вмісту ВНТ для системи ПЕГ-400/ВНТ: 1 – УЗ 0,5 хв., 2 – УЗ 2,5 хв., 3 – УЗ 5 хв., 4 – УЗ 10 хв., 5 – механічне змішування

велика кількість наповнювача перебуває в агрегованому стані та у вигляді окремих нанотрубок, що і пояснює найбільш високий рівень провідності в області до порога перколяції. Збільшення часу диспергації призводить до зсуву порога перколяції у бік більших концентрацій. Це пов'язано як з руйнуванням агрегатів (а отже зменшення аспектного відношення), так і руйнуванням окремих нанотрубок. При цьому відбувається реакрація окремих ВНТ, що зменшує рівень електропровідності у системі в області до порога перколяції. При механічному змішуванні, наповнювач переважно пере-

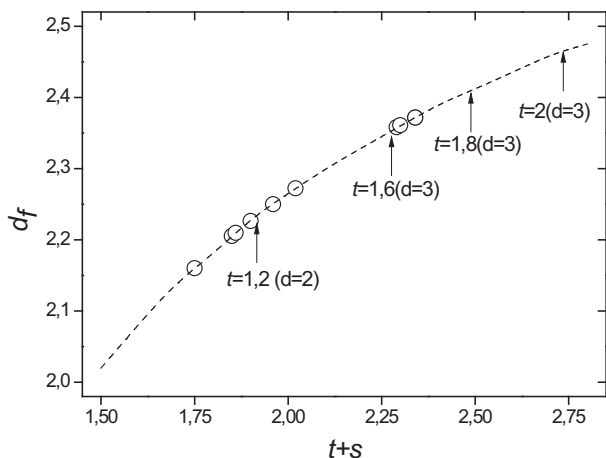


Рис. 5. Залежність фрактальної розмірності від критичних індексів провідності для систем ПЕГ-400/ВНТ, ППГ-400/ВНТ, ПЕГ-10000/ВНТ. Стрілками показані значення d_f для різних моделей теорії критичної перколяції

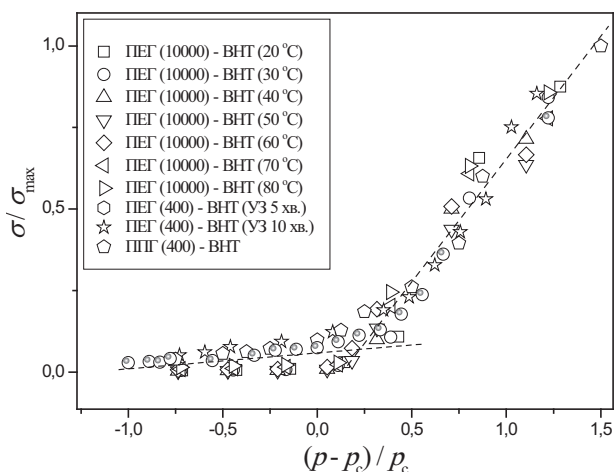


Рис. 6. Масштабна залежність провідності від концентрації для систем олігогліколь/нанотрубки

буває у вигляді великих агрегатів тому кількість контактів між нанотрубками є невеликою, що призводить до збільшення порога перколяції [23].

4. Аналіз результатів

Для кількісного аналізу одержаних результатів знайдемо зв'язок між параметрами, які характеризують провідність системи (критичними індексами t і s) та їх мікроструктуру (фрактальною розмірністю “провідного” кластера d_f).

В [24] показано, що поблизу точки перколяційного переходу справедливе співвідношення між фрактальною розмірністю та критичними індексами параметра порядку $P \sim (p - p_c)^\beta$ та радіуса кореляції $\xi \sim (p - p_c)^{-\nu}$:

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu}, \tag{3}$$

де d – евклідова вимірність простору. Використовуючи скейлінговий підхід, а також зв'язок між критичними індексами рівняння (3) та (1), (2):

$$t = \theta\nu + \beta, \tag{4}$$

$$s = 2\nu - \beta, \tag{5}$$

де θ – критичний індекс, отримуємо вираз, який виражає фрактальну розмірність системи через критичні індекси t та s :

$$D_f = d - \frac{\beta(2 + \theta)}{t + s}. \tag{6}$$

Використовуючи теоретичні значення для індексів $\beta = 0,42$, $\theta = 1,5$ [25, 26], із (6) були розраховані значення фрактальної розмірності провідного кластера для досліджуваних систем. Результати розрахунків наведено на рис. 5. З рис. 5 видно, що верхня частина експериментальних результатів узгоджується з розрахунками фрактальної розмірності в рамках тривимірної моделі критичної перколяції з “мертвими кінцями” ($t \sim 1,6$, $d = 3$) [27]. Нижня частина експериментальних результатів близька до розрахунків, які дає двовимірний модель критичної перколяції ($t = 1,2$, $d = 2$).

На рис. 6 наведено концентраційну залежність електропровідності для всіх досліджених систем (дані з рис. 1, 2, 3 та 4) у приведених координатах (σ/σ_{max} , $(p - p_c)/p_c$), де σ_{max} – максимальна провідність композита.

Як видно з рис. 6, використання такого масштабування дозволяє адекватно описати всі експериментальні результати для електропровідності незалежно від матриці, умов приготування та температурних режимів.

Таким чином, результати експериментальних досліджень електропровідності в системах типу олігогліколь/нанотрубки показали, що критичні параметри для таких систем можуть змінюватись залежно від різних факторів, таких як: тип матриці, температура, режими змішування, тощо.

