

## Особливості перколоційної поведінки в системі ПЕГ400–КНТ: вплив режимів змішування

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

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського  
24, вул. Нікольська, Миколаїв, 54030, Україна

*Вивчено вплив режимів змішування нанотрубок на електропровідність та перколоційні властивості в системі поліетиленгліколь ( $M_w=400$ )–карбонананотрубки. Показано, що варіювання часу та способу диспергації карбонананотрубок в олігомері призводить до зміни електропровідності в системі та порогів перколоції. Найменші значення порогу перколоції ( $C_c=0,3\%$ ) спостерігаються при ультразвуковому диспергуванні нанотрубок протягом 0,5 хв., а найбільші при механічному змішуванні ( $C_c=0,52\%$ ). Перколоційна поведінка залежності провідності  $\sigma_{dc}$  системи від концентрації з карбонананотрубок описана в рамках скейлінгового підходу:  $\sigma_{dc}(C) = \sigma_o(C-C_c)^t$ , де значення критичного індексу ( $t$ ) змінюється від 0,6 – механічне змішування, до 1,3 – ультразвукове диспергування.*

**Ключові слова:** поліетиленгліколь, карбонананотрубки, поріг перколоції, режими змішування, критичний індекс.

### Вступ.

Створення полімерних композитів наповнених карбонананотрубками (КНТ), привертає велику увагу з боку дослідників. Особливістю використання КНТ як наповнювача є досягнення малих порогів перколоції за рахунок великого значення аспектного співвідношення. Здатність КНТ до агрегації створює додаткові труднощі при виготовленні наповнених полімерів. Карбонананотрубки, зокрема отримані методом CVD (хімічного осадження з парової фази) мають вигляд міцно переплетених початкових агрегатів [1]. Наявність таких агрегатів у наповненні системі істотно погіршує ряд її властивостей [2]. Щодо електричних властивостей, наявність початкових агрегатів збільшує поріг електричної перколоції, тому такі агрегати можна розглядати як частинки зі зменшеним значенням ефективного аспектного співвідношення. Для їх руйнування застосовують різні методи, наприклад механічний, ультразвуковий, введення за допомогою розчинника тощо. Так, у середовищах з низькою в'язкістю найбільш ефективний метод ультразвукового диспергування. Зсуvinі зусилля, що виникають під час дії механічних коливань ультразвукової частоти в рідині, дають змогу ефективно руйнувати агрегати частинок [3]. Проте, тривала дія ультразвуку призводить до руйнування самих нанотрубок, що може збільшувати пороги перколоції [4, 5]. Тому основною проблемою є досягнення оптимальних умов диспергації, за яких у системі зменшується ступінь агрегації КНТ і процеси їх руйнування незначні [6]. Крім цього, надлишок

поверхневої енергії КНТ призводить до зростання вторинних агрегатів у системі, що негативно впливає на провідність. В роботі наведені результати досліджень впливу умов приготування на поріг перколоції в системі на основі поліетиленгліколю та КНТ.

### Експериментальна частина.

Для дослідження використовували поліетиленгліколь ПЕГ400 ( $M_w=400$ ) виробництва компанії Merck і багатошарові карбонананотрубки виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) – виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів), вміст мінеральних домішок 0,1 %, питома поверхня 190 м<sup>2</sup>/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина 5–10 мкм. Перед використанням поліетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2 год. за температури 80–100 °C і залишкового тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового (УЗ) і механічного змішування. Ультразвукове змішування відбувалось за допомогою диспергатора УЗДН-2Т за частоти УЗ 22 кГц і потужності 400 Вт. Механічне змішування відбувалось з використанням механічної мішалки за швидкості обертання 300 об/хв і діаметра гвинта 15 мм. Час УЗ змішування 0,5; 2,5; 5,0 і 10,0 хв., механічного змішування – 5 хв.

