ВПЛИВ АНІЗОМЕТРИЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ

Е.А. ЛИСЕНКОВ, В.В. КЛЕПКО

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
(148, Харківське шоссе, Київ 02160, Україна; e-mail: ealisenkov@mail.ru)

УДК 539.2:537.31
©2011

Використовуючи метод імпедансної спектроскопії, проведено дослідження електричних властивостей нанокомпозитів на основі поліпропіленгліколю та анізометричних нанонаповнювачів. Використання рівняння Міямото–Шибаями дало змогу розділити внески активаційного та неактиваційного механізмів перенесення зарядів у системах, наповнених лапонітом. Визначено критичну температуру, при якій відбувається зміна механізмів. За допомогою методу еквівалентних схем та теорії Макдоналда було встановлено, що в нанокомпозитах, які містять карбонанотрубки наявні два типи провідності – іонна та електронна.

1. Вступ

Полімерні нанокомпозити як новий клас матеріалів є об'єктами інтенсивних досліджень протягом останнього десятиліття [1–11]. Це новітні типи функціональних матеріалів з покращеними властивостями, які можуть бути використані в найрізноманітніших галузях застосування полімерних матеріалів. Покращення характеристик полімеру відбувається вже при введені незначної кількості наповнювача (0,1–5%) [4–10]. Для досягнення заданих властивостей в полімерну матрицю вводять матеріали, що складаються з неорганічних наночастинок (оксидів, нітриду, карбідів, силікатів і т.д.). Вони входять у склад і нанокомпозитів на основі різних глин і полімерів. Несумісність цих неорганічних і органічних компонентів – основна проблема, яку доводиться долати при створенні таких матеріалів. Цю проблему можна вирішити шляхом модифікації глини органічною речовиною. Модифіковані глини (органоглини) краще поєднуються з полімерами та утворюють шарувато-полімерні нанокомпозити [2]. Органоглини мають переваги над звичайними глинами, вони добре диспергуються в полімерній матриці [2] та взаємодіють з полімерними ланцюгами [3]. Для створення полімерних нанокомпозитів на основі органоглин використовують шаруваті природні неорганічні структури, такі як монтморилоніт [4, 5] гекторіт [3], вермикуліт [6], каолін, сапоніт [7] та ін. Останніми роками для отримання нанокомпозитів використовують шаруватий силікат синтетичного походження – лапоніт, який є структурним аналогом монтморилоніта [8, 9]. Ще одним перспективним наповнювачем є карбонанотрубки (КНТ), введення яких у полімерну матрицю створює великі можливості для розробки нових багатофункціональних матеріалів з широким спектром застосувань у промисловості [10]. При введенні нанонаповнювачів у полімерну матрицю, вдається поліпшити термічну стабільність та механічні властивості полімерів [11]. Досягають це завдяки об'єднанню комплексу властивостей органічного (легкість, гнучкість, пластичність) і неорганічного (міцність, теплостійкість, хімічна стійкість) матеріалів [5]. Проте механізм впливу нанонаповнювачів на процеси перенесення зарядів та електричні властивості полімерних нанокомпозитів повністю не вивчений. Тому метою даної роботи було вивчити вплив органомодифікованого лапоніту (ОЛП) та КНТ на електричні властивості та процеси зарядопереносу нанокомпозитів на основі поліпропіленгліколю (ППГ). Крім фундаментального інтересу системи ППГ-ОЛП мають і прикладне значення, оскільки, при введенні неорганічної солі, можуть використовуватись як нанокомпозитні полімерні електроліти для різноманітних іонних пристроїв.

2. Експериментальна частина

Для дослідження використовували нанокомпозити на основі поліпропіленгліколю та анізометричних нанонаповнювачів – органомодифікованого лапоніту та карбонанотрубок.

