

Е.А. ЛИСЕНКОВ,^{1,2} Ю.В. ЯКОВЛЕВ,¹ В.В. КЛЕПКО¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
(Харківське шосе, 48, Київ 02160; e-mail: ealisenkov@mail.ru)

² Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
(Вул. Нікольська, 24, Миколаїв 54030)

ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

УДК 539.2:537.31

Методом імпедансної спектроскопії досліджено електричні та діелектричні властивості систем на основі поліпропіленгліколю та вуглецевих нанотрубок. Виявлено, що дані системи проявляють фрактальну поведінку. Визначено поріг перколяції для досліджуваних систем, який становить 0,45%. Із використанням скейлінгового підходу було визначено критичний індекс провідності $t = 1,43$. Встановлено, що процеси переносу зарядів добре описуються в рамках моделі міжкластерної поляризації.

Ключові слова: метод імпедансної спектроскопії, поріг перколяції, вуглецеві нанотрубки.

1. Вступ

Одним із важливих питань фундаментальної фізики є вивчення критичних явищ. Здебільшого критичні явища спостерігаються в системах при фазових переходах другого роду. В таких системах проявляються великі флуктуації з нескінченним радіусом кореляції. При цьому система є нелінійною. Аналогом критичних явищ є явище перколяції. На відміну від температурних фазових переходів, де перехід між двома фазами відбувається при критичній температурі, перколяційний перехід являється геометричним фазовим переходом. Поріг перколяції, або критична концентрація розділяє дві фази: у одній фазі кластери визначеної довжини, в іншій – кластери нескінченної довжини [1].

У зв'язку із стрімким розвитком нанотехнологій, широка увага науковців приділяється нанонаповненим системам. Як наповнювач у таких системах використовують оксиди металів, шаруваті силікати, аеросил, тощо. Одним з перспективних

наповнювачів є вуглецеві нанотрубки (ВНТ). ВНТ та нановолокна викликають підвищену увагу науковців у зв'язку з можливістю їх застосування в різних областях науки і техніки. Напівпровідникові властивості ВНТ дозволяють використовувати їх для емісійних дисплеїв, засобів зберігання інформації та інших електричних пристроїв [2]. Крім того, ВНТ мають значну еластичність, твердість та пружність, що дозволяє використовувати їх у складі різних нанокомпозитів. Додавання відносно невеликої кількості ВНТ в існуючий полімерний матеріал істотно змінює деякі його властивості (електропровідність, теплопровідність, механічну міцність), що пов'язано з утворенням неперервного (перколяційного) кластера [3].

Існує велика кількість публікацій, присвячених вивченню полімерних систем, наповнених ВНТ. Наприклад, в роботі [4] автори вводили до складу епоксидного полімеру багатопшарові ВНТ методом ультразвукового змішування. При цьому поріг перколяції був зафіксований при вмісті нанотрубок 0,05%. В роботі [5] системи на основі поліетилену високої густини та одностінних ВНТ го-

© Е.А. ЛИСЕНКОВ, Ю.В. ЯКОВЛЕВ,
В.В. КЛЕПКО, 2013

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 4

тували методом гарячого пресування та отримали значення порога перколяції рівне 0,25%. Автори роботи [6] показали, що поріг перколяції для систем поліетиленоксид–ВНТ становить 0,45%. Проте, основна кількість робіт з даної тематики носить здебільшого матеріