

ВПЛИВ МЕТОДУ ПРИГОТУВАННЯ НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков¹, Ю. В. Яковлев², В. В. Клепко²

¹Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського,
Україна,

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Україна

Надійшла до редакції 27. 05. 2014

Використовуючи методи імпедансної спектроскопії та оптичної мікроскопії проведено дослідження мікроструктури та електричних властивостей систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок, виготовлених різними методами. Встановлено, що досліджувані системи проявляють перколяційну поведінку. Виявлено, що при використанні методу змішування у розплаві полімеру поріг електричної перколяції становить 0,4 %, тоді як для систем, виготовлених методом змішування у розчині, — 0,52 %. Встановлено, що у системах, виготовлених методом змішування у розчині, утворюються великі агрегати із нанотрубок завдяки великому часу видалення розчинника. Метод змішування у розплаві є перспективнішим для виготовлення полімерних композитів із низьким порогом перколяції.

Ключові слова: нанокompозити, перколяційна поведінка, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, методи виготовлення нанокompозитів.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Э. А. Лысенков, Ю. В. Яковлев, В. В. Клепко

Используя методы импедансной спектроскопии и оптической микроскопии проведено исследование микроструктуры и электрических свойств систем на основе полиэтиленоксида и углеродных нанотрубок, изготовленных разными методами. Установлено, что исследуемые системы проявляют перколяционное поведение. Обнаружено, что при использовании метода смешивания в расплаве полимера порог электрической перколяции составляет 0,4 %, тогда как для систем, изготовленных методом смешивания в растворе, — 0,52 %. Установлено, что в системах, изготовленных методом смешивания в растворе, образуются большие агрегаты из нанотрубок из-за большого времени удаления растворителя. Метод смешивания в расплаве является более перспективным для изготовления полимерных композитов с низким порогом перколяции.

Ключевые слова: нанокompозиты, перколяционное поведение, углеродные нанотрубки, электропроводность, методы изготовления нанокompозитов.

INFLUENCE OF THE PREPARATION METHOD ON PERCOLATIVE BEHAVIOR OF SYSTEMS BASED ON POLYETHYLENE OXIDE AND CARBON NANOTUBES

E. A. Lysenkov, Yu. V. Yakovlev, V. V. Klepko

The research of microstructure and electric properties of the systems based on polyethylene oxide and carbon nanotubes, prepared by different methods is done using the methods of impedance spectroscopy and optical microscopy. It is set that the probed systems show the percolation behavior. It is discovered that using the method of ultrasonication in melt, the threshold of electric percolation is 0,4 %, and for the system, prepared by the method of ultrasonication in polymer solution — 0,52 %. It is set that in the system, prepared by the method of ultrasonication in polymer solution, the large aggregates of nanotubes was formed via the long time of solvent evaporation. The method of ultrasonication in melt is the most perspective for preparation of polymer nanocomposites with low

percolation threshold.

Keywords: nanocomposites, percolation behavior, carbon nanotubes, conductivity, preparation methods of nanocomposites.

ВСТУП

На сьогодні полімерні нанокомпозити є дуже перспективними матеріалами, які, завдяки поєднанню органічної та неорганічної компоненти, володіють унікальними характеристиками. Одним із найперспективніших нанонаповнювачів для створення полімерних нанокомпозитів є вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Основною проблемою створення таких нанокомпозитів є сильна агрегаційна здатність ВНТ, завдяки їх великій питомій поверхні. Оскільки ВНТ мають нанорозміри, то сила притягання між окремими нанотрубками у агрегатах дуже велика, тому для руйнування агрегату треба прикласти дуже велику енергію [1]. Одним із таких методів руйнування агрегатів є механічне змішування полімеру із наповнювачем за допомогою екструдера. Проте, таке змішування може призводити до руйнування самої полімерної матриці та ВНТ, що негативно позначається на функціональних характеристиках матеріалу. Для забезпечення рівномірного розподілу нанотрубок всередині полімеру, використовують два основних методи — змішування у розчині та змішування у розплаві полімеру [2].