Поліпропіленгліколь $M_w = 400$ виробництва компанії Aldrich було вибрано полімерною матрицею. Лапоніт (Laponite-RD Southern Clay Products) використовували без попереднього очищення. Для полег-

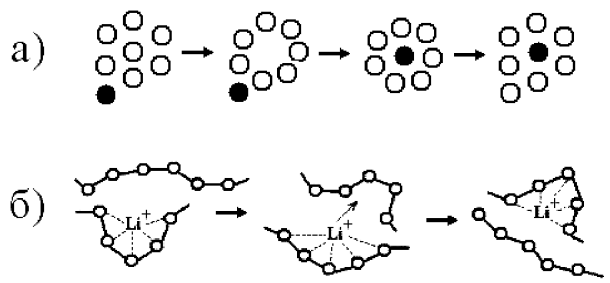

Рис. 1. Схематичне зображення: *а* – моделі вільного об'єму, де пусті кола – сегменти макромолекули, а замальовані – переносники заряду; *б* – конфігураційно-ентропійної моделі, в якій іон Li^+ взаємодіє з етерними атомами кисню макромолекули ППГ

шення переведення лапоніту в органоформу останній заздалегідь переводили в натрієву форму шляхом п'ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від обробленого розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом.

Для отримання органомодифікованого лапоніту, одержаний у такий спосіб натрієвий лапоніт обробляли стехіометричною кількістю органічної солі, зокрема гексадецилтриметиламонійбромідом (виробництва компанії Merck), при температурі 75 °C протягом 24 годин. Рихлий осад гексадецилтриметиламонійового лапоніту концентрували на центрифузі і піддавали сублімаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

Багатошарові КНТ виробництва ВАТ "Спецмаш" (Україна) виготовлені методом CVD при вмісті мінеральних домішок 0,1%. Питома поверхня – 190 $м^2/г$, зовнішній діаметр 40 нм, довжина (5–10) мкм.

Перед використанням ППГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2–6 годин за 80–100 °C при залишковому тиску 300 Па. Нанокомпозити було виготовлено методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст наповнювача становив 0,1–5 мас.% (далі %).

Для встановлення впливу наповнювача на процеси перенесення зарядів проводили дослідження електричних властивостей, використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000. Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Виміри проводили в температурному інтервалі від 0 до 40 °C і частотному інтервалі 1 Гц–2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

3. Результати та їх обговорення

Температурну залежність провідності від температури зазвичай описують за допомогою емпіричного рівняння Вогеля–Таммана–Фальчера (ВТФ) [12]:

$$\sigma_{\rm dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right), \qquad (1)$$

де B – енергія псевдоактивації даного полімера, що визначається природою матеріалу, а точніше часткою вільного об'єму, характерного для даного полімера; T_0 – температура Вогеля, температура такого стану полімера, в якому частка вільного об'єму дорівнює нулю; σ_0 – провідність при постійному струмі за умови ($T \to T_0$).

Існують дві основні макроскопічні моделі, в яких залежності провідності від температури добре описуються рівнянням (1) – модель вільного об'єму та конфігураційно-ентропійна модель (рис. 1).

Модель вільного об'єму (рис. 1,*а*) [12–14] ґрунтується на тому, що рух сегментів полімерного ланцюга здійснюється лише завдяки перерозподілу вільного об'єму і не є термічно активованим процесом. Транспортні та релаксаційні процеси в системі визначаються швидкістю появи в полімері так званих "дірок", розмір яких достатній для того, щоб там знаходився переносник заряду або сегмент макромолекули. Параметр B у цій моделі визначається за такою формулою:

$$B = \frac{\gamma \nu^*}{\alpha \overline{\nu}_M}, \qquad (2)$$

де γ – константа, яка враховує можливість перекриття вільного об'єму; ν^* – критичний вільний об'єм, що відноситься до 1 моля мономера; α – різниця між коефіцієнтами термічного розширення полімера в склоподібному та високоеластичному станах; $\overline{\nu}_M$ – середній мольний об'єм мономерних ланок в інтервалі температур (T_0, T). Отже, в даній моделі параметр B не є активаційним бар'єром, а лише характеризує здатність полімерної матриці утворювати критичний вільний об'єм та розширятись [13].

