

## Моделювання контактних явищ у системах на основі олігоетерів і вуглецевих нанотрубок

Е.А. Лисенков<sup>1</sup>, В.В. Клепко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Миколаївський національний університет імені В.О.Сухомлинського  
вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна

*Методом імпедансної спектроскопії проведено дослідження електричних властивостей систем на основі олігоетерів і вуглецевих нанотрубок поблизу порогу перколяції. Використовуючи теоретичні моделі було розраховано контактний опір, який для різних систем лежить у межах  $10^4$ – $10^6$  Ом. Це пояснює відмінність електропровідності чистих нанотрубок і досліджуваної системи після порогу перколяції. Показано, що у системах олігоетер–ВНТ реалізується механізм тунелювання. Розраховано значення тунельної електропровідності, яка виявилася на декілька порядків меншою, ніж загальна електропровідність систем олігоетер–ВНТ.*

**Ключові слова:** контактні явища, олігоетери, вуглецеві нанотрубки, тунельний опір, тунельна електропровідність.

### Вступ.

Полімерні нанокompозити, які містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), є предметом інтенсивних досліджень протягом останнього часу. Для більшості полімерних нанокompозитів при введенні деякої критичної концентрації наповнювача (поріг перколяції) спостерігається різка стрибкоподібна зміна властивостей [1]. Такий ефект пов'язаний з утворенням частинками наповнювача неперервної сітки, яка пронизує весь об'єм матеріалу.

Поріг перколяції визначається в основному геометричними параметрами нанотрубок (такими як аспектне відношення та кривизна) і структурними властивостями ансамблю нанотрубок (диспергування, однорідність розподілу, орієнтація та впорядкування ВНТ) [2]. Абсолютне значення електропровідності нанокompозитів після досягнення порогу перколяції визначається, головним чином, властивостями контактів між ВНТ, які, в свою чергу, залежать від функціоналізації ВНТ, властивостей полімерної матриці та умов отримання нанокompозиту [3].

Експериментальні значення контактної опору у системах, які містять ВНТ, зазвичай визначаються шляхом порівняння результатів розрахунку електропровідності композиту методом Монте-Карло з експериментальними даними. Так, отримані у роботі [4] значення електропровідності композиту на основі епоксидної матриці, які містили одношарові та багатошарові ВНТ, лежали в діапазоні  $10^8$ – $10^9$  См·см<sup>-1</sup>, звідки автори оцінили величину тунельного опору контактів у діапазоні  $10^{12}$ – $10^{13}$  Ом. Це значення контактної опору відповідає

товщині шару полімеру близько 1 нм. Описуючи теоретично експериментальні результати, отримані іншими дослідниками, автори роботи [5] встановили, що контактний опір між ВНТ у нанокompозитах становить близько  $10^{13}$  Ом. Вони також припустили, що такий високий опір виникає завдяки тунельному механізму переносу зарядів між нанотрубками, які утворюють перколяційний кластер. У роботі [6] автори, опираючись на власні експериментальні дані, вивели просте співвідношення між електропровідністю нанокompозиту, яку можна експериментально визначити, та вмістом наповнювача за концентрації, вищої за перколяційну. За допомогою цього співвідношення можна розрахувати контактний опір між нанотрубками всередині полімерної матриці, який не можна виміряти безпосередньо через вплив комплексної електропровідності системи. У роботах [7, 8] на основі вимірювання поздовжньої провідності тонких плівок нанокompозитів з масивом вертикально орієнтованих нанотрубок визначений інтервал значень тунельного опору між орієнтованими нанотрубками становив  $10^7$ – $10^{10}$  Ом, що відповідає товщині шару полімеру близько 0,6–1,0 нм. Таким чином, порівняння результатів моделювання з експериментальними даними побічно підтверджує наявність тонкого шару полімеру між наповнювачами в точці контакту, що істотно збільшує контактний опір.

Контактний опір може виникати при утворенні непровідної полімерної плівки між точками контакту між двома нанотрубками завдяки їх змочуванню полімером. Утворення такого непровідного полімерного шару

припустили автори роботи [9] під час опису електричних властивостей системи поліамід–ВНТ. Полімерна плівка, якою покриті нанотрубки, призводить до зниження провідності системи, а перенесення зарядів між ВНТ відбувається переважно за механізмом тунелювання [10].

Отже, контактні явища у нанонаповнених системах є одними із визначальних факторів, які забезпечують високу електропровідність, тому їх вивчення дуже актуально. Ця робота присвячена огляду існуючих підходів до моделювання контактних явищ та опису у рамках цих моделей електропровідності систем на основі олігоетерів і вуглецевих нанотрубок.

