

---

## МІКРОСТРУКТУРА, РЕОЛОГІЧНІ ТА КОНДУКТОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СУСПЕНЗІЙ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У ГЛІЦЕРИНІ

Л.А. БУЛАВІН,<sup>1</sup> М.І. ЛЕБОВКА,<sup>2</sup> Ю.А. КИСЛИЙ,<sup>1</sup> С.В. ХРАПАТИЙ,<sup>1</sup>  
А.І. ГОНЧАРУК,<sup>2</sup> І.А. МЕЛЬНИК,<sup>1</sup> В.І. КОВАЛЬЧУК<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет  
(Просп. Академіка Глушкова, 2/1, Київ 03127)

<sup>2</sup>Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України  
(Бул. Академіка Вернадського, 42, Київ 03142; e-mail: lebovka@gmail.com)

УДК 532.582.7; 544.023.523  
© 2011

Методами оптичної мікроскопії, проведено дослідження електропровідності і реологічних властивостей (метод конус-плита) суспензій гліцерину, наповненого багатошаровими вуглецевими нанотрубками MWCNT. Дослідження проведено в інтервалі температур 283–333 К і при ступенях наповнення  $C = 0$ –1% мас. Показано, що MWCNT у гліцерині проявляють високу схильність до агрегації і в системі зберігаються “первинні” агрегати MWCNT навіть при інтенсивній ультразвуковій гомогенізації. При збільшенні концентрації MWCNT спостерігалися типові перколяційні процеси, які супроводжувалися підвищенням електропровідності і в'язкості. Перколяційна концентрація ідентифікована при  $C = C_p \approx 0,1\%$  мас., а скейлінгова поведінка поблизу точки перколяції характеризується показником провідності  $t = 2,7 \pm 0,3$ , який дещо перевищує значення, характерне для задачі випадкової перколяції. Введення MWCNT у гліцерин приводило до прояву тіксотропної поведінки суспензій, яка відображала процеси руйнування агрегатів MWCNT при зсувові. При високих концентраціях MWCNT,  $C = 1\%$  мас., спостерігалася аномальна реологічна поведінка, яка відображала наявність руйнування сітки водневих зв'язків у гліцерині внаслідок присутності MWCNT. Проведено оцінку залежності енергій активації електропровідності і в'язкої течії від концентрації MWCNT.

### 1. Вступ

Вуглецеві нанотрубки (НТ) мають низку цікавих механічних, електричних, теплових та інших фізичних властивостей і їх потенціалні застосування стали фокусом великої кількості експериментальних і теоретичних досліджень, а також індустріальних

дослідницьких програм в областях мікроелектроніки, сенсорики, матеріалознавства, біотехнології і медицини [1]. Важливі “біологічні” застосування НТ вимагають не тільки біосумісності, але й створення стабільних і добре диспергованих суспензій НТ у воді або інших біологічно-сумісних рідинних системах [2]. Однак, у рідинних системах НТ проявляють надзвичайно велику схильність до агрегації, що зумовлена далекодійними і досить сильними силами Ван-дер-Ваальса, а також інтенсивним броунівським рухом [3]. До теперішнього часу виконано низку досліджень поведінки суспензій НТ і встановлено зв'язок між параметрами розчинності, дисперсійною здатністю та розмірами нанотрубок у різноманітних рідинних системах, також і у воді [4], толуолі і хлороформі [5], рідких кристалах [6–19], поліетиленоксиді [20] та інших розчинниках [21].

Досить цікавим рідинним середовищем для майбутніх біотехнологічних і медичних застосувань НТ може бути гліцерин. Він не є біологічно токсичним і може бути використаним у ролі рідинного носія в біологічно привабливих композиціях на основі НТ. Відзначимо, що гліцерин широко використовується в харчовій промисловості (наприклад, як агент, що стримує кристалізацію), біології і медицині (є інгредієнтом тинктур, еліксирів, анестетиків, а також середовищем для бактеріологічних культур), косметичі (креми, лосьйони і зубна паста) та інше [22].

Гліцерин також широко використовується у ролі розчинника при екстракції високоякісних протеїнів з клітин в біосуспензіях. При цьому відбувається формування стабільних асоціатів між звільненими протеїнами та гліцерином, що зумовлено присутністю гідроксильних груп у молекулі гліцерину [23]. Відзначимо, що введення НТ в біосуспензії може також приводити до значного підвищення ефективності електропораційного руйнування поблизу біо-нано-міжфазних границь [24–26]. Новітні електропораційні технології є досить перспективними для підвищення ступеня екстракції корисних компонентів з клітин [27, 28]. Явище посиленої електропорації було пояснено значним збільшенням напруженості електричного поля поблизу поверхні НТ (в 10–100 разів) внаслідок так званого “lightening rod effect” [24]. Оцінки показують, що підсилена електропорація, стимульована НТ, вже по полях близько 50 В/см може приводити до ефективності, що перевищує 80% [26]. Прикладення електричного поля до біосуспензії *Escherichia coli*, допованої НТ, викликало значне концентрування біоклітин на поверхні НТ, що пояснювалося явищем діелектрофорезу [29]. Підсилена електропорація, зумовлена присутністю НТ, дозволяє змінити стратегію електропораційної обробки [30]. Такий підхід має великий потенціал для створення систем локалізованої доставки лікарських препаратів і може бути практично реалізований шляхом стимуляції транспорту лікарських молекул по поверхні НТ всередину електропорованих клітин [31]. Таким чином, рідинні системи на основі гліцерину і НТ являють собою перспективні середовища для майбутніх біофізичних застосувань в електропораційних технологіях. Відзначимо також, що водні розчини гліцерину успішно застосовуються для сепарації НТ різного типу за допомогою центрифугування [32]. Однак детальних досліджень структури рідинних систем на основі гліцерину і НТ нині практично не проводилося.