Найзагальніший метод для виготовлення нанокомпозитів на основі полімерів та вуглецевих нанотрубок полягає у змішуванні полімеру та ВНТ у відповідному розчиннику. Перевага цього методу полягає у зниженні в'язкості матриці та зростанні рухливості ВНТ у розчиннику, що забезпечує їх деагрегацію та покращує розподіл у полімері. Цей метод реалізується у три етапи: диспергація нанотрубок у відповідному розчиннику, змішування з полімером (при кімнатній температурі, у вигляді розчину або при підвищеній температурі) та безпосереднє формування нанокомпозита у вигляді плівки або виробу, шляхом видалення розчинника. Для виготовлення нанокомпозитів полімер-ВНТ використовували як органічні розчинники [3] так і воду [4]. Для забезпечення кращого розподілу нанотрубок використовують магнітне змішування,

механічне змішування із застосуванням великих зсувних деформацій і ультразвукове диспергування. Ультразвукове диспергування є найбільш поширеним методом виготовлення полімерних нанокомпозитів, пороте воно має свої обмеження, при використанні хвиль великої потужності, нанотрубки руйнуються, що негативно відображається на їх властивостях [5]. Тому для полегшення диспергації нанотрубки попередньо розчиняють [6; 7; 8]. Так, автори роботи [6] перед диспергацією, ВНТ розчиняли у воді з додаванням 1 % додецилбензосульфону натрію, потім змішували, використовуючи високочастотний диспергатор (12 Вт, 55 кГц) протягом 16—24 год. Проте, після проведення змішування, видалити розчинник повністю не вдалося, що призвело до пластифікації полімеру і до погіршення властивостей нанокомпозиту. Автори роботи [8] досліджували систему епоксидний полімер-ВНТ. Вони показали, що теплопровідність композиту набагато нижча, якщо ВНТ попередньо продиспергувати у розчиннику. Проте залишки розчинника також негативно позначалися на функціональних властивостях.

Альтернативним методом виготовлення нанокомпозитів, на відміну від змішування у розчині, яке має досить високу вартість, є метод змішування у розплаві полімеру, який використовується у промислових масштабах. Цей метод полягає у диспергації ВНТ у полімерну матрицю, яка перебуває у розплавленому стані (стані в'язкої рідини). Метод змішування у розплаві використовували різні дослідники для створення нанокомпозитів на основі полікарбонату [9], поліетиленгліколю [10], поліпропілену [11], полііміду [12] та інших полімерних матриць.

Проте цей метод має ряд недоліків, основним з яких є висока в'язкість полімеру навіть у розплаві. З підвищенням температури полімеру знижується його в'язкість, що приводить до кращого розподілу ВНТ у матриці, проте навіть невеликий локальний перегрів може призвести до погіршення властивостей полімерної матриці. Ще одним

недоліком цього методу є неможливість його застосування для виготовлення полімерних наноконкомпозитів на основі аморфних полімерів, які не здатні до плавлення.

Отже, підбір оптимального методу виготовлення полімерних наноконкомпозитів є дуже важливим і не до кінця вивченим фактором отримання унікальних властивостей нанонаповнених систем. Тому, метою даної роботи було вивчення впливу методу виготовлення на мікроструктуру та перколяційну поведінку наноконкомпозитів на основі поліетиленоксиду на вуглецевих нанотрубках.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

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

Поліетиленоксид $M_w = 10000$ (ПЕО-10000), виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD при вмісті мінеральних домішок 0,1 %. Пітома поверхня — 190 м²/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина (5—10) мкм [13]. Пітома електропровідність ВНТ становить 10 См/см.

Перед використанням ПЕО зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 годин при 80—100°C при залишковому тиску 300 Па. Для дослідження використовували дві серії полімерних наноконкомпозитів на основі ПЕО та ВНТ, які були приготовані двома методами.

Першу серію наноконкомпозитів готували методом ультразвукового змішування у розплаві при температурі 80 °C за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Диспергація тривала неперервно протягом 3 хв на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст ВНТ варіювали в межах (0,1—2) мас. %. (далі %).

Другу серію наноконкомпозитів готували також методом ультразвукового змішування за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44 на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст ВНТ варіювали в межах (0,1—2) %. Спочатку, необхідну кількість ВНТ диспергували у 5 мл розчинника протягом 2,5 хв. Як розчинники

використовували диметилформамід та толуен. Після цього, в отриману дисперсію додавали попередньо приготований розчин ПЕО у 5 мл розчинника і диспергація продовжувалась протягом 2,5 хв. Після змішування отримані зразки сушили у вакуумній шафі при температурі 60°C при залишковому тиску 300 Па до постійної маси.

Дослідження електричних та діелектричних 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 [14]. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц—2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Для отримання мікрознімків систем, що досліджувалися, використовували оптичний мікроскоп (Ningbo Sunny Instruments Co., Ltd, Китай), в окуляр якого вмонтовано цифровий апарат, з'єднаний з комп'ютером. Досліджувані зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 100 мкм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Полімерні системи наповнені ВНТ, що володіють провідними властивостями, завдяки гнучкості та нанорозмірам нанотрубок, характеризуються дуже низькою критичною перколяційною концентрацією (порогом перколяції). Перехід діелектрик-провідник частково описується перколяційною теорією, яка зазвичай використовується для встановлення відношення між мікроструктурою даних систем та їх фізичними властивостями [15—19]. Згідно з перколяційною теорією, у системах після порогу перколяції, співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за

допомогою наступного скейлінгового закону [18]:

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

де σ — провідність системи, p — масова частка провідного нанонаповнювача, p_c — критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (поріг перколяції), t — показник степеня, критичний індекс провідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії.

З іншого боку, провідність систем до порогу перколяції можна описати за допомогою іншого скейлінгового закону, який записується як [19]:

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

де s — критичний індекс.

На рис. 1. зображена залежність електропровідності при постійному струмі від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ПЕО-ВНТ, приготованих різним способом. Для всіх серій досліджуваних систем, стрибкоподібна зміна електропровідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4—1 %. При вмісті 1,5 % ВНТ електропровідність системи майже на два порядки вища за електропровідність до порогу перколяції.

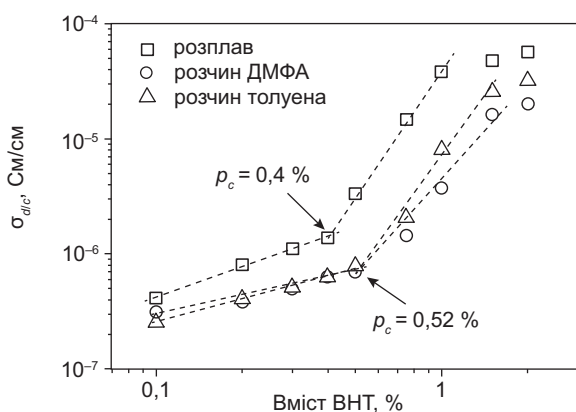
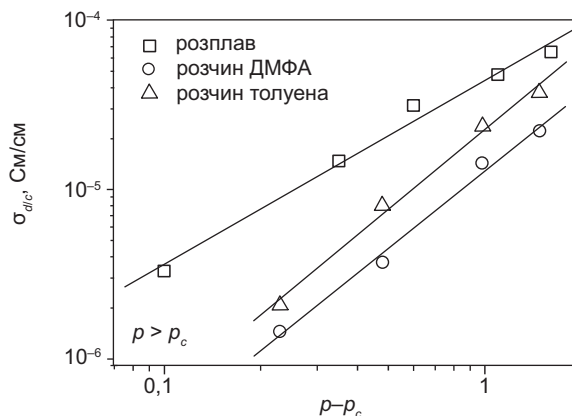