#### Експериментальна частина.

Для дослідження використовували модельні системи на основі олігоетерів одного гомологічного ряду та вуглецевих нанотрубок. Для приготування зразків як полімерні матриці використовували такі олігоетери.

Поліетиленгліколь (ПЕГ 400),  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$  ( $n \approx 9$ ) виробництва компанії Aldrich,  $M_w = 400$ . За  $T = 298 \text{ K}$  ПЕГ-400 є рідиною з густиною  $\rho = 1225 \text{ кг/м}^3$  та в'язкістю  $\eta \approx 120 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

Поліетиленоксид (ПЕО 10000),  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$  ( $n \approx 225$ )  $M_w = 10000$ , виробництва компанії Aldrich був обраний полімерною матрицею. За  $T = 298 \text{ K}$  ПЕГ-10000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 1070 \text{ кг/м}^3$ .  $T_{\text{пл}} \approx 335\text{--}338 \text{ K}$ .

Поліпропіленгліколь (ППГ 400),  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{H}$  ( $n \approx 9$ ) виробництва компанії Aldrich,  $M_w = 400$ . За  $T = 298 \text{ K}$  ППГ-400 є рідиною з густиною  $\rho = 1010 \text{ кг/м}^3$  та в'язкістю  $\eta \approx 100 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

Політетраметиленгліколь (ПТМГ 1000),  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$  ( $n \approx 14$ ) виробництва компанії Aldrich,  $M_w = 1000$  був обраний полімерною матрицею. За  $T = 298 \text{ K}$  ПТМГ-1000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 974 \text{ кг/м}^3$ .  $T_{\text{пл}} \approx 298\text{--}306 \text{ K}$ .

Перед використанням олігоетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 год. за  $T = 353\text{--}373 \text{ K}$  і залишкового тиску 300 Па.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів (CVD) з використанням FeAlMo каталізатора [11]. Вміст мінеральних домішок становив не більше 0,1 %. Пітома поверхня  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ , зовнішній діаметр 20 нм, довжина 5÷10 мкм, аспектне відношення  $L/d \approx 250\text{--}500$  [12]. Густина ВНТ дорівнює густині чистого графіту і становить  $2045 \text{ кг/м}^3$ .

Системи готували методом ультразвукового змішування у рідкому стані (для ПЕГ-10000 у розплаві за температури  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Диспергація тривала неперервно протягом 3 хв за частоти 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст ВНТ варіювали у межах 0,1÷1,0 % мас. (далі %).

Дослідження електричних властивостей проводили з використанням методу імпедансної спектроскопії,

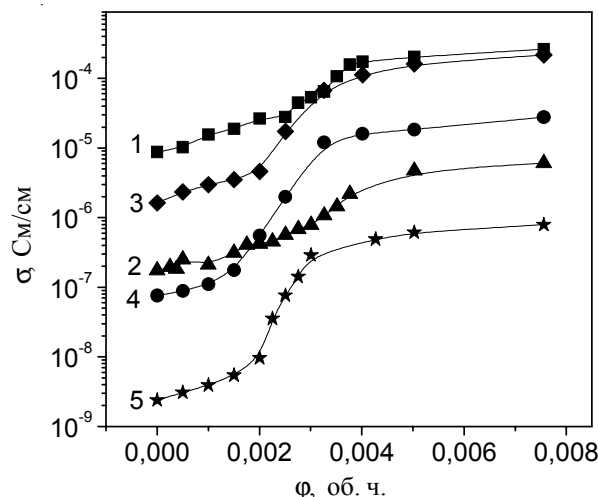


Рис. 1. Залежність електропровідності за постійного струму від вмісту нанотрубок для систем на основі: ПЕГ-400 (1); ППГ-400 (2); ПЕГ-10000 (3, 4) за  $T = 353$  і  $293 \text{ K}$  відповідно; ПТМГ-1000 (5)

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 за постійного струму

$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$ , де:  $S$  – площа зразка;  $d$  – товщина зразка за методикою, описаною в [13]. Виміри проводили за кімнатної температури у частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

У полімерних нанокмозитах, наповнених ВНТ, зі збільшенням вмісту наповнювача взаємодії між індивідуальними нанотрубками стають сильнішими за взаємодії між полімером і ВНТ. У результаті цього за деякої критичної концентрації ВНТ спостерігається типовий перколяційний перехід із непровідного стану у провідний. При цьому ВНТ, або їх агрегати, утворюють сітку, яка пронизує весь об'єм досліджуваного матеріалу.