Згідно з конфігураційно-ентропійною моделлю (рис. 1,*б*) транспортування в полімерній системі відбувається завдяки змінам конформацій макромоле-

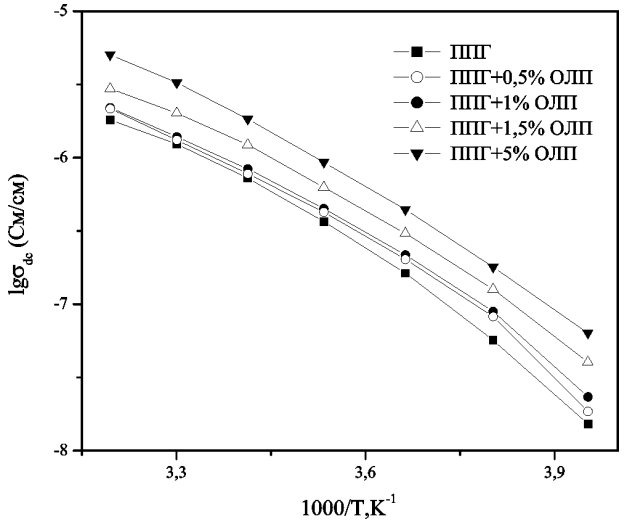

Рис. 2. Залежність провідності при постійному струмі від температури для нанокомпозитів на основі ППГ та ОЛП

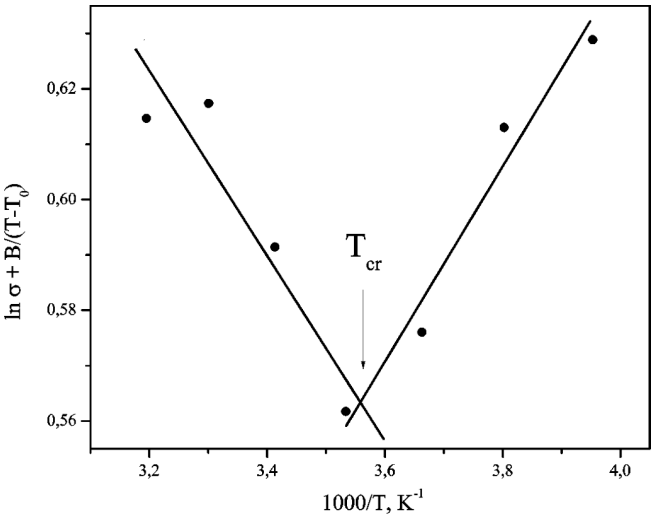

Рис. 3. Залежність провідності при постійному струмі від температури у координатах рівняння (5) для ППГ–1,5 % ОЛП

кулярних ланцюгів [12–14]. Зі зниженням температури знижується рухливість полімерних сегментів, які, в свою чергу, перешкоджають поворотам навколо простих зв'язків і гнучкість макромолекул зменшується. У цих умовах параметр B визначається формулою

$$B = \frac{\Delta\mu S_c T_0}{kB_1}, \tag{3}$$

де $\Delta\mu$ – енергетичний бар'єр, за якого макромолекула змінює свою конформацію; S_c – найменша конфігураційна ентропія, яка необхідна для розупорядкування; B_1 – константа. У цій моделі параметр B є уявною енергією активації теплового руху сегментів макромолекули [14].

Існує ще одна макроскопічна модель, автори якої спробували об'єднати активаційний характер перенесення заряду та рух сегментів макромолекули [15]. Для опису температурної залежності провідності у даній моделі використано рівняння Міямото–Шибаями (МШ):

$$\sigma_{\rm dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\gamma\nu^*}{\alpha\overline{\nu}_M(T-T_0)} - \frac{\Delta E}{RT}\right), \tag{4}$$

де σ_0 – константа; ΔE – енергетичний бар'єр перенесення заряду; R – універсальна газова стала. Якщо ΔE дуже мале і ним можна знехтувати, тоді рівняння (4) перетворюється в класичне рівняння ВТФ.