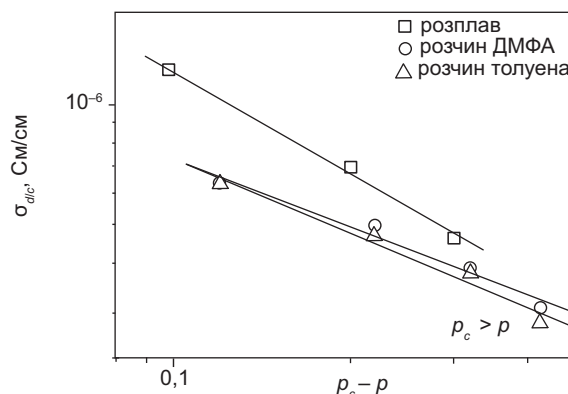
Рис. 1. Перколяційні криві для полімерних нанокомпозитів на основі поліетерів та ВНТ, приготованих різними методами

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (1) для опису експериментальних даних (рис. 1), визначили значення порогу перколяції (p_c) та критичного індексу t , який характеризує структурну організацію нанонаповнювача у композиті та структуру

кластерів. Результати апроксимації представлені на рис. 2а, а значення критичних індексів та порогу перколяції наведені у таблиці.



а



б

Рис. 2. Залежність електропровідності системи ПЕО-ВНТ від: а — $p - p_c$ та б — $p_c - p$ у логарифмічних координатах. Суцільна лінія — апроксимація: а — рівн. (1) та б — рівн. (2)

Із отриманих значень порогів перколяції для нанокомпозитів, виготовлених різними методами (табл.), видно, що системи, приготовані методом змішування у розплаві характеризуються значенням порогу перколяції 0,4 %, яке є нижчим ніж p_c для систем, приготованих методом змішування у розчині. Системи, приготовані методом змішування у різних розчинниках характеризуються однаковим значенням порогу перколяції, який становить 0,52 %. Низьке значення порогу перколяції для всіх досліджуваних систем пояснюється великою анізотрією форми ВНТ (відношення довжина/діаметр становить приблизно 100—200).

Результати апроксимації перколяційних кривих згідно з рвн. (1) та (2)

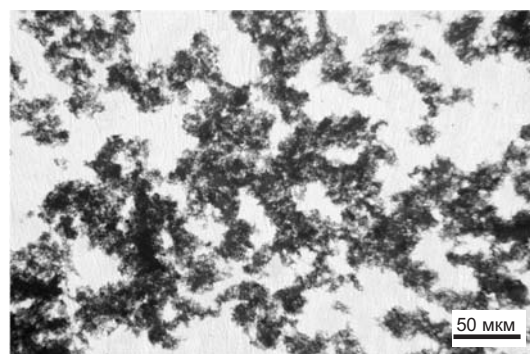
Назва	$p_c, \%$	t	s
ПЕО-ВНТ (у розплаві)	$0,40 \pm 0,02$	$1,08 \pm 0,07$	$0,84 \pm 0,06$
ПЕО-ВНТ (у розчині ДМФА)	$0,52 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,10$	$0,56 \pm 0,07$
ПЕО-ВНТ (у розчині толуена)	$0,52 \pm 0,03$	$1,57 \pm 0,09$	$0,62 \pm 0,07$

Значення критичних індексів електропровідності значно залежать і від методу приготування нанокомпозитів, і від складу розчинника, який використовується для розчинення полімеру. Згідно з [20] значення $t \approx 2$ передбачає тривимірний статистичний розподіл провідних частинок у діелектричному середовищі, а $t \approx 1,2$ — двовимірний розподіл. Так, для системи ПЕО-ВНТ, виготовленої методом змішування у розплаві, $t = 1,08 \pm 0,07$, що свідчить про утворення дефектної двовимірної перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [20]. Утворення двовимірної перколяційної сітки виникає в умовах обмеженого об'єму, які створюють кристаліти, що ростуть. Відомо, що при рості, кристаліти виштовхують нанотрубки на межу розподілу між ними, що і спричиняє утворення двовимірної структури [21]. Для систем, приготованих методом диспергування у розчиннику, значення критичних індексів виявились вищими і становлять $1,51 \pm 0,10$ (розчинник ДМФА) та $1,57 \pm 0,07$ (розчинник толуен). Подібні значення t близькі до значень, отриманих для систем ППГ-ВНТ ($t = 1,43$) [22] та полівінілової спирт-КНТ ($t = 1,36$) [23]. У випадку наповнення нанотрубками, значення критичного індексу t , яке лежить у межах від 1,2 до 2, не вказує на зменшення розмірності системи, а, очевидно, пояснюється процесами агрегації ВНТ після приготування даних систем [22]. На нашу думку, формування провідної сітки, завдяки сильному притяганню між індивідуальними ВНТ, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірне розподілення частинок нанонаповнювача. Відмінність у значеннях критичних індексів електропровідності, для