Метою даної роботи було проведення мікроструктурних досліджень та вивчення електрофізичних і реологічних властивостей суспензій на основі багаточарових вуглецевих нанотрубок і гліцерину.

## 2. Матеріали і методи

У ролі рідинної системи брали гліцерин  $C_3H_8O_3$  (ГОСТ 6259–75, ООО “Новохім”, м. Харків, Україна), що мав молекулярну вагу 92,09, точку плавлення 291,3 К, і густину ( $293\text{ K}$ ) = 1,261 г/см<sup>3</sup>. Перед

використанням з гліцерину видалялися домішки води шляхом витримання під вакуумом при температурі 363 К протягом 10 годин.

Багаточарові вуглецеві нанотрубки (MWCNT), які використовувалися в даних експериментах, було одержано методом хімічного осадження графіту в газовій фазі з каталізатором FeAlMo<sub>0,07</sub> [33]. Для відокремлення MWCNT від каталізатора та мінеральних добавок, отриманий продукт обробляли розчином лугу (NaOH) для розчинення аеросилу і соляною кислотою (HCl) для розчинення оксидів металів. Після цього зразки фільтрували для видалення надлишків кислоти і неодноразово промивали дистильованою водою до значення рН = 5,5. Остаточна масова концентрація мінеральних домішок не перевищувала декількох процентів.

Для дослідження було виготовлено суспензію MWCNT в гліцерині з концентрацією 1% мас. Отриману суспензію змішували і гомогенізували за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т на частоті 22 кГц протягом 5–10 хв, з подальшим швидким (5–10 с) охолодженням до температури кристалізації. Відзначимо, що ультразвукова обробка є прийнятним методом для гомогенізації суспензій MWCNT [34]. Суспензії з меншими концентраціями MWCNT отримували шляхом послідовного розбавлення 1% суспензії та ультразвукової обробки протягом 5 хв.

Оптичні мікроскопічні зображення було отримано при використанні мікроскопа ОI-3 UHL 4.2 (LOMO, Russia) для зразків товщиною 50 мкм. Для кожного зразка було виконано вимірювання залежності електричного опору і в'язкості від температури в інтервалі 293–350 К. Швидкість зміни температури в циклах нагрівання-охолодження становила близько 2 К/хв. Електропровідність вимірювали за допомогою приладу LCR-819 (GW Instek) в термостатованій комірці товщиною  $\approx 0,5$  мм. З метою запобігання міграції частинок суспензії в електричному полі та зменшення впливу ємнісної складової зразка на результати вимірювань, вимірювання виконували при змінній при напрузі 0,25 В і частоті 1 кГц. Реологічні дослідження проводили з використанням реотесту RV 2 (Rheotest Messgerate Medingem, Germany) за допомогою методу конус-плита. Швидкість зсуву  $\dot{\gamma}$  змінювали в інтервалі 5,56–4860 с<sup>-1</sup>, та проводили вимірювання напруги зсуву  $\tau$ . Зсувну в'язкість  $\eta$  розраховували як відношення  $\tau/\dot{\gamma}$ . Кожне вимірювання виконували щонайменше три рази для розрахунку середнього значення і похибки вимірювань.