Дослідження електричних властивостей проводили за допомогою методу 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

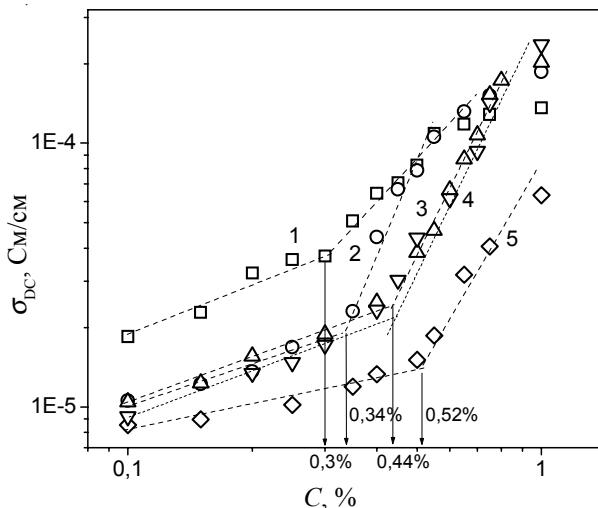


Рис. 1. Концентраційні залежності електричної провідності систем ПЕГ400–КНТ: 1 – УЗ 0,5 хв; 2 – УЗ 2,5 хв.; 3 – УЗ 5 хв.; 4 – УЗ 10 хв. і 5 – механічне змішування

була визначена питома провідність за постійного струму:  $\sigma_{DC} = \frac{A}{Z_{DC}}$ , де  $A = \frac{d}{S}$  – формфактор комірки;  $d$  і

$S$  – міжелектродна відстань і площа електродів відповідно [7]. Виміри проводили за кімнатної температури і частотного діапазону 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм. Особливості фазового розподілу КНТ у ПЕГ 400 вивчали також за допомогою оптичної мікроскопії. Мікрозображення зразків «на просвічування» були отримані з використанням оптичного мікроскопа XY-B2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 та системою обробки зображення AMCAP/VIDCAP.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

Результати досліджень електропровідності систем ПЕГ400–КНТ, отриманих за допомогою ультразвукової диспергації та механічного змішування, подані на рис. 1.

Як видно з рисунка, варіювання часу та способу диспергації КНТ в олігомері призводить до зміни як електропровідності в системі до порога переколюції, що може бути пов’язано з різною морфологією агрегатів,

що формуються, так і порогів переколюції. Найменші значення порога переколюції ( $C_p$ ), що дорівнюють 0,3 %, спостерігаються при УЗ диспергуванні протягом 0,5 хв. (рис. 1, крива 1). Збільшення часу диспергування призводить до поступового зміщення порога переколюції у бік більших концентрацій КНТ. При цьому за УЗ диспергування понад 5 хв. поріг переколюції практично не змінюється (рис. 1, криві 3, 4). За механічного змішування поріг переколюції був найбільшим, рівним 0,52 %.

Для пояснення ефектів, що спостерігаються на переколюційних залежностях  $\sigma_{DC}(C)$ , проводили мікрофотографічні дослідження. Мікрофотографії для досліджуваних систем подані на рис. 2.

Перша мікрофотографія (рис. 2a) характеризує типову картину до порога переколюції: система незв’язаних, або мало зв’язаних окремих кластерів, неперервний кластер відсутній. На рис. 2б–г подані мікрофотографії в області переколюції (або близькій) для різних режимів змішування. Як видно з рисунків, фазова структура кластерів змінюється залежно від режиму змішування. За мінімального часу змішування ультразвуком (рис. 2б) формується переколюційна сітка наповнювача у вигляді двох «квазіфаз»: розпущені з добре розвинуту поверхнею (сірі області фази наповнювача) та щільної (темні області). За УЗ диспергування протягом 5 хв. і довше (рис. 2г) всі агрегати КНТ розпушуються, а щільні агрегати практично відсутні. За механічного ж змішування (рис. 2г) розпушування агрегатів КНТ незначні і практично весь наповнювач перебуває у вигляді щільних агрегатів (темні області на рисунку).