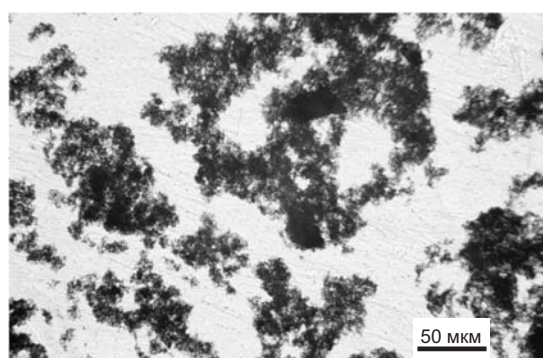
системи, приготованих методом розчинення у різних розчинниках, пояснюється різними характеристиками розчинників, зокрема полярністю та температурою кипіння. Так, для толуену температура кипіння $T_{\text{кип}} = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$, а для ДМФА — $T_{\text{кип}} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$. Різна температура кипіння приводить до різних часів випаровування розчинника під час вакуумної сушки.

Згідно з теорією перколяції, використовуючи експериментальні дані для провідності до порога перколяції та рвн. (2) можна визначити критичний індекс s . В теорії перколяції, s пов'язане з розмірами провідних зон, що складаються з ВНТ, які утворюють кластери. Згідно з [20, 24] s характеризує середнє число ВНТ у будь-якому кластері. На рис. 2б. зображено залежності електропровідності при постійному струмі для систем на основі ПЕО-ВНТ, виготовлених різними методами, у координатах рвн. (2). Значення індексів s для досліджуваних систем приведені у таблиці. Значення s для системи ПЕО-ВНТ, приготованої методом диспергації у розплаві становить $0,84 \pm 0,06$. Значення індексів s для систем, виготовлених методом змішування у розчині виявились нижчими і становлять $0,56 \pm 0,07$ (розчинник ДМФА) та $0,62 \pm 0,07$ (розчинник толуен). Більше значення критичного індексу вказує на те, що для утворення кластерів, з однаковим ефективним об'ємом у системі, потрібно взяти більшу кількість ВНТ, ніж у випадку систем, виготовлених методом змішування у розчині. Цей факт пояснюється тим, що з ростом кристалітів, які виштовхують ВНТ на границю їх розділу, утворюються більш щільні кластери [21].

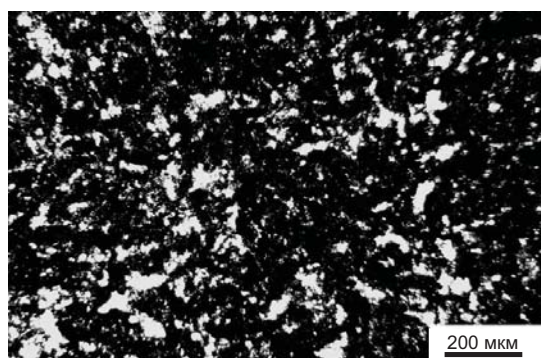
Значення порогу перколяції та структура перколяційних кластерів для систем ПЕО-ВНТ підтверджується мікроскопічними даними. На рис. 3. зображені мікрознімки досліджуваних систем.