Оскільки процес формування перколяційного кластера в таких системах не є статистичним, то критичні індекси електропровідності можуть відрізнятися від теоретичних. Використання масштабної функції для електропровідності нівелює вплив мікроструктурних факторів і дозволяє описати поведінку подібних систем поблизу порога перколяції за допомогою універсальної залежності.

1. I. Alateyah, H.N. Dhakal, and Z.Y. Zhang, *Adv. in Polym. Technol.* **32**(4), 21368 (2013).
2. D.R. Paul and L.M. Robeson, *Polymer* **49**, 3187 (2008).
3. J. Liu, Y. Gao, D. Cao, L. Zhang, and Z. Guo, *Langmuir* **27**(12), 7926 (2011).
4. O.A. Kuzuma, M.V. Korobov, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, S.V. Snegir, V.I. Petrenko, V.L. Aksenov, and L.A. Bulavin, *Chem. Phys. Lett.* **493**, 103 (2010).
5. Y. Prilutski, S. Durov, L. Bulavin, V. Pogorelov, Y. Astashkin, V. Yashchuk, T. Ogul'chansky, E. Buzaneva, and G. Andrievsky, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **324**, 65 (1998).
6. O.A. Kuzuma, M.V. Korobov, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, V.I. Petrenko, V.L. Aksenov, and L.A. Bulavin, *Fulleren. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **18**, 458 (2010).
7. V.I. Petrenko, V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, L. Rosta, L. Vekas, V.M. Garamus, and R. Willumeit, *Phys. Solid State* **52**(5), 974 (2010).
8. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, and L. Rosta, *Colloid. Surf. A* **369**, 160 (2010).
9. E.A. Lysenkov, V.V. Klepko, V.M. Golovanets, and V.L. Demchenko, *Ukr. J. Phys.* **59**, 906 (2014).
10. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to percolation theory* (Taylor and Francis, London, 1994).
11. W. Bauhofer and J.Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1486 (2009).
12. M.T. Connor, S. Roy, T.A. Ezquerra, and F.J. Balta Calleja, *Phys. Rev. B* **57**(4), 2286 (1998).
13. A. Allaoui, S.V. Hoa, and M.D. Pugh, *Compos. Sci. Technol.* **68**, 410 (2008).
14. E.A. Lysenkov and V.V. Klepko, *J. Nano Electron. Phys.* **5**(3), 03052 (2013).
15. P.G. De Gennes, *J. Phys. Lett. (Paris)* **37**, L-1 (1976).
16. А.В. Мележик, Ю.И. Семенов, В.В. Янченко, *Журнал прикладной химии* **78**(6), 938 (2005).
17. A. Kyritsis, P. Pissis and J. Grammatikakis, *J. Polym. Sci. B* **33**, 1737 (1995).
18. E.A. Лисенков, В.В. Клепко, Ю.В. Яковлев, *Наноструктурне матеріалознавство* **3-4**, 46 (2013).
19. Y.-J. Li, M. Xu and J.-Q. Feng, *J. Appl. Polym. Sci.* **106**, 3359 (2007).
20. E.A. Lysenkov, Y.V. Yakovlev and V.V. Klepko, *Ukr. Phys. J.* **58**(4), 378 (2013).
21. E.A. Lysenkov, N.I. Lebovka, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, and N.S. Pivovarova, *Compos. Sci. Technol.* **72**, 1191 (2012).

22. E.A. Лисенков, В.В. Клепко, Ю.В. Яковлев, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **12**, 495 (2014).
23. Ю.В. Яковлев, В.В. Клепко, Е.А. Лисенков, *Полімерний журнал* **36**(1), 53 (2014).
24. J.P. Clerc, G. Giraud, J.M. Laugier, and J.M. Luck, *Adv. Phys.* **39**(3), 191 (1990).
25. M.F. Sykes, D.S. Gaunt, and J.W. Essam, *J. Phys. A* **9**(5) L43 (1976).
26. Y. Gefen, A. Aharony, and S. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* **50**(1) 77 (1983).
27. A.L. Efros and B.I. Shklovskii, *Phys. Status Solidi B* **76**(2), 475 (1976).

Одержано 12.07.15

В.В. Клепко, Е.А. Лысенков

ОСОБЕННОСТИ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОГЛИКОЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Резюме

Представлены результаты исследований электропроводности в системах типа олигоглицоль/нанотрубки в области перколяционного перехода. Показано, что электропроводность может быть описана в рамках теории критической перколяции. Установлено, что критические параметры перколяционного перехода могут варьироваться в зависимости от различных факторов и отличаются от предсказаний статистической теории перколяции. Найдена связь между критическими индексами проводимости и фрактальной размерностью ведущего кластера. Показано, что использование масштабной функции позволяет описать концентрационные зависимости проводимости с помощью единой универсальной зависимости.

V.V. Klepko, E.A. Lysenkov

FEATURES OF PERCOLATION TRANSITION IN SYSTEMS ON THE BASIS OF OLIGOGLYCOLS AND CARBON NANOTUBES

Summary

The results of researches on the electric conductivity in the percolation transition region of the oligoglycol/nanotubes systems are reported. It is shown that the conductivity can be described in the framework of the critical percolation theory. The critical parameters of percolation transition are found to change, by depending on various factors, and to differ from the predictions of the statistical percolation theory. A relationship between the critical conductivity indices and the fractal dimensionality of a conducting cluster is found. It is demonstrated that the application of a scaling function allows the concentration dependences of conductivity to be described with the help of a unique universal function.