Отже, зміна переколюційної поведінки (порога переколюції) та провідності (область до порога переколюції) системи ПЕГ400–КНТ залежно від режиму змішування пов’язана з особливостями структурування нанонаповнювача в матриці. За УЗ диспергування протягом 0,5 хв. розпушується певна кількість КНТ, які і формують переколюційний кластер. При цьому руйнування нанотрубок не відбувається, а досить велика кількість наповнювача перебуває в агрегованому стані та у вигляді окремих нанотрубок, що і пояснює найвищий рівень провідності в області до порога переколюції (рис. 1, крива 1). Збільшення часу УЗ диспергації, як видно з рис. 1 (криві 2–4), призводить до зсуву порога

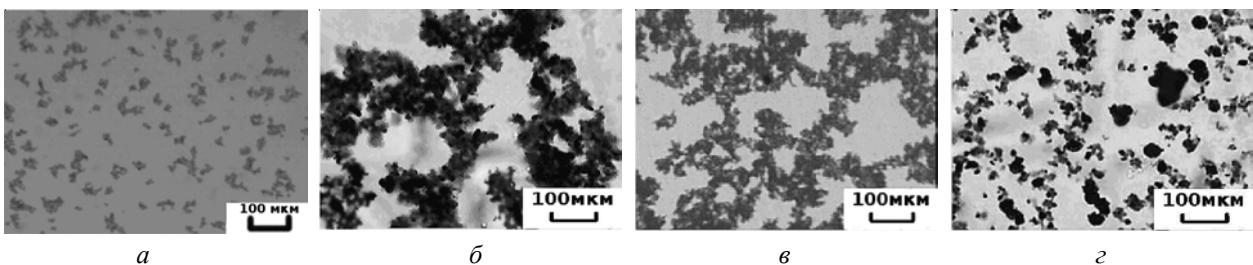


Рис. 2. Мікрофотографії для систем ПЕГ400–КНТ: а – 0,1 % КНТ, УЗ 5 хв.; б – 0,5 % КНТ, УЗ 0,5 хв.; в – 0,5 % КНТ, УЗ 5 хв.; г – 0,5 % КНТ, механічне змішування

Таблиця. Значення  $C_c$  і  $t$  для системи ПЕГ400–КНТ

Метод приготування	$C_c$ , %	$t$
УЗ 0,5 хв.	0,30	0,85
УЗ 2,5 хв.	0,33	1,22
УЗ 5 хв.	0,44	1,26
УЗ 10 хв.	0,45	1,30
Механічне змішування	0,52	0,60

перколяції в бік більших концентрацій. Це пов'язано з руйнуванням як агрегатів (а отже зменшення аспектного відношення), так і окремих КНТ. При цьому відбувається реагрегація окремих КНТ, що зменшує рівень провідності в системі в області до порога перколяції. За механічного ж змішування, наповнювач переважно перебуває у вигляді крупних агрегатів (ефективне аспектне відношення мале), кількість контактів між нанотрубками мала, і тому поріг перколяції збільшується. Наповнювач за такого режиму практично не розпушується і фаза, що складається з окремих КНТ, практично повністю відсутня (або мала), що і призводить до ще більшого зменшення рівнів провідності в області до перколяції.

Для кількісного аналізу поведінки  $\sigma_{dc}(C)$  використовували скейлінговий підхід [8]:

$$\sigma_{dc}(C) = \sigma_o(C - C_c)^t,$$

де:  $C_c$  – критична концентрація;  $t$  – критичний індекс, що характеризує особливості формування перколяційного кластера;  $\sigma_o$  – константа.

Відомо, що за умови статистичного розподілу незважаючи на частинок в об'ємі значення  $t$  лежить у межах 1,6÷2,0. Проте, в реальних полімерних системах значення  $t$  може змінюватись щодо універсальних. Так, процеси агрегації частинок можуть істотно зменшувати значення критичного показника [9, 10]. Зі значень порога перколяції та критичного показника системи ПЕГ400–КНТ залежно від режимів змішування, поданих у таблиці, видно, що варіювання режиму змішування КНТ у ПЕГ призводить не тільки до зміщення порога перколяції, а й до значної зміни  $t$ . Останнє підтверджує наше припущення про зміну морфології перколяційного кластера за різних режимів змішування. Відмінність значень  $t$  від теоретичних може бути пов'язана з високою власною провідністю самої матриці, явищами подвійної перколяції (наприклад, перколяції окремих КНТ чи «провідних каналів»[11]), реагрегацією КНТ, зміною форми та розмірів агрегатів [12]. На сьогодні ця проблема не вирішена повністю і потребує додаткових досліджень.

Отже, дослідження перколяційної поведінки системи ПЕГ400–КНТ показали, що електричні властивості таких систем значною мірою визначаються режимами змішування наповнювача і матриці. Варіація режимів змішування може цілеспрямовано регулювати властивості наповнених композитів, що дуже важливо для сучасних технологій.