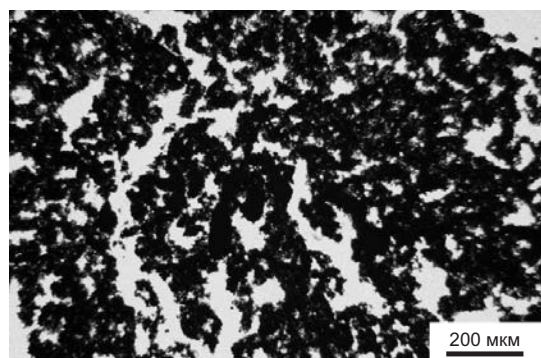
а



б



в



г

Рис. 3. Мікрофотографії нанокомпозитів на основі ПЕО, наповненого 0,5 % (а, б), 0,7 % (в, г) ВНТ, виготовлених методами змішування у розплаві (а, в) та розчині ДМФА (б, г)

З рис. 3а видно, що при вмісті ВНТ після дослідження порогу перколяції, нанотрубки утворюють перколяційні «неперевні» кластери, які з'єднуються між собою. Для систем, виготовлених змішуванням у розчині рис. 3б, при вмісті 0,5 % ВНТ, кластери не контактують між собою, що і підтверджує дані рис. 1. З рис. 3б. Також видно, що утворюються дуже великі агрегати із ВНТ. Такі ж великі агрегати спостерігаються для цієї системи і при більших наповненнях (рис. 3в). Для системи ПЕО-ВНТ, виготовленої методом змішування у розплаві, при високому вмісті ВНТ агрегати також спостерігаються (рис. 3г), але вони менші і більш рівномірно розподілені. Рівномірний розподіл нанотрубок та їх агрегатів приводить до нижчих значень порогів перколяції (рис. 1).

Отже, використання розчинника дійсно могло покращити дисперсію нанотрубок. Проте процес видалення розчинника займав досить тривалий час, при цьому поступово знижувалась в'язкість системи, що сприяло помітним процесам агрегації. На відміну від цього в системах виготовлених ультразвуковою диспергацією в розплаві висока в'язкість суттєво погіршувала умови диспергації, проте в той самий час висока в'язкість кінетично стабілізувала дисперсію нанотрубок і хоча на мікрофотографіях помітно присутність агрегатів, але вони менші, а їх розподіл більш рівномірний.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень було вивчено вплив методу виготовлення на структуру та властивості систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що досліджувані системи проявляють перколяційну поведінку. Виявлено, що використання методу змішування нанокомпозитів у розплаві полімеру приводить до нижчого значення порогу перколяції (0,4 %) ніж використання методу змішування у розчині, де поріг перколяції становив більше 0,5 %. Вищі пороги перколяції пояснюються тривалим часом видалення розчинника із системи, за який нанотрубки агрегують. При виготовленні нанокомпозитів із розчину, після диспергації, в'язкість наростає

дуже швидко, що і перешкоджає утворенню великих агрегатів. Встановлено, що поріг перколяції і структура перколяційних кластерів значно залежать від фізичних характеристик (температури кипіння, полярності) розчинника. Показано, що значення порогів перколяції підтверджується мікроскопічними знімками. Мікрознімки підтверджують утворення великих агрегатів при виготовленні нанокомпозитів методом змішування у розчині. На мікрознімках систем, виготовлених методом змішування у розплаві, також виявлені агрегати із ВНТ, але вони менші, а їх розподіл більш рівномірний. Отже, метод змішування нанокомпозитів у розплаві є більш ефективним, потребує менше затрат і приводить до нижчих порогів перколяції нанопоповнених систем, а для модифікації методу змішування у розчині необхідно зменшити час видалення розчинника.