На рис. 1 зображені залежності електропровідності за постійного струму від вмісту наповнювача для досліджуваних систем олігоетер–ВНТ. Стрибокподібна зміна електропровідності, пов'язана з явищем перколяції, для всіх досліджуваних систем спостерігається у концентраційному діапазоні 0,3–0,7 %. За вмісту менше 0,3 % ВНТ, у системі не вистачає наповнювача для утворення перколяційної сітки, тому матеріал поводить себе як діелектрик. Зі збільшенням вмісту ВНТ у матеріалі формується електропровідна сітка, а електропровідність системи різко зростає. За вмісту 0,7 % ВНТ електропровідність досліджуваних матеріалів на один-два порядки вища за електропровідність до порогу перколяції.

Варто відмітити, що максимальне значення елект-

ропровідності після досягнення порогу перколяції серед усіх досліджуваних систем спостерігається для системи ПЕГ-400–ВНТ і становить  $2,6 \cdot 10^{-4}$  См/см. Це значення набагато менше за значення електропровідності самих ВНТ, яке становить приблизно 10 См/см. У роботі Кілбріда та ін. [10] повідомляється, що покриття індивідуальних нанотрубок непровідним полімерним шаром призводило до погіршення електричних контактів між ВНТ і до значного зростання контактного опору. У випадку, коли ВНТ розділяються дуже тонким шаром полімеру, за умови, що товщина шару не перевищує 10 нм, існує ймовірність тунелювання електронів між відокремленими нанотрубками. Взагалі, згідно з [10], електрони у полімері не можуть переміститися з одного електрода (яким виступає нанотрубка) до іншого через полімерний діелектрик завдяки існуванню енергетичного бар'єру. Проте, коли між двома електродами виникає напруга, форма енергетичного бар'єру змінюється і виникає рушійна сила, яка забезпечує рух електронів через бар'єр за допомогою механізму тунелювання. Оскільки ймовірність тунелювання невелика, то струм, який проходить через електропровідний перколяційний кластер, також невеликий. Це призводить до виникнення великого опору, що значно знижує електропровідність полімерного нанокомпозиту навіть після утворення ВНТ перколяційного кластеру.

Для встановлення величини контактної опору між нанотрубками у системі олігоетер–ВНТ можна використати підхід, запропонований у роботі [6], який дає змогу описати електричні властивості рівномірно розподілених, нерухомих твердих частинок циліндричної форми. Такі частинки при з'єднанні між собою утворюють сітку з  $n$  паралельних каналів, що проходять через зразок. Канали, у свою чергу, складаються з  $m$  стержнів і  $m$  контактів. Число паралельних каналів визначається таким рівнянням:

$$n = \frac{\rho_{matrix} \cdot \varphi}{\rho_{all}} \cdot \frac{V_{sample}}{m \cdot V_{one}}, \quad (1)$$

де:  $V_{sample}$  – об'єм зразка;  $V_{one}$  – об'єм частинки;  $\varphi$  – вміст ВНТ у системі;  $\rho_{matrix}$  та  $\rho_{all}$  – густини полімерної матриці та частинки відповідно. Для систем олігоетер–ВНТ співвідношення густини частинок і матриці становить приблизно 2:1. Число частинок і контактів між ними в одному каналі визначається як:

$$m = \frac{t}{l} \cdot \frac{1}{\varphi^x}, \quad (2)$$

де:  $t$  – товщина зразка;  $l$  – довжина частинки. Вираз (2) описує випадок, коли всі частинки, які експериментально утворюють обірвані канали (окремі кластери), теоретично вбудовуються в перколяційні (неперервні) кластери, тим самим роблячи їх довшими і більш розгалуженими. Ймовірність утворення окремих кластерів велика за низьких концентрацій наповнювача, тому  $m$  зростає зі зменшенням вмісту ВНТ у системі.

Використовуючи рівняння (1) для паралельного та (2) для послідовного з'єднання частинок, які мають свій певний опір, автори роботи [6] запропонували такий вираз:

$$\sigma \approx \frac{l}{2\pi r^2} \cdot \frac{\varphi^{2x+1}}{R + R_C}, \quad (3)$$

де:  $r$  та  $R$  – радіус і опір окремої частинки відповідно;  $R_C$  – опір контакту між двома частинками.