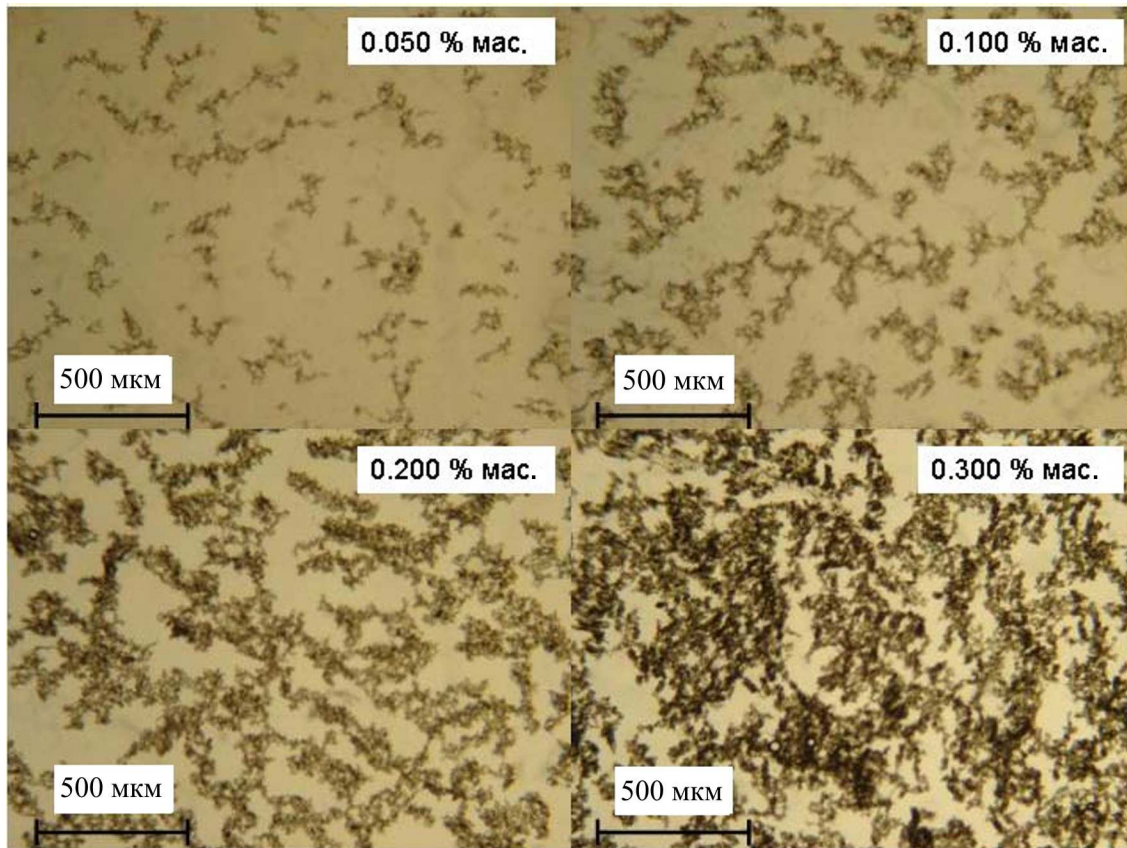


Рис. 1. Мікрофотографії суспензій MWCNT в гліцерині при різних концентраціях  $C$  (% мас.)

### 3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено мікрофотографії суспензій при різних концентраціях MWCNT у гліцерині. Як видно, незважаючи на інтенсивну ультразвукову гомогенізацію, вже при малих концентраціях MWCNT у системі виникають агрегати, що мають досить великий розмір, а саме 100 мкм і вище. Висока ефективність агрегації MWCNT у гліцерині може бути зумовлена сильними ван-дер-ваальсівськими взаємодіями та броунівським рухом.

Для наночастинок циліндричної форми напівчас агрегації  $\theta$  (тобто час, за який концентрація первинних частинок зменшується вдвоє) можна оцінити за допомогою співвідношення [19]:

$$\theta \approx 3\pi d^3 \eta / (8kTC)(r / \ln r), \quad (1)$$

де  $d$  – діаметр MWCNT,  $\eta$  – в'язкість гліцерину,  $kT$  – теплова енергія,  $C$  – масова концентрація MWCNT в суспензії,  $r = l/d$  ( $r \gg 1$ ) – аспектне відношення,  $l$  – довжина MWCNT.

Беручи до уваги  $\eta \approx 0,5$  Па·с (гліцерин),  $d = 2$  нм,  $r = 500$ ,  $T = 303$  К,  $C = 0,05\%$  мас., отримаємо  $\theta \approx 4500$  с. Таким чином, у такому в'язкому середовищі як гліцерин, дифузійна агрегація вимагає досить великого часу ( $\approx 1,5$  години). За цей час у мікроскопічних дослідженнях при  $T = 303$  К візуально не спостерігалось жодних змін у структурі агрегатів. Тому можна зробити висновок, що в даному випадку спостерігаються “первинні” агрегати, які виникають в результаті невисокої дисперсійної здатності наночастинок MWNT у гліцерині, яка не може бути поліпшена при ультразвуковій диспергації. При підвищенні концентрації ці “первинні” агрегати починають поєднуватися, при цьому утворюють більші агрегати і в інтервалі деяких концентрацій  $C = 0,1$ – $0,2\%$  виникає перколяційний кластер, що проникає через весь простір (рис. 1).

Певна реструктуризація цих “первинних” агрегатів спостерігалася тільки протягом значного часу витримки, при короткотривалій витримці при більш високій температурі (рис. 2). При підвищенні температури в'язкість гліцерину зменшується, що спри-