ЛІТЕРАТУРА

- Saleh N. B., Pfefferle L. D., Elimelech M. Influence of biomacromolecules and humic acid on the aggregation kinetics of single-walled carbon nanotubes // *Environ. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 44. — P. 2412—2418.
- Huang Y. Y., Terentjev E. M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties // *Polymers.* — 2012. — Vol. 4. — P. 275—295.
- Ausman K. D., Piner R., Lourie O., Ruoff R. S., Korobov M. Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104, No. 38. — P. 8911—8915.
- Kharissova O. V., Kharisov B.I., de Casas Ortiza E. G. Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents // *RSC Adv.* — 2013. — Vol. 3. — P. 24812—24852.
- Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C. In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering // *Langmuir.* — 2004. — Vol. 20. — P. 10367—10370.
- Islam M. F., Rojas E., Bergey D. M., Johnson A. T., Yodh A. G. High Weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water // *Nano Lett.* — 2003. — Vol. 3. — P. 269—273.
- Barrau S., Demont P., Perez E., Peigney A., Laurent C., Lacabanne C. DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites // *Macromolecules.* — 2003. — Vol. 36. — P. 9678—9680.
- Bryning M. B., Milkie D. E., Islam M. F., Kikawa J. M., Yodh A. G. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87. — P. 161901—161909.
- Poetschke P., Bhattacharyya A. R., Janke A., Goering H. Melt mixing of polycarbonate / multiwallcarbon nanotube composites // *Compos. Interfaces* 2003. — Vol. 10. — P. 389—404.
- Lebovka N. I., Lysenkov E. A., Goncharuk A. I., Gomza Yu. P., Klepko V. V., Boiko Yu. P. Phase behavior, microstructure and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite // *Journal of Composite Materials.* — 2011. — Vol. 45, No. 24. — P. 2555—2566.
- Bhattacharyya A. R., Sreekumar T. V., Liu T., Kumar S., Ericson L. M., Hauge, R. H. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite // *Polymer.* — 2003. — Vol. 44. — P. 2373—2377.
- Siochi E. J., Working D. C., Park C., Lillehei P. T., Rouse J. H., Topping C. C. Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers // *Composites, Part B.* — 2004. — Vol. 35B. — P. 439—446.
- Melezhyk A. V., Sementsov Yu. I., Yanchenko V. V. Synthesis of fine carbon nanotubes co-deposited at metallic oxide catalysts. // *Appl. Chem.* — 2005. — Vol. 78. — P. 938—943.
- Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels // *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics.* — 1995. — Vol. 33. — P. 1737—1750.
- Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites // *Polymer.* — 2003. — Vol. 44. — P. 5893—5899.
- Mierczynska A., Mayne-L'Hermite M., Boiteux G. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2007. — Vol. 105, No. 1. — P. 158—168.
- McCullen S. D., Stevens D. R., Roberts W. A., Ojha S. S., Clarke L. I., Gorga R. E. Morphological, electrical, and mechanical characterization of