Для зручності обробки експериментальних даних у рамках моделі (МШ) рівняння (4) можна спростити і переписати у вигляді

$$\ln\sigma_{\rm dc} + \frac{B}{T-T_0} = \ln\sigma_0 + \frac{\Delta E}{RT}. \tag{5}$$

Розрахункові параметри для залежностей $\sigma(T)$, апроксимованих рівняннями ВТФ, та значення D, f_g, $T_{\rm cr}$ для систем на основі ППГ

ППГ	B, K	T_0, K	$T_{\rm cr}$, K	D	f_g, %
–	633	189	263	3,3	1,5
0,5 % КНТ	757	180	293	4,2	2,3
1 % КНТ	763	180	297	4,2	2,4
1,5 % КНТ	705	180	283	3,9	2,7
5 % КНТ	1162	152	263	7,6	4,0

На рис. 2 наведено залежності провідності при постійному струмі від температури для нанокомпозитів на основі ППГ та ОЛП. Як видно з рис. 2, провідність нанокомпозитів зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. Таке підвищення провідності, на нашу думку, пояснюється збільшенням кількості носіїв заряду за рахунок катіонів Na^+, якими збагачений ОЛП [16, 17]. Результати апроксимації експериментальних даних рівнянням (1) наведено в таблиці.

Для розділення внесків активаційного та не активаційного механізмів перенесення зарядів криві з рис. 2 перебудовували у координатах рівняння МШ. Для прикладу результат моделювання для нанокомпозиту на основі ППГ-1,5% ОЛП зображено на рис. 3. З рисунка видно, що при деякій температурі $T_{\rm cr}$ відбувається зміна механізму перенесення зарядів. При

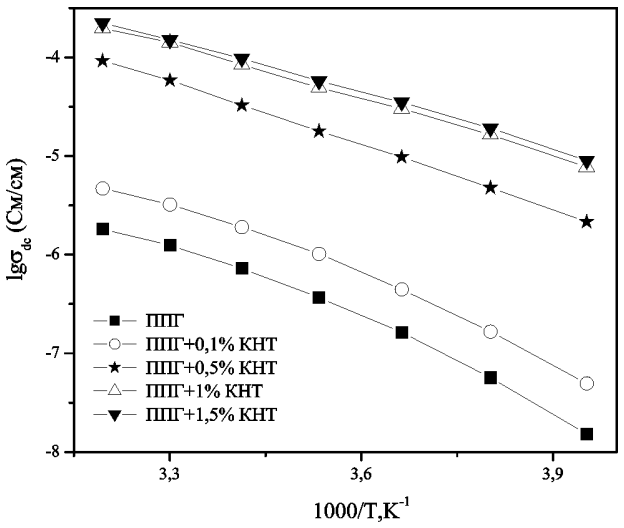

Рис. 4. Залежність провідності при постійному струмі від температури для нанокомпозитів на основі ППГ та КНТ