Побудувавши залежність  $\log(\sigma)$  від  $\log(\varphi)$  після порогу перколяції, можна теоретично розрахувати значення контактної опору  $R_C$ . На рис. 2 наведено залежність електропровідності системи від концентрації ВНТ у координатах рівняння (3). Визначивши з рис. 2 такі параметри рівняння (3) як  $2x + 1$  і

$\log\left(\frac{l}{2\pi r^2(R + R_C)}\right)$ , та беручи до уваги, що  $r = 10$  нм,

$l = 5$  мкм, а  $R = 0,1$  Ом [14] можна розрахувати значення  $R_C$ . Для систем олігоетер–ВНТ  $R_C$  лежить у межах від  $1 \cdot 10^4$  до  $1 \cdot 10^6$  Ом. Отримані значення контактних опорів належать до діапазону опорів, які були теоретично розраховані у роботі [15]. Також величини отриманих у цій роботі контактних опорів добре корелюють з даними, отриманими у роботах [16] для системи полікарбонат–ВНТ ( $R_C = 10^5$  Ом) і [6] для системи поліепоксид–ВНТ ( $R_C = 10^5$  Ом).

Слід зазначити, що наведені значення контактної опору, отримані в результаті обробки експериментальних даних – це найнижчі значення цього параметра серед більшості систем, наведених у літературі [4, 5, 7, 8]. У більшості публікацій спостерігаються істотно вищі контактні опори, які можуть бути зумовлені існуванням у композиті тонкого полімерного шару, що покриває поверхню нанотрубки [17]. Наявність цього шару

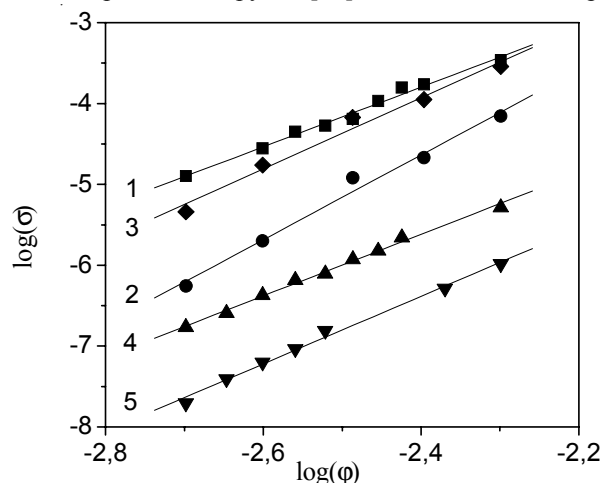


Рис. 2. Залежність логарифма електропровідності від логарифма концентрації нанотрубок для систем на основі: ПЕГ-400 (1); ППГ-400 (2), ПЕГ-10000 (3, 4) за  $T = 353$  і  $293$  К відповідно; ПТМГ-1000 (5). Прямі лінії – лінійна апроксимація

перешкоджає проходженню носіїв струму (електронів) від однієї нанотрубки до іншої і, отже, збільшує контактний опір.

Варто також відзначити, що описаний підхід до моделювання провідності композитів з урахуванням контактної опору [6] досить грубий, оскільки в рамках цього підходу всім контактам між нанотрубками приписується єдине значення опору. Насправді значення контактної опору характеризуються статистичним розкидом, який відповідає розкиду значень товщини полімерного шару, що розділяє сусідні ВНТ.

При рівномірному розподілі наповнювача у непровідній полімерній матриці, перенос зарядів за кімнатної температури здійснюється переважно за механізмом тунелювання, а ширина потенціального бар'єру визначається як  $\omega = p^{-1/3}$ . У роботі [18] було запропоновано метод ідентифікації механізму тунелювання у наповнених системах. Згідно з цим підходом при тунелюванні електропровідність системи після порогу перколяції повинна залежати від вмісту наповнювача за таким законом:

$$\log s = p^{-1/3} \quad (4)$$

На рис. 3 наведена залежність провідності досліджуваних систем від вмісту ВНТ у координатах рівняння (4). З рисунка видно, що експериментальні дані описуються у рамках залежності (4), що свідчить про наявність механізму тунелювання у цих системах.

Для встановлення основних характеристик тунелювання між нанотрубками у системах олігоетер-ВНТ можна використати підхід, запропонований у роботі [19]. Тунелювання електронів, яке базується на принципах квантової механіки, значною мірою залежить від відстані між сусідніми ВНТ (тунельною відстанню) [20, 21]. За невеликої відстані між нанотрубками електрони