- electrospun nanofiber mats containing multi-walled carbon nanotubes // *Macromolecules*. — 2007. — Vol. 40, No. 4. — P. 997—1003.
18. Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories // *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Vol. 27, No. 25. — P. 1722—1725.
 19. Webman I., Jortner J., Cohen M. H. Critical exponents for percolation conductivity in resistor networks // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Vol. 16, No. 6. — P. 2593—2596.
 20. Stauffer D, Aharony A. Introduction to percolation theory. — London: Taylor and Francis, 1994. — 318 p.
 21. Li Y.-J., Xu M., Feng J.-Q. Effect of the matrix crystallinity on the percolation threshold and dielectric behavior in percolative composites // *J. of Appl. Polym. Sci.* — 2007. — Vol. 106. — P. 3359—3365.
 22. Lysenkov E. A., Yakovlev Y. V., Klepko V. V. Percolative properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes // *Ukr. Phys. J.* — 2013 — Vol. 58, No. 4. — P. 378—384.
 23. Kilbride B. E., Coleman J. N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W. J. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films // *J. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 92, No. 7. — P. 4024—4030.
 24. Gefen Y., Aharony A., Alexander S. Anomalous diffusion on percolating clusters // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50, No. 1. — P. 77—80.
 5. Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C. In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering // *Langmuir*. — 2004. — Vol. 20. — P. 10367—10370.
 6. Islam M. F., Rojas E., Bergey D. M., Johnson A. T., Yodh A. G. High Weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nano tubes in water // *Nano Lett.* — 2003. — Vol. 3. — P. 269—273.
 7. Barrau S., Demont P., Perez E., Peigney A., Laurent C., Lacabanne C. DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites // *Macromolecules*. — 2003. — Vol. 36. — P. 9678—9680.
 8. Bryning M. B., Milkie D. E., Islam M. F., Kikkawa J. M., Yodh A. G. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87. — P. 161901—161909.
 9. Poetschke P., Bhattacharyya A. R., Janke A., Goering H. Melt mixing of polycarbonate/multiwallcarbon nanotube composites // *Compos. Interfaces*. — 2003. — Vol. 10. — P. 389—404.
 10. Lebovka N. I., Lysenkov E. A., Goncharuk A. I., Gomza Yu. P., Klepko V. V., Boiko Yu. P. Phase behavior, microstructure and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite // *Journal of Composite Materials*. — 2011. — Vol. 45, No. 24. — P. 2555—2566.
 11. Bhattacharyya A. R., Sreekumar T. V., Liu T., Kumar S., Ericson L. M., Hauge, R. H. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite // *Polymer*. — 2003. — Vol. 44. — P. 2373—2377.
 12. Siochi E. J., Working D. C., Park C., Lillehei P. T., Rouse J. H., Topping C. C. Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers // *Composites, Part B*. — 2004. — Vol. 35B. — P. 439—446.
 13. Melezhyk A. V., Sementsov Yu. I., Yanchenko V. V. Synthesis of fine carbon nanotubes co-deposited at metallic oxide catalysts. // *Appl. Chem.* — 2005. — Vol. 78. — P. 938—943.
 14. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels // *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*. — 1995. — Vol. 33. — P. 1737—1750.
 15. Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-

LITERATURA

1. Saleh N. B., Pfefferle L. D., Elimelech M. Influence of biomacromolecules and humic acid on the aggregation kinetics of single-walled carbon nanotubes // *Environ. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 44. — P. 2412—2418.
2. Huang Y. Y., Terentjev E. M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties // *Polymers*. — 2012. — Vol. 4. — P. 275—295.
3. Ausman K. D., Piner R., Lourie O., Ruoff R. S., Korobov M. Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. — 2000. — Vol. 104, No. 38. — P. 8911—8915.
4. Kharissova O. V., Kharisov B. I., de Casas Ortiza E. G. Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents // *RSC Adv.* — 2013. — Vol. 3. — P. 24812—24852.

- epoxy composites // *Polymer*. — 2003. — Vol. 44. — P. 5893—5899.
16. Mierczynska A., Mayne-L’Hermite M., Boiteux G. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2007. — Vol. 105, No. 1. — P. 158—168.
 17. McCullen S. D., Stevens D. R., Roberts W. A., Ojha S. S., Clarke L. I., Gorga R. E. Morphological, electrical, and mechanical characterization of electrospun nanofiber mats containing multi-walled carbon nanotubes // *Macromolecules*. — 2007. — Vol. 40, No. 4. — P. 997—1003.
 18. Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories // *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Vol. 27, No. 25. — P. 1722—1725.
 19. Webman I., Jortner J., Cohen M. H. Critical exponents for percolation conductivity in resistor networks // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Vol. 16, No. 6. — P. 2593—2596.
 20. Stauffer D, Aharony A. Introduction to percolation theory. — London: Taylor and Francis, 1994. — 318 p.
 21. Li Y.-J., Xu M., Feng J.-Q. Effect of the matrix crystallinity on the percolation threshold and dielectric behavior in percolative composites // *J. of Appl. Polym. Sci.* — 2007. — Vol. 106. — P. 3359—3365.
 22. Lysenkov E. A., Yakovlev Y. V., Klepko V. V. Percolative properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes // *Ukr. Phys. J.* — 2013 — Vol. 58, No. 4. — P. 378—384.
 23. Kilbride B. E., Coleman J. N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W.J. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films // *J. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 92, No. 7. — P. 4024—4030.
 24. Gefen Y., Aharony A., Alexander S. Anomalous diffusion on percolating clusters // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50, No. 1. — P. 77—80.