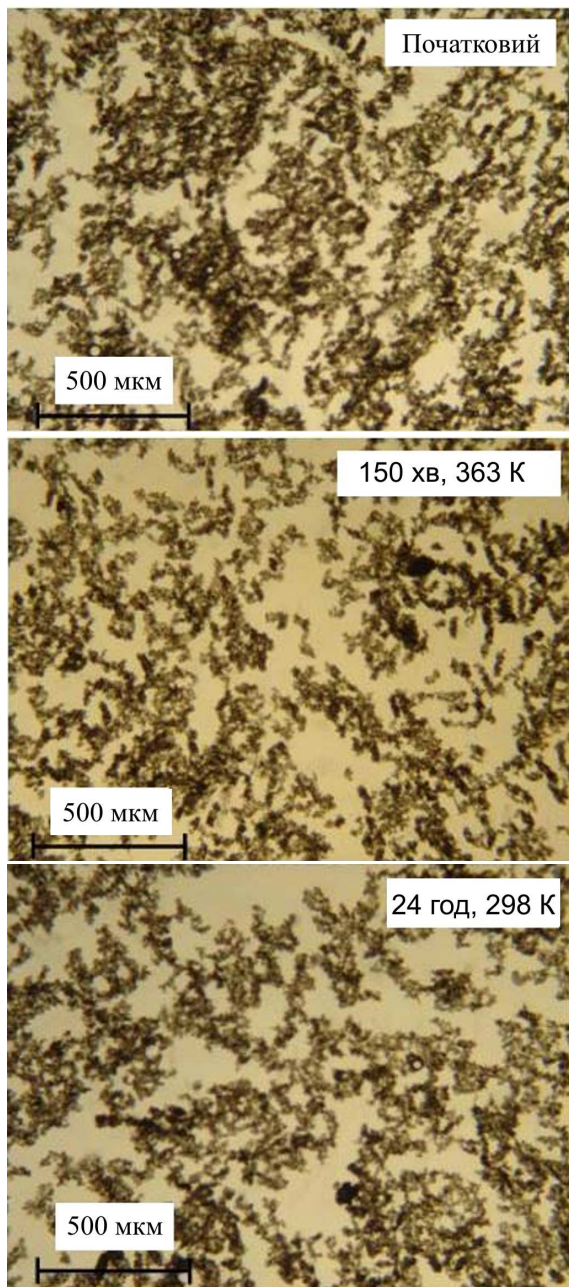


Рис. 2. Зміна мікроструктури суспензій MWCNT в гліцерині при реструктуризації,  $C = 0,3\%$  мас.

чиняє підвищення інтенсивності броунівського руху і зменшення величини  $\theta$ . У результаті реструктуризації агрегати, що утворені MWCNT, стають більш компактними і візуально спостерігається збільшення площі простору, що вільний від присутності нанотрубок.

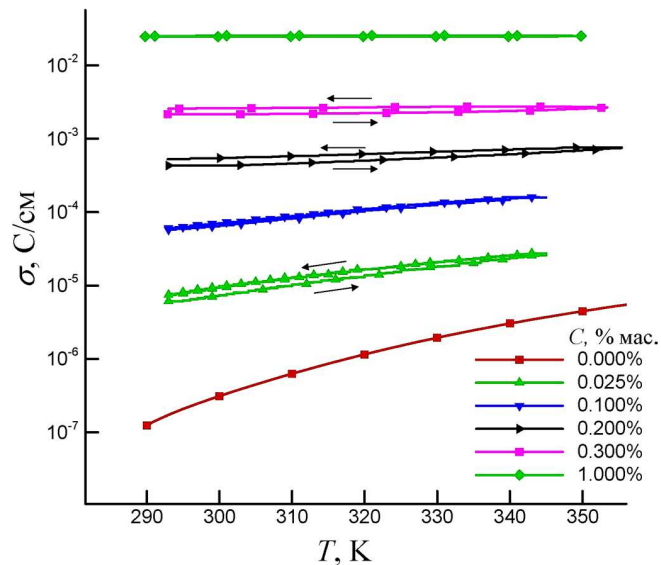


Рис. 3. Залежності питомої електропровідності  $\sigma$  від температури  $T$  для суспензій MWCNT в гліцерині при різних концентраціях  $C$ , % мас. Стрілки показують напрямки зміни температури

Таку перколяційну поведінку та наявність певної реструктуризації було підтверджено залежностями питомої електропровідності від температури (рис. 3). При збільшенні температури електропровідність чистого гліцерину і суспензій на його основі з добавками MWCNT істотно зростала, що відображало підвищення йонного механізму провідності в даних системах.

Крім того, спостерігалось деяке підвищення електропровідності в циклі нагрів-охолодження під час проведення вимірювань. Така гістерезисна поведінка  $\sigma(T)$  є характерною також для інших рідинних систем, наповнених MWCNT [10, 15], і вона може бути пояснена наявністю процесів реструктуризації в кластерах MWCNT, при яких змінюється щільність мікроструктури суспензії та утворюються кращі електричні контакти між окремими нанотрубками. Слід відзначити, що помітний гістерезис спостерігався тільки при досить невеликих концентраціях MWCNT ( $C < 0,3\%$  мас.), а при високих концентраціях MWCNT ( $C \approx 1,0\%$  мас.) цей гістерезис помітно пригнічувався. Таку поведінку можна пояснити тим, що при високих концентраціях формується досить міцна і багатозв'язна сітка MWCNT і процеси реструктуризації уповільнюються.

Вплив концентрації  $C$  на реологічні властивості суспензій продемонстровано на рис. 4. Відомо, що чистий гліцерин є ньютонівською рідиною, для якої величина напруження зсуву  $\tau$  зростає пропорційно

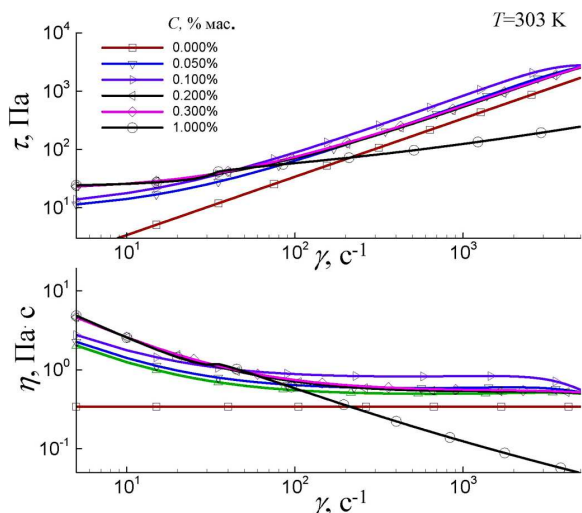


Рис. 4. Залежності напруження зсуву  $\tau$  і в'язкості  $\eta = \tau/\gamma$  від швидкості зсуву  $\gamma$  для суспензій MWCNT у гліцерині при різних концентраціях  $C$  і температурі  $T = 303$  K