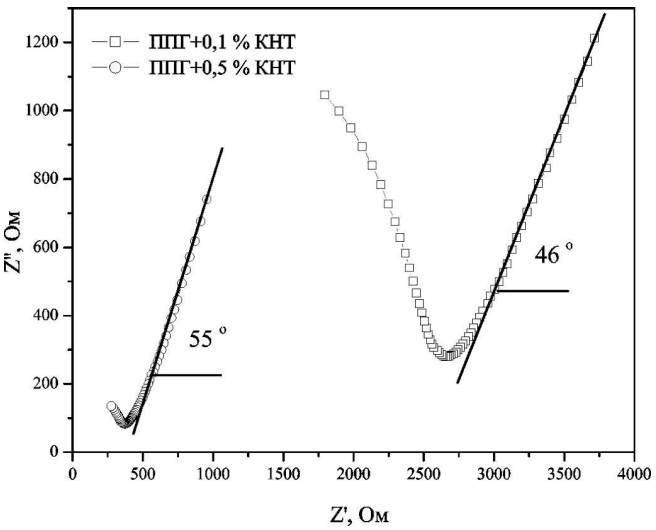

Рис. 6. $Z'' - Z'$ залежності для нанокомпозитів на основі ППГ за температури 10 °C

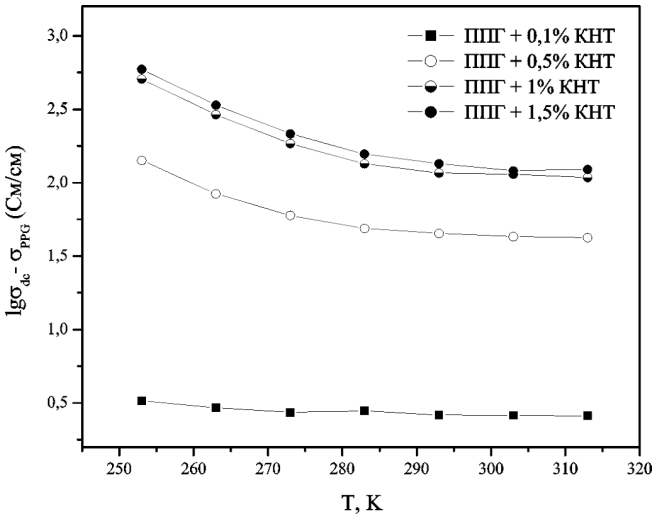

Рис. 5. Результат віднімання провідності ненаповненого ППГ

$T < T_{\text{cr}}$ переважає механізм вільного об'єму, тоді як при $T > T_{\text{cr}}$ – активаційний механізм. У таблиці наведено значення T_{cr} та параметри рівняння ВТФ для нанокомпозитів на основі ППГ та ОЛП. Як видно з таблиці, значення T_{cr} екстремально залежить від вмісту наповнювача. Спочатку вона зростає зі збільшенням концентрації ОЛП в системі, а потім спадає при вмісті наповнювача більше 1%.

Для оцінки параметрів фрагільності (крихкості) D і вільного об'єму f_g чистого та наповненого ППГ використовували підхід, запропонований в [18]. Використовуючи вирази $D = B/T_0$ і $f_g = (T_g - T_0)/B$ (T_g – температура склування), було розраховано параметри D та f_g. За класифікацією, запропонованою Енжелом [19], цю систему можна віднести до "фрагільних", що свідчить про значний вплив вільного об'єму на процеси перенесення заряду в системі. Провівши аналіз поведінки параметра f_g (див. таблицю), можна зробити висновок про зростання долі вільного об'єму зі збільшенням вмісту наповнювача у нанокомпозиті.

На рис. 4 зображено залежності провідності при постійному струмі в арреніусівських координатах для нанокомпозитів на основі ППГ та КНТ. З рисунка видно, що при наповненні 0,5% КНТ відбувається різкий стрибок провідності, який пов'язаний з утворенням перколяційного кластера КНТ. Для з'ясування внеску електронної провідності КНТ в загальну провідність системи із кривих на рис. 3 вирахували провідність ненаповненого ППГ. Результати віднімання зображені на рис. 5. Як видно з рис. 5 при введенні 0,1% КНТ (до перколяції) провідність системи зростає приблизно на півпорядка. Зі збільшенням вмісту КНТ до 0,5%, провідність стрибкоподібно збільшується майже на 2 порядки за рахунок утворення нескінченного провідного кластера. Отже, при введенні КНТ вище порога перколяції провідність зростає за рахунок електронної складової, про що свідчать криві на рис. 5, на яких провідність спадає зі зростанням температури.

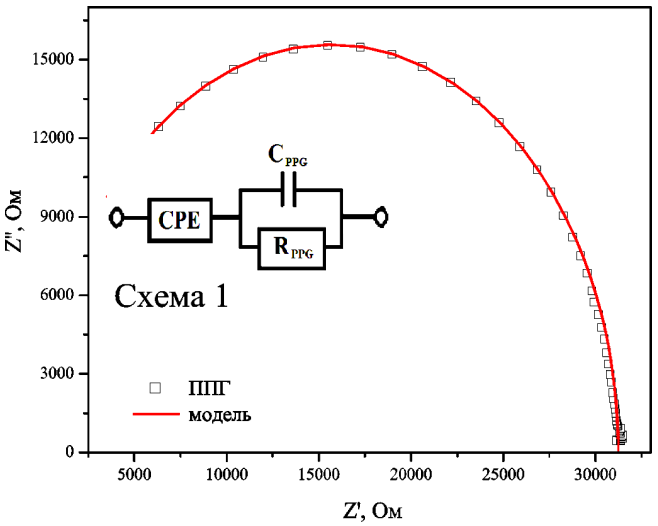

Рис. 7. Спектр імпедансу та відповідна еквівалентна схема для ненаповненого ППГ

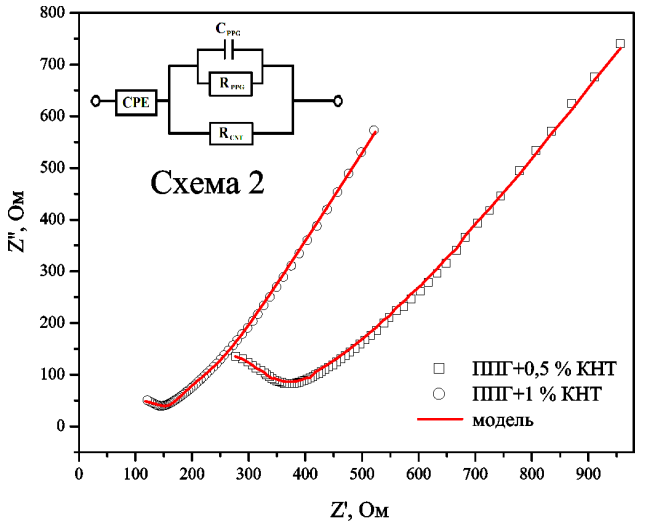

Рис. 8. Спектри імпедансу та відповідна еквівалентна схема нанокомпозитів на основі ППГ за температури 10 °C

На рис. 6 показано залежність дійсної частини імпедансу від уявної для систем ППГ–КНТ. Імпедансні спектри для даних зразків на основі ППГ складаються зі стисненої дуги та похилої прямої лінії. Згідно з теорією, запропонованою Макдоналдом в роботі [20], за нахилом прямолінійної ділянки спектра можна судити про процес перенесення зарядів у системі. Якщо нахил прямої становить 45°, то в системі існує лише один механізм перенесення зарядів, наприклад, дифузія. Якщо ж нахил прямолінійної ділянки відмінний від 45°, то можна сказати про появу додаткового транспортного механізму.

Значення нахилів лінійних ділянок імпедансного спектра для нанокомпозитів, зображених на рис. 6, становить 46° при вмісті КНТ 0,1% та, відповідно, 55° для зразка, який містить 0,5% КНТ. Оскільки кут нахилу 46°приблизно дорівнює теоретичному значенню кута (45°), то можна припустити, що в системі ППГ–КНТ до порога перколяції КНТ існує лише один механізм перенесення зарядів – це протонний перенос, який забезпечується сегментальною рухливістю поліетерних ланцюгів. При введенні 0,5 КНТ % (після порога перколяції) кут нахилу стає відмінним від теоретичного, що вказує на виникнення другого механізму провідності – руху електронів через утворений кластер КНТ [21, 22]. Подібну поведінку проявляють зразки із вмістом КНТ 1% та 1,5%.