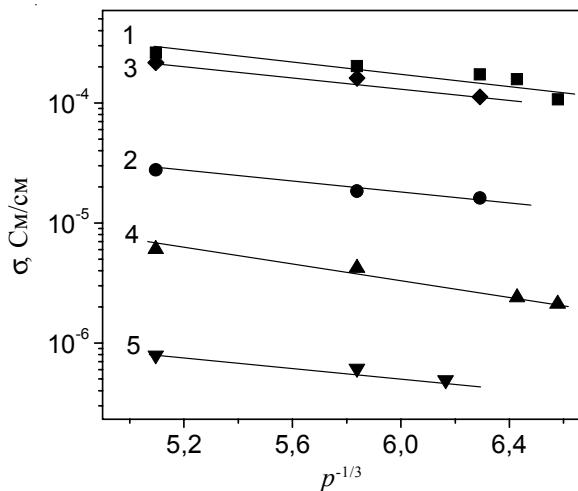


Рис. 3. Залежність електропровідності при постійному струмі (у логарифмічному масштабі) від  $p^{-1/3}$  для систем на основі: ПЕГ-400 (1); ППГ-400 (2), ПЕГ-10000 (3, 4) за  $T = 353$  і  $293$  К відповідно; ПТМГ-1000 (5). Прямая лінія – лінійна апроксимація рівняння (4)

мають ненульову ймовірність тунелювати через потенціальний бар'єр. Вважається, що у полімерних нанокompозитах відстань між ВНТ та її провідні характеристики визначають електропровідність таких матеріалів у цілому.

Середня тунельна відстань між сусідніми ВНТ у провідних сітках, які виникають після порогу перколяції, визначається згідно з рівнянням [22]:

$$d = A j_f^{-1/3}, \quad (5)$$

де:  $A$  – константа, а  $\phi_f$  – об'ємна частка ВНТ. Більше того, максимальна відстань між ВНТ у провідній сітці ( $d_m$ ), що забезпечує високу ймовірність тунелювання електронів, згідно з літературними даними, варіюється від 1,8 до 10,0 нм [19, 23, 24]. Авторами роботи [23] показано, що:

$$A = d_m \phi_c^{1/3}, \quad (6)$$

де:  $\phi_c$  – поріг перколяції ВНТ у нанокompозиті. Використовуючи рівняння (5) і (6), можна визначити тунельну відстань як:

$$d = d_m \frac{\phi_c^{1/3}}{\phi_f^{1/3}}. \quad (7)$$

Автори роботи [21] запропонували модель тунельної електропровідності у наповнених полімерних системах. Відповідно до цієї моделі електропровідність визначається як:

$$\sigma = \frac{2\phi_f^2 d}{\rho \pi R}, \quad (8)$$

де:  $\rho$  – тунельний опір;  $R$  – радіус нанотрубки.

Підставивши результати рівняння (7) у рівняння (8), можна визначити електропровідність наповненої системи як [19]:

$$\sigma = \frac{2\phi_f^{5/3} d_m \phi_c^{1/3}}{\rho \pi R}. \quad (9)$$

Порівнюючи експериментальну електропровідність нанокompозитів за різного вмісту наповнювача з електропровідністю, розрахованою за рівнянням (9), можна визначити середнє значення для  $\rho$ . Слід зазначити, що збільшення вмісту наповнювача за певної концентрації (дуже високий вміст наповнювача, вищий за поріг перколяції) не змінює електропровідності (рис. 1). Отже, рівняння (9) коректно застосовувати за концентрації ВНТ поблизу порогу перколяції [19].

Внутрішній тунельний опір визначається як [25]:

$$R_t = \frac{\rho d}{S}, \quad (10)$$

де:  $S$  – площа контакту між розділеними ВНТ.

Однак, враховуючи різні типи контактів між ВНТ, автори роботи [25] запропонували визначити тунельний опір як:

$$R_t = \frac{\rho d}{3R^2}. \quad (11)$$

Підставивши рівняння (7) у рівняння (11), отримаємо значення тунельного опору:

$$R_t = \frac{\rho d_m \varphi_c^{1/3}}{3R^2 \varphi_f^{1/3}}. \quad (12)$$

Тоді внутрішня електропровідність середовища, через яке реалізується тунельний механізм переносу зарядів, запишеться як:

$$\sigma_t = \frac{1}{R_t} = \frac{3R^2 \varphi_f^{1/3}}{\rho d_m \varphi_c^{1/3}} \quad (13)$$

і виражає те, що тунельна електропровідність є функцією розмірів наповнювача та порогу перколяції.

Також слід врахувати, що ВНТ не є жорсткими стержнями, а, через велике аспектне відношення, характеризуються значною звивистістю [24]. Ефективна довжина нанотрубок ( $l_{eff}$ ) дає змогу визначити параметр звивистості як:

$$u = \frac{l}{l_{eff}}. \quad (14)$$

Чим більше значення  $u$ , тим більшою звивистістю характеризуються ВНТ.