швидкості зсуву  $\gamma$ , і в'язкість  $\eta = \tau/\gamma$  не залежить від  $\gamma$  [35]. Однак, ньютонівський характер течії порушувався для композитів вже при досить малих значеннях  $C$ . Спостерігалось суттєве зменшення в'язкості  $\eta$  при збільшенні  $\gamma$ , і така тиксотропна поведінка, очевидно, відображала процеси руйнування агрегатів MWCNT при зсувові. Звертає на себе увагу аномальна тиксотропна поведінка, що спостерігалась при високих концентраціях MWCNT,  $C = 1\%$  мас. при високих швидкостях зсуву  $\gamma > 100$   $\text{s}^{-1}$ . Для цих умов спостережувана в'язкість суспензій була суттєво нижчою за в'язкість чистого гліцерину (рис. 4). Даний факт можна пояснити існуванням специфічних утворень у структурі суспензій MWCNT у гліцерині, які при високих концентраціях  $C$  приводять до руйнування сітки водневих зв'язків у гліцерині і тим самим сприяють полегшенню течії суспензії. Відомо, що в'язкість гліцерину ( $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ), молекула якого включає три гідроксильні групи, визначається переважно водневими зв'язками і їх руйнування може приводити до суттєвого зменшення в'язкості [36–38].

На рис. 5 відображено залежності в'язкості  $\eta = \tau/\gamma$  від швидкості зсуву  $\gamma$  для суспензій MWCNT у гліцерині при різних концентраціях  $C$  і температурах  $T$ . Спостерігалось, що температурний вплив на поведінку в'язкості є досить суттєвим при малих концентраціях MWCNT ( $C < 1,0\%$  мас.), однак він практично зникає при  $C = 1,0\%$  мас.

Характерні залежності в'язкості  $\eta$  і питомої електропровідності  $\sigma$  від концентрації MWCNT  $C$  у глі-

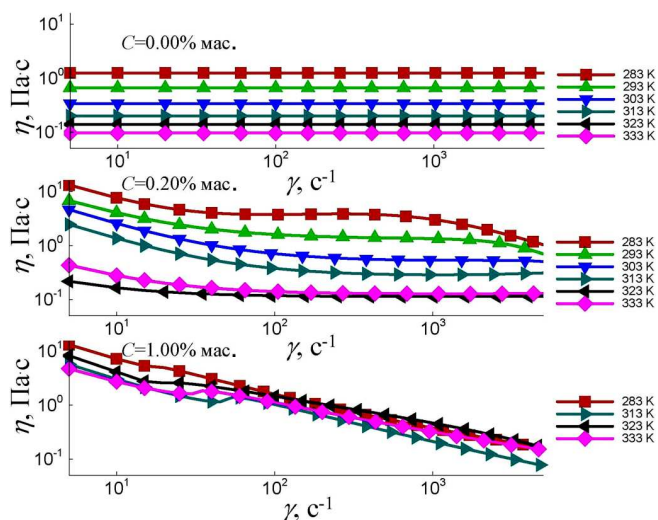


Рис. 5. Залежності в'язкості  $\eta = \tau/\gamma$  від швидкості зсуву  $\gamma$  для суспензій MWCNT у гліцерині при концентраціях  $C = 0\%$  мас (чистий гліцерин),  $C = 0,2\%$  мас.,  $C = 1,0\%$  мас. і різних температурах

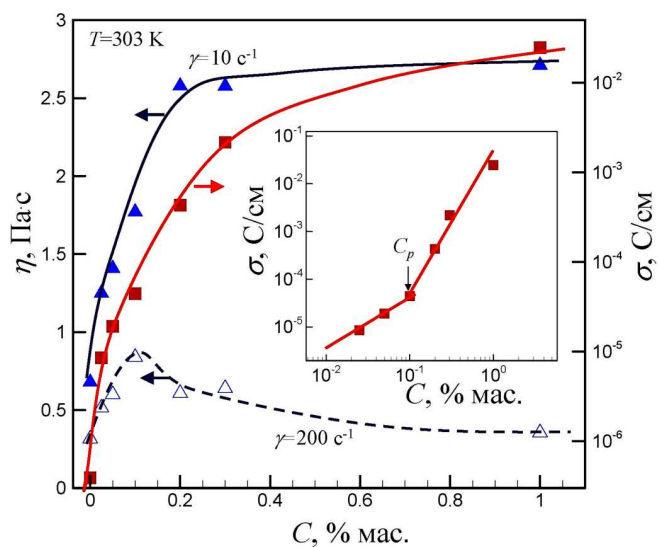


Рис. 6. Залежності в'язкості  $\eta$  (при різних швидкостях зсуву  $\gamma$ ) і питомої електропровідності  $\sigma$  від концентрації MWCNT  $C$  у гліцерині при температурі  $T = 303$  K. На вставці показано залежність  $\sigma$  від  $C$  в подвійному логарифмічному масштабі

церині показано на рис. 6. На вставці показано залежність  $\sigma$  від  $C$  в подвійному логарифмічному масштабі. Поведінка електропровідності відображає наявність перколяційного переходу від малопрвідного до високопрвідного стану при  $C = C_p \approx 0,1\%$  мас. Саме при цій концентрації в системі формується зв'язний кластер (рис. 1). Поведінка електропровідності вище точки перколяції описується класичним скей-

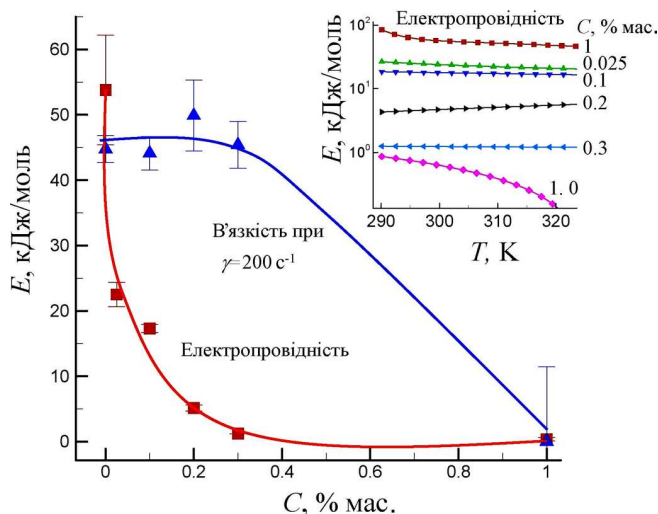


Рис. 7. Залежності енергій активації  $E$ , обчислені за температурними залежностями в'язкості  $\eta$  (при  $\gamma = 200 \text{ c}^{-1}$ ) і електропровідності  $\sigma$  від концентрації MWCNT  $C$  у гліцерині. На вставці показано температурні залежності ефективної енергії активації  $E_e$  для електропровідності ( $E_e = d \ln \sigma / d(1/RT)$ ) при різних  $C$

лінгвовим законом [39]:

$$\sigma \propto (C - C_p)^t \quad (2)$$

з показником  $t = 2,7 \pm 0,3$ , який дещо перевищує значення  $t \approx 2,0$ , характерне для випадкової перколяції.

Можливо, ця відмінність від випадкової перколяції пов'язана з тим, що в даних системах утворення перколяційного кластера виникає шляхом об'єднання "первинних" зі складною, можливо, фрактальною структурою. Відзначимо, що поблизу точки електричної перколяції при збільшенні концентрації  $C$  спостерігається суттєве збільшення (приблизно в 5 разів) в'язкості  $\eta$ , вимірної при невеликих швидкостях зсуву (при  $\gamma = 10 \text{ c}^{-1}$  на рис. 6). Однак при високих швидкостях зсуву (при  $\gamma = 200 \text{ c}^{-1}$  на рис. 6) в'язкість  $\eta$  в околі перколяційної точки  $C \approx C_p$  проходить через максимум. Можна припустити, що при високих швидкостях зсуву  $\gamma$  і при високих концентраціях MWCNT  $C$  відбувається найбільш ефективне руйнування сітки водневих зв'язків у гліцерині, що і спричиняє даний аномальний ефект.

Температурна залежність в'язкості чистого гліцерину  $\eta$  характеризується добре вираженою ареніусівською поведінкою з енергією активації  $E = 47,0 \pm 0,3$  кДж/моль. Температурна залежність електропровідності гліцерину  $\sigma$  не була ареніусівською, і в даному випадку величину енергії активації  $E$  обчислювали

шляхом усереднення ефективної енергії активації:

$$E_e = d \ln \sigma / d(1/RT) \quad (3)$$

по температурному інтервалу  $T = 283\text{--}333 \text{ K}$ , тут  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$  – універсальна газова стала.

Відзначимо, що неареніусівська поведінка електропровідності є типовою для склоутворюючих рідинних систем і в цих випадках для апроксимації температурної залежності, зазвичай, застосовується більш складне рівняння Вогеля–Таммана–Фулчера (див., наприклад, [40]).

Залежності обчислених таким чином енергій активації від концентрації MWCNT  $C$  наведено на рис. 7. На вставці до цього рисунка подано також температурні залежності величини  $E_e$ . Слід відзначити, що енергія активації іонної провідності зменшувалась при збільшенні ступеня наповнення  $C$  і досягала дуже малих значень вище точки перколяції при формуванні багатозв'язної сітки MWCNT, де механізм іонної провідності втрачав свою домінуючу вагу. Така поведінка є досить типовою для нанокмозитів, наповнених вуглецевими нанотрубками [5, 10, 14]. З іншого боку, енергія активації в'язкої течії при невисоких  $C < 0,3\%$  ваг. практично не залежала від  $C$  і її помітне зменшення спостерігалось тільки при більш високих концентраціях MWCNT. Таким чином, істотне зменшення енергії активації спостерігалось тільки при формуванні багатозв'язної сітки MWCNT у гліцерині, що можна пояснити істотним руйнуванням водневих зв'язків у гліцерині внаслідок присутності нанотрубок.

#### 4. Висновки

MWCNT у гліцерині проявляють високу схильність до агрегації, яка зумовлена сильними ван-дер-ваальсовими взаємодіями та броунівським рухом. Навіть при інтенсивній ультразвуковій гомогенізації в системі зберігаються "первинні" агрегати, які при збільшенні концентрації MWCNT поєднуються, і при  $C = C_p \approx 0,1\%$  мас. утворюється перколяційна сітка. Введення MWCNT у гліцерин приводило до різкого збільшення електропровідності та прояву тіксотропної поведінки суспензій, яка відображала процеси руйнування агрегатів MWCNT при зсувові. При високих концентраціях MWCNT,  $C = 1\%$  мас. і при високих швидкостях зсуву  $\gamma > 100 \text{ c}^{-1}$  спостерігалася аномальна реологічна поведінка. За цих умов спостережувана в'язкість суспензій була суттєво нижчою за в'язкість чистого гліцерину, що свідчить про наявність руйнування сітки водневих зв'язків у гліцерині

внаслідок присутності MWCNT. Даний висновок знаходимо відповідно до спостережуваних впливу температури на в'язкість суспензій. Поведінка електропровідності вище точки перколяції описується класичним скейлінговим законом з показником провідності  $t = 2,7 \pm 0,3$ , що дещо перевищує значення  $t$ , характерне для випадкової перколяції.