Для подальшого аналізу даних проводили моделювання спектрів імпедансу методом еквівалентних схем, яке дозволяє швидко та просто отримати повне уявлення про процеси зарядоперенесення в системі, використовуючи програмне забезпечення EIS Spectrum Analyser. Часто імпеданс полімерного матеріалу моделюють за допомогою паралельно з'єднаних резистора та конденсатора. Для моделювання спектра імпедансу ненаповненого ППГ використовували еквівалентну схему, зображену на рис. 7. Запропонована схема показала повну відповідність експериментальним результатам (рис. 7). На даній схемі R_{PPG} – це повний об'ємний опір та C_{PPG} – геометрична ємність матеріалу. Елемент постійної фази (constant phase element CPE) є узагальненим і універсальним засобом для моделювання імпедансу широкого класу електрохімічних систем.

Цей елемент може відображати як експоненціальний розподіл параметрів даної електрохімічної реакції, пов'язаної з подоланням енергетичного бар'єра при перенесенні заряду і маси, так і імпедансну поведінку, викликану фрактальною структурою поверхні досліджуваного зразка. У даній моделі CPE використовується для компенсування неоднорідностей в системі. Імпеданс CPE визначається такою емпіричною формулою:

$$Z_{\mathrm{CPE}} = A(j\omega)^{-n}, \qquad (6)$$

де A – фактор пропорційності; n – експоненціальний показник, який характеризує фазове відхилення.

Отже, як видно з рис. 7, моделювання імпедансу ненаповненого ППГ, використовуючи еквівалентну

схему 1, приводить до повного збігу експериментальних даних та моделі. Це свідчить про єдиний тип провідності в системі, у даному випадку це протонне перенесення. При спробі описати спектри імпедансу нанокомпозитів на основі ППГ у рамках еквівалентної схеми 1, уже при вмісті КНТ 0,5% і більше, модель не показала відповідність експериментальним результатам. Це пояснюється утворенням перколяційного кластера КНТ і виникненням іншого типу провідності – електронного. Враховуючи цей факт, імпедансні спектри для нанокомпозитів промоделювали, використовуючи еквівалентну схему 2, у якій з'являється елемент R_{CNT} – опір карбонанотрубок [22]. Як видно з рис. 8, моделювання спектрів імпедансу для систем з КНТ після порога перколяції у межах еквівалентної схеми 2 дає повну відповідність експериментальним даним. Цей факт ще раз доводить висновок про існування в системі ППГ–КНТ двох типів провідності: іонного та електронного.

4. Висновки

У результаті проведених досліджень показано, що використання нанонаповнювачів з анізометрією форми (ОЛП, КНТ) приводить до суттєвого впливу на процеси перенесення заряду в полімерних нанокомпозитах уже при гранично низьких ($\sim 0,5\%$) концентраціях наповнювача. Використання рівняння Міямото–Шибаями дало змогу розділити внески активаційного та неактиваційного механізмів перенесення зарядів в системах, наповнених лапонітом. Визначено критичну температуру, при якій відбувається зміна механізмів. Виявлено, що значення T_{cr} екстремально залежить від вмісту наповнювача. Встановлено, що системи ППГ–КНТ проявляють перколяційну поведінку. Поріг перколяцій для даних систем лежить в межах 0,1–0,5%. За допомогою методу еквівалентних схем та теорії Макдоналда було встановлено, що в нанокомпозитах, які містять карбонанотрубки, мають місце два типи провідності – іонна та електронна.

Автори висловлюють щиру подяку співробітникам Інституту біоколоїдної хімії М.І. Лебовці та Ю.П. Бойку за надані зразки органомодифікованого лапоніту, та обговорення результатів досліджень.

1. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, *Polymer – Clay Nanocomposites* (Wiley, New York, 2000).