За даними авторів роботи [26] міжфазні шари, які утворюються на поверхні ВНТ, значно впливають на порогові перколяції полімерних нанонаповнених систем. Такі міжфазні шари, що оточують ВНТ, збільшують виключений об'єм наночастинок.

Враховуючи наявність міжфазного шару товщиною  $t$  і звивистість нанотрубок, які змінюють ефективну об'ємну частку ВНТ, ефективний вміст наповнювача ( $\rho_{eff}$ ) можна виразити за допомогою рівняння [23]:

$$\varphi_{eff} = \frac{(R+t)^2 \left( \frac{l}{u} + 2t \right)}{R^2 \frac{l}{u}} \varphi_f \quad (15)$$

Отже, із врахуванням впливу міжфазних шарів і звивистості тунельну електропровідність можна представити як [19]:

$$\sigma_t = \frac{3R^2 \varphi_{eff}^{1/3}}{\rho d_m \varphi_c^{1/3}}. \quad (16)$$

Для розрахунку тунельної електропровідності за рівнянням (16) необхідно визначити максимальну відстань між ВНТ у провідній сітці ( $d_m$ ), що забезпечує високу ймовірність тунелювання електронів. Згідно з літературними даними, вона варіюється від 1,8 до 10,0 нм [23, 24]. У роботі [19] для розрахунків використовували значення  $d_m = 7$  нм, що є усередненим значенням  $d_m$ , за результатами різних публікацій. Значення  $\rho$  для всіх досліджуваних систем розраховували шляхом апроксимації експериментальних залежностей електропровідності за допомогою рівняння (9).

Розраховані значення тунельного опору для систем олігоетер–ВНТ виявилися обернено пропорційними їх максимальній електропровідності. Такі результати корелюють із даними роботи [19], де було показано, що високий тунельний опір обмежує передачу електронів і значно знижує загальну електропровідність нанокомпозитів.

На рис. 4 наведена розрахована тунельна електропровідність для систем олігоетер–ВНТ на основі аморфної матриці (ПЕГ-400) та частково-кристалічної (ПТМГ). З рисунка видно, що тунельна електропровідність зростає зі збільшенням вмісту ВНТ у системі, що пов'язано зі зростанням кількості провідних каналів із нанотрубок. Однак, загальний рівень тунельної електропровідності виявився нижчим за загальний рівень електропровідності системи після досягнення порогу перколяції. Такі результати добре корелюють із результатами, отриманими у роботі [19], де для системи на основі полімолочної кислоти, наповненої 2,5 % об. ВНТ, експериментально отримане значення електропровідності становило 90 См/см [27], а розраховане значення тунельної електропровідності – 0,06 См/см. Подібні результати розрахунків були проведені для системи на основі ультра високомолекулярного поліетилену і ВНТ, для якого експериментально отримана та розрахована тунельні електропровідності відрізнялися приблизно на три порядки [19].

Отже, тунелювання – не єдиний механізм переносу зарядів у системах олігоетер–ВНТ після досягнення порогу перколяції. Перенос зарядів у таких системах, як і у більшості полімерних нанокомпозитів, відбувається як через прямі контакти між ВНТ, так і за механізмом стрибкоподібної зміни провідності [28], який полягає у перестрибуванні електронів з однієї нанотрубки на іншу сусідню. Такий механізм має місце лише за товщини полімерної плівки між ВНТ близько кількох нанометрів і реалізується за наявності у електронів значної кінетичної енергії. Тунелювання хоча й сприяє зростанню електропровідності, проте не може забезпечити високий її рівень через наявність тунельного опору. Високий рівень тунельного опору обмежує тунельний ефект для переносу заряду. Відповідно до рівняння (16), ефективним способом зменшення тунельного опору є зменшення тунельної відстані, наприклад, за допомогою орієнтації або компактування та використовуючи тонкі нанотрубки.

#### Висновки.

Отже, моделювання контактних явищ між нанотрубками у системах олігоетер–ВНТ показало, що електропровідність нанокомпозиту, як правило, лімітується опором контактів. При цьому величина контактного опору істотно залежить від структури трубок і геометрії контакту. Високе значення контактного опору у нанокомпозиті може бути зумовлено великою шириною зазору між ВНТ через проникнення молекул полімеру між ВНТ і, відповідно, низькою ймовірністю тунелювання.

Наявність контактної опору та його відносно велике значення пояснює той факт, що електропровідність системи олігоетер–ВНТ після порогу перколяції значно нижча за провідність нанотрубок у вільному стані.