Дану роботу виконано при частковій фінансовій підтримці цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій", проект 65/10-Н.

- P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures. New Materials for the Twenty-First Century* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K.A.S. Fernando, L. Qu, W. Wang, L. Gu, B. Zhou, and Y-P. Sun, *J. Mater. Chem.* **14**, 527 (2004).
- M.J. Solomon and P.T. Spicer, *Soft Matter* **6**, 1391 (2010).
- M.O. Lisunova, N.I. Lebovka, O.V. Melezhyk, and Yu.P. Boiko, *J. Coll. Interface Sci.* **299**, 740 (2006).
- L. Liu, Y. Yang, and Y. Zhang, *Physica E* **24**, 343 (2004).
- L. Lysetskiy, V. Panikarskaya, O. Sidletskiy, N. Kasian, S. Kositsyn, P. Shtifanyuk, N. Lebovka, M. Lisunova, and O. Melezhyk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **478**, 127 (2007).
- L.N. Lisetski, S.S. Minenko, A.P. Fedoryako, and N.I. Lebovka, *Physica E* **41**, 431 (2009).
- L.N. Lisetski, S.S. Minenko, A.V. Zhukov, P.P. Shtifanyuk, and N.I. Lebovka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **510**, 43 (2009).
- L.N. Lisetski, S.S. Minenko, V.V. Ponevchinsky, M.S. Soskin, A.I. Goncharuk, and N.I. Lebovka, *Mater. Sci. Eng. Techn.* (to be published).
- N. Lebovka, T. Dadakova, L. Lysetskiy, O. Melezhyk, G. Puchkovska, T. Gavrilko, J. Baran, and M. Drozd, *J. Mol. Struct.* **877**, 135 (2008).
- N.I. Lebovka, A. Goncharuk, V.I. Melnyk, and G.A. Puchkovska, *Physica E* **41**, 1554 (2009).
- L. Dolgov, O. Yaroshchuk, and M. Lebovka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **496**, 212 (2008).
- L.A. Dolgov, N.I. Lebovka, and O.V. Yaroshchuk, *Colloid J.* **71**, 603 (2009).
- L. Dolgov, O. Kovalchuk, N. Lebovka, S. Tomylo, and O. Yaroshchuk, in *Carbon Nanotubes*, edited by J.M. Marulanda (In-Tech, Vukovar, Croatia, 2010), p. 451.
- A.I. Goncharuk, N.I. Lebovka, L.N. Lisetski, and S.S. Minenko, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 165411 (2009).
- V.V. Ponevchinsky, A.I. Goncharuk, V.I. Vasil'ev, N.I. Lebovka, and M. S. Soskin, *Proc. SPIE* **7388**, 738802 (2009).
- V.V. Ponevchinsky, A.I. Goncharuk, V.I. Vasil'ev, N.I. Lebovka, and M.S. Soskin, *Proc. SPIE* **7613**, 761306 (2010).
- V.V. Ponevchinsky, A.I. Goncharuk, V.I. Vasil'ev, N.I. Lebovka, and M.S. Soskin, *JETP Letters* **91**, 241 (2010).
- V.N. Ponevchinsky, A.I. Goncharuk, S.V. Naydenov, L.N. Lisetski, N.I. Lebovka, and M.S. Soskin, *Proc. SPIE* (to be published).
- N.I. Lebovka, E.A. Lysenkov, A.I. Goncharuk, Yu.P. Gomza, V.V. Klepko, and Yu.P. Boiko, *J. Compos. Mater.* (to be published).
- D. Bergin, Z. Sun, P. Streich, J. Hamilton, and J.N. Coleman, *J. Phys. Chem. C* **114**, 231 (2010).
- M. Pagliaro and M. Rossi, *Future of Glycerol* (Royal Society of Chemistry, London, 2010).
- G. Salahas, Y. Manetas, and N.A. Gavalas, *Photosynthesis Res.* **26**, 9 (1990).
- J.A. Rojas-Chapana, M.A. Correa-Duarte, Z. Ren, K. Kempa, and M. Giersig, *Nano Lett.* **4**, 985 (2004).
- V. Raffa, G. Ciofani, and A. Cuschieri, *Nanotechnology* **20**, 075104 (2009).
- V. Raffa, G. Ciofani, O. Vittorio, V. Pensabene, and A. Cuschieri, *Bioelectrochemistry* **79**, 136 (2010).
- Electrotechnologies for Extraction from Food Plants and Biomaterials*, edited by E. Vorobiev and N. Lebovka (Springer, New York, 2008).
- N. Lebovka and E. Vorobiev, in *Advanced Electroporation Techniques in Biology and Medicine*, edited by A. G. Pakhomov, D. Miklavcic, and M. S. Markov (CRC Press, New York, 2010), p. 463.
- J. Suehiro, N. Ikeda, A. Ohtsubo, and K. Imasaka, *Microfluidics and Nanofluidics* **5**, 741 (2008).
- D. Cai, D. Blai, F.J. Dufort, M.R. Gumina, Z. Huang, G. Hong, D. Wagner, D. Canahan, K. Kempa, Z.F. Ren, and T.C. Chiles, *Nanotechnology* **19**, 345102 (2008).
- J.D. Yantzi and J.T.W. Yeow, *Mechatronics and Automation, IEEE International Conference* **4**, 1872 (2005).
- H. Yu, Y. Qu, Z. Dong, W.J. Li, Y. Wang, W. Ren, and Z. Cui, in *Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nanotechnology IEEE-NANO 2007* (2007), p. 1212.
- A.V. Melezhyk, Yu.I. Sementsov, and V. V. Yanchenko, *Zh. Prikl. Khim.* **78**, 938 (2005).
- Q. Cheng, S. Debnath, E. Gregan, and H.J. Byrne, *J. Phys. Chem. C* **114**, 8821 (2010).