2. D.M. Delozier, R.A. Orwoll, J.F. Cahoon *et al.*, Polymer. **44**, 2231 (2003).

3. D.M. Delozier, R.A. Orwoll, J.F. Cahoon *et al.*, Polymer. **43**, 813 (2002).

4. J.-H. Chang, Y.U. An, S.J. Kim *et al.*, Polymer. **44**, 5655 (2003).

5. J.-H. Chang,S.J. Kim, Y.L. Joo *et al.*, Polymer. **45**, (2004).

6. P. Kelly, A. Akelah, and A. Moet, J. Mater. Sci. **29**, 2274 (1994).

7. J.-H. Chang, Y.U. An, D. Cho *et al.*, Polymer. **44**, 3715 (2003).

8. E.A. Stefanescu, P.J. Schexnailder, A. Dundigalla *et al.*, Polymer. **47**, 7339 (2006).

9. C. Stefanescu, W.H. Daly, G. Schmidt *et al.*, Polymer. **49**, 3785 (2008).

10. O. Lourie, D.M. Cox, and H.D. Wagner, Phys. Rev. Lett. **81**, 1638 (1998).

11. K. Yano, A. Usuki, and A. Okada, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **35**, 2289 (1997).

12. F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications* (VCH, New York, 1991).

13. M.A. Ratner, *Polymer Electrolyte Review*, edited by J.R. MacCallum and C.A. Vincent (Elsevier, London, 1987).

14. O.V. Bushkova, T.V. Sofronova, B.I. Lirova *et al.*, Rus. J. of Electrochem. **41**, 468 (2005).

15. T. Miyamoto and K. Shibayama, J. Appl. Phys. **44**, 5372 (1973).

16. S. Kim and S.-J. Park, Solid State Ion. **178**, 973 (2007).

17. Е.А. Лисенков, Ю.П. Гомза, М.М. Міненко та ін., Полім. жур. **32**, 17 (2010).

18. C.A. Angell, C.T. Imrie, and M.D. Ingram, Polymer Int. **47**, 9 (1998).

19. C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids. **131-132**, 13 (1991).

20. J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (Wiley, New York, 1987).

21. G.B. Appetecchi and S. Passerini, Electrochim. Acta. **45**, 2139 (2000).

22. F. Zhao, M. Wang, and S. Dongz, Electrochem. and Solid-State Let. **7-11**, E48 (2004).

Одержано 19.01.11

ВЛИЯНИЕ АНИЗОМЕТРИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

Э.А. Лысенков, В.В. Клепко

Р е з ю м е

Используя метод импедансной спектроскопии, проведено исследование электрических свойств нанокомпозитов на основе полипропиленгликоля и анизометрических нанонаполнителей. Использование уравнения Миямото–Шибаямы дало возможность разделить вклады активационного и неактивационного механизмов переноса зарядов в системах, наполненных лапонитом. Определена критическая температура, при которой происходит изменение механизмов. С помощью метода эквивалентных схем и теории Макдоналда было установлено, что в нанокомпозитах, которые содержат углеродные нанотрубки, имеют место два типа проводимости – ионная и электронная.

INFLUENCE OF ANISOMETRIC FILLERS ON ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE GLYCOL-BASED NANOCOMPOSITES

E.A. Lysenkov, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(*148, Kharkivske Road, Kyiv 02160, Ukraine;
e-mail: ealisenkov@mail.ru*)

S u m m a r y

Electrical properties of polypropylene glycol-based nanocomposites have been studied using the impedance spectroscopy method. The application of the Miyamoto–Shibayama equation enabled the contributions of the activation and nonactivation mechanisms of charge transfer in the systems filled with laponite to be separated. The critical temperature of a mechanism change was determined. Using the equivalent circuit method and the Macdonald theory, two types of conductivity, ionic and electronic, are found in nanocomposites filled with carbon nanotubes.