Виявлено механізм тунелювання у досліджуваних системах та описано його характеристики. Розраховано значення тунельної електропровідності, яка залежить від параметрів ВНТ і товщини міжфазного шару між матрицею та наповнювачем. Встановлено, що після досягнення системою порогу перколяції тунельна електропровідність значно нижча за загальну електро-

провідність системи. Отже, тунелювання – не єдиний механізм переносу зарядів у системах олігоетер–ВНТ після досягнення порогу перколяції. Додатковими механізмами є перенос зарядів через прямі контакти між ВНТ і механізм стрибкоподібної зміни провідності. Тунелювання хоча й сприяє зростанню електропровідності, проте не може забезпечити високий її рівень через наявність тунельного опору. Ефективним способом зменшення тунельного опору є зменшення тунельної відстані, наприклад, за допомогою орієнтації або компактування та використовуючи тонкі нанотрубки.

## Література

1. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, **49**, no. 15: 3187–3204.
2. Eletskiy A. V., Knizhnik A. A., Potapkin B. V., Kenni H. M. Elektricheskie karakteristiki polimernykh kompozitov, sodержaschih uglerodnyie nanotrubki. *UFN*, 2015, **185**, no. 3: 225–270
3. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, **69**: 1486–1498.
4. De Vivo B., Lamberti P., Tucci V., Kuzhir P.P., Maksimenko S.A., Bellucci S. Equivalent Electric Circuits for the Simulation of Carbon Nanotube-Epoxy Composites. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2013, **12**, 5: 696–703.
5. Foygel M., Morris R.D., Anez D., French S., Sobolev V.L. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. *Physical Review B*, 2005, **71**, no. 10: 104201–104208.
6. Kovacs J.Z., Velagala B.S., Schulte K., Bauhofer W. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 2007, **67**, no. 5: 922–928.
7. Souier T., Stefanchik M., Chiesa M. Characterization of multi-walled carbon nanotube–polymer nanocomposites by scanning spreading resistance microscopy. *Nanotechnology*, 2012, **23**: 405704–405712.
8. Souier T., Maragliano C., Stefanchik M., Chiesa M. How to achieve high electrical conductivity in aligned carbon nanotube polymer composites. *Carbon*, 2013, **64**: 150–157.
9. Logakis E., Pandis C., Peoglos V., Pissis P. et al. Structure–property relationships in polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2009, **47**, no. 8: 764–774.
10. Kilbride B. E., Coleman J.N., Fraysse J. et al. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**, no. 7: 4024–4030.
11. Melezhiuk A.V., Sementsov Yu.I., Yanchenko V.V. Sintez tonkih uglerodnyih nanotrubok na soosazhdennyih metalloksidnyih katalizatorah. *Zhurn. prikl. himii*, 2005, **78**, no. 6: 938–944
12. Lysenkov E., Melnyk I., Bulavin L., Klepko V., Lebovka N. Structure of Polyglycols Doped by Nanoparticles with Anisotropic Shape // in L. Bulavin and N. Lebovka (eds.), *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Springer Proceedings in Physics / Switzerland: Springer International Publishing, 2015: 165–198.
13. Kyrysis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels. *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, 1995, **33**: 1737–1750.
14. Lysenkov E.A., Homza Yu.P., Klepko V.V., Kunytskyi Yu.A. Struktura bahatosharovykh karbonanotrubok ta nanokompozitiv na yikh osnovi. *Fiz. i khimiia tverd. tila*, 2010, **11**, no. 2: 361–366.
15. Buldum A., Jian P.L. Contact resistance between carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2001, **63**, no. 16: 161403–161407.
16. Potschke P., Dudkin S.M., Alig I. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate - multiwalled carbon nanotube composites more. *Polymer*, 2003, **44**: 5023–5030.
17. Eletskiy A.V. Holodnyie polevyie emittery na osnove uglerodnyih nanotrubok. *UFN*, 2010, **180**: 897–930.
18. Connor M.T., Roy S., Ezquerro T.A., Balta Calleja F.J. Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites. *Phys. Rev. B*, 1998, **57** (4): 2286–2294.
19. Razavi R., Zare Y., Rhee K.Y. The Roles of Interphase and Filler Dimensions in the Properties of Tunneling Spaces between CNT in Polymer Nanocomposites. *Polymer Composites*, 2018: 1–10, DOI 10.1002/pc.24739.
20. Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.I. Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. *Macromolecules*, 2004, **37**: 9048–9055.
21. Allaoui A., Hoa S.V., Pugh M.D. The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites. *Compos. Sci.*

Technol., 2008, **68**: 410–416.