35. P.N. Shankar and M. Kumar, Proc. R. Soc. A **444**, 573 (1994).
36. S.V. Lishchuk and N.P. Malomuzh, Chem. Phys. Lett. **309**, 307 (1999).
37. I.V. Blazhnov, N.P. Malomuzh, and S.V. Lishchuk, J. Chem. Phys. **121**, 6435 (2004).
38. S. Magazu, F. Migliardo, N.P. Malomuzh, and I.V. Blazhnov, J. Phys. Chem. B **111**, 9563 (2007).
39. D. Stauffer and D. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor and Francis, London, 1994).
40. A.M. Elias and M.E. Elias, J. Chem. Eng. Data **37**, 451 (1992).

Одержано 16.12.10

МИКРОСТРУКТУРА,  
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ГЛИЦЕРИНЕ

Л.А. Булавин, Н.И. Лебовка, Ю.А. Кислый, С.В. Храпатый,  
А.И. Гончарук, И.А. Мельник, В.И. Ковальчук

## Резюме

Методами оптической микроскопии, исследования электропроводности и реологических свойств (метод конус-плита) проведены исследования суспензий глицерина, наполненного многослойными углеродными нанотрубками MWCNT. Исследования проведены в интервале температур 283–333 К при степенях наполнения  $C = 0$ –1% вес. Показано, что MWCNT в глицерине проявляют высокую склонность к агрегации и даже при интенсивной ультразвуковой гомогенизации в системе сохраняются “первичные” агрегаты MWCNT. При увеличении концентрации MWCNT наблюдались типичные перколяционные процессы, которые сопровождалась увеличением электропроводности и вязкости. Перколяционная концентрация идентифицирована при  $C = C_p \approx 0,1\%$  масс., а скейлинговое поведение вблизи точки перколяции характеризуется показателем электропроводности, равным  $t = 2,7 \pm 0,3$ , который несколько превышает значение, характерное для задачи случайной перколяции. Введение MWCNT в глицерин приводило к проявлению тиксотропного поведения, что отражало процессы разрушения агрегатов MWCNT при сдвиге. При высоких концентрациях MWCNT,  $C = 1\%$  масс. наблюдалось аномальное реологиче-

ское поведение, что отражало присутствие разрушения сетки водородных связей в глицерине вследствие наличия MWCNT. Проведена оценка зависимости энергий активации электропроводности и вязкого течения от концентрации MWCNT.

MICROSTRUCTURAL, RHEOLOGICAL,  
AND CONDUCTOMETRIC STUDIES OF MULTIWALLED  
CARBON NANOTUBE SUSPENSIONS IN GLYCEROL

L.A. Bulavin<sup>1</sup>, N.I. Lebovka<sup>2</sup>, Yu.A. Kyslyi<sup>1</sup>, S.V. Chrapatyi<sup>1</sup>,  
A.I. Goncharuk<sup>2</sup>, I.A. Mel'nyk<sup>1</sup>, V.I. Koval'chuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Faculty of Physics

(2, Prosp. Academician Glushkov, Kyiv 03127, Ukraine)

<sup>2</sup>F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine

(42, Blvd. Academician Vernadskyi, Kyiv 03142, Ukraine;  
e-mail: lebovka@gmail.com)

## Summary

Optical microscopy studies of electrical conductivity and rheological properties (in the cone-plate geometry) of glycerol suspensions filled with multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) have been fulfilled. The researches were carried out in the intervals of temperature  $T = 283 \div 333$  K and MWCNT concentration  $C = 0 \div 1$  wt%. MWCNTs in glycerol are demonstrated to have a strong tendency toward the aggregation, so that “primary” MWCNT aggregates persist even after the intensive ultrasound homogenization. Typical percolation phenomena accompanied by an enhancement of the electrical conductivity and the viscosity are observed at an increase of the MWCNT concentration. The concentration percolation threshold is identified at  $C = C_p \approx 0.1$  wt%, and the scaling behavior in a vicinity of the percolation threshold is found to be characterized by the conductivity exponent  $t = 2.7 \pm 0.3$ , which is somewhat higher than a value typical of the random percolation problem. The introduction of MWCNTs in glycerol resulted in the appearance of thixotropic behavior related to the fracture of MWCNT aggregates under shear. An anomalous rheological behavior is observed at a high MWCNT concentration,  $C = 1$  wt%, which testifies to the destruction of the H-bond network in glycerol induced by MWCNTs. The dependences of the activation energies of the ionic electric conductivity and a viscous flow on the MWCNT concentration are estimated.