## Література

1. Bansal M., Lal C., Srivastava R. // Physica B: Condensed Matter. – 2010. – **405**, No. 7. – P. 1745–1749.
2. Thomassin Jean-Michel, Huynen Isabelle, Jerome Robert, Detrembleur Christophe // Polymer. – 2010. – Vol. 51. – P. 115–121.
3. Yang K, Yi Z., Jing Q. // Chinese Sci. Bulletin. – 2013. – **58**, No. 17. – P. 2082–2090.
4. Blanch A.J., Lenehan C.E., Quinton J.S. // Carbon. – 2011. – **49**, No. 15. – P. 5213–5228.
5. Park K.S., Youn J.R. // Carbon. – 2012. – **50**, No. 6. – P. 2322–2330.
6. Montazeri A. Chitsazzadeh M. // Materials & Design. – 2014. – Vol. 56. – P. 500–508.
7. Lebovka N.I., Lysenkov E.A., Klepko V.V. // J. of Composite Materials. – 2011. – **45**, № 24. – P. 2555–2566.
8. Kirkpatrick S. // Reviews of Modern Physics. – 1973. – **45**, No. 4. – P. 574.
9. Bansal M., Srivastava R., Lal C. // J. of Experimental Nanoscience. – 2010. – **5**, No. 5. – P. 412–426.
10. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A. // Polymer. – 2003. – **44**, No. 19. – P. 5893–5899.
11. Лисенков Е.А., Клепко В.В. // Полімер. журн. – 2011. – **33**, №4. – С. 307–315.
12. Shao W. Z., Xie N., Zhen L., Feng L.C. // J. of Physics: Condensed Matter. – 2008. – **20**, No. 39. – P. 395235.

Надійшла до редакції 23 грудня 2013 р.

## Особенности перколяционного поведения в системе ПЕГ400–КНТ: влияние режимов смещивания

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

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Николаевский национальный университет имени В.О.Сухомлинского  
24, ул. Никольская, Nikolaev, 54030, Украина

*Изучено влияние режимов смещения нанотрубок на электропроводность и перколяционные свойства в системе полиэтиленгликоль ( $M_w=400$ )–карбонанотрубки. Показано, что варьирование времени и способа диспергирования карбонанотрубок в олигомере приводит к изменению электропроводности и порога перколяции. Наименьшие значения порога перколяции ( $C_c = 0,30 \%$ ), наблюдаются при ультразвуковом диспергировании в течение 0,5 мин., а самые большие – при механическом смещении ( $C_c = 0,52 \%$ ). Перколяционное поведение проводимости ( $s_{dc}$ ) системы от концентрации ( $C$ ) карбонанотрубок описано в рамках скейлингового подхода:  $s_{dc}(C) = s_o(C - C_c)^t$ , где значение критического индекса ( $t$ ) изменяется от 0,6 – механическое смещение, к 1,3 – ультразвуковое диспергирование.*

**Ключевые слова:** полиэтиленгликоль, карбонанотрубки, порог перколяции, режимы смещения, критический индекс.

## Features percolation behavior in the PEG400–CNT system: effect of blending modes

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

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kiyy 02160, Ukraine

Vasyl Sukhomlynsky National University of Mykolaiv  
24, Nikolska str., Mykolaiv, 54030, Ukraine

*The effect of blending modes on the electrical and percolation properties of polyethylene glycol ( $M_w=400$ )–carbon nanotubes systems were studied. It is shown that the variation in time and mode dispersion of carbon nanotubes in oligomers leads to a change in the electrical conductivity percolation thresholds in the system. The lowest percolation threshold ( $C_c = 0,30 \%$ ) observed for the system with ultrasound mixing for 0,5 minutes and the largest for mechanical mixing ( $C_c = 0,52 \%$ ). Percolation behavior for conductivity ( $s_{dc}$ ) was described as function of concentration  $C$  of carbon nanotubes under scaling approach:  $s_{dc}(C) = s_o(C - C_c)^t$ , where critical indices value ( $t$ ) varied from 0,6 – mechanical mixing, to 1,3 – ultrasound mixing.*

**Keywords:** polyethylene glycol, carbon nanotubes, percolation threshold, blending modes, critical index.