22. Maiti S., Suin S., Shrivastava N.K., Khatua B. Low percolation threshold in polycarbonate/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites through melt blending with poly (butylene terephthalate). J. Appl. Polym. Sci., 2013, **130**: 543–553.

23. Feng C., Jiang L. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube (CNT)–polymer nanocomposites. Composites, Part A, 2013, **47**: 143–149.

24. Li J., Ma P.C., Chow W.S., To C.K., Tang B.Z., Kim J.K. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. Adv. Funct. Mater., 2007, **17**: 3207–3215.

25. Takeda T., Shindo Y., Kuronuma Y., Narita F. Modeling

and characterization of the electrical conductivity of carbon nanotube-based polymer composites. Polymer, 2011, **52**: 3852–3856.

26. Baxter S.C., Robinson C.T. Pseudo-percolation: critical volume fractions and mechanical percolation in polymer nanocomposites. Compos. Sci. Technol., 2011, **71**: 1273–1279.

27. Mai F., Habibi Y., Raquez J.-M., Dubois P., Feller J.-F., Peijs T., Bilotti E. Poly (lactic acid)/carbon nanotube nanocomposites with integrated degradation sensing. Polymer, 2013, **54**: 6818–6823.

28. Gong S., Zhu Z. H., Li Z. Electron tunnelling and hopping effects on temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, **19** (7): 5113–5120.

*Надійшла до редакції 14 травня 2018 р.*

## Моделирование контактных явлений в системах на основе простых олигоэфиров и углеродных нанотрубок

Э.А. Лысенков<sup>1</sup>, В.В. Кленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского  
ул. Никольска 24, Николаев, 54030, Украина

<sup>2</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
Харьковское шоссе 48, Киев, 02160, Украина

*Методом импедансной спектроскопии проведено исследование электрических свойств систем на основе простых олигоэфиров и углеродных нанотрубок вблизи порога перколяции. Используя теоретические модели было рассчитано контактное сопротивление, которое для различных систем находится в пределах  $10^4$ – $10^6$  Ом. Это объясняет различие электропроводности чистых нанотрубок и исследуемой системы после порога перколяции. Показано, что в системах олигоэфир–УНТ реализуется механизм туннелирования. Рассчитано значение туннельной электропроводности, которая оказалась на несколько порядков меньше, чем общая электропроводность систем олигоэфир–УНТ.*

**Ключевые слова:** контактные явления, олигоэфиры, углеродные нанотрубки, туннельное сопротивление, туннельная электропроводность.

## Simulation of contact phenomena in systems based on oligoethers and carbon nanotubes

*E.A. Lysenkov<sup>1</sup>, V.V. Klepko<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Mykolayiv V.O. Sukhomlinskiy National University  
24, Nikolska Str., Mykolayiv, 54030, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine  
48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*Contact phenomena in nanofilled systems are one of the determining factors that provide high electrical conductivity, so their study is very important. This work is devoted to the review of existing approaches to the simulation of contact phenomena and the description of these models of electrical conductivity of systems based on oligoethers and carbon nanotubes. For research, model systems based on homologous oligoethers and carbon nanotubes were used.*

*Simulation the contact phenomena between nanotubes in oligoether-CNT systems showed that the electrical conductivity of the nanocomposite is usually limited by the contact resistance. For determination of the value of contact resistance between the nanotubes in the oligoether-CNT systems we use approach that allows us to describe the electrical properties of uniformly distributed, fixed solids with cylindrical shape. It is established that the value of the contact resistance depends essentially on the structure of the tubes and the contact geometry. A high contact resistance of nanocomposites may be due to the large width of the gap between the carbon nanotubes through penetration of polymer molecules between the CNT and therefore low probability of tunneling.*

*The tunneling mechanism in the studied systems was revealed and its characteristics were described. The value of the tunnel electrical conductivity, which depends on the parameters of the CNT and the thickness of the interphase layer between the matrix and the filler, is calculated. It was established that after reaching the percolation threshold, the tunnel electrical conductivity is much lower than the overall electrical conductivity of the system. Thus, tunneling is not the only mechanism for charges transfer in oligoether-CNT systems after reaching the percolation threshold. The charges transfer in such systems, as in most of the polymeric nanocomposites, occurs both through direct contacts between the CNT and the hopping mechanism. The high level of the tunnel resistance limits the tunneling effect for charge transfer. An effective way of reducing the tunnel resistance is to reduce the tunnel distance, for example, by orienting or compacting and using thin nanotubes.*

**Keywords:** contact phenomena, oligoethers, carbon nanotubes, tunnel resistance, tunnel electrical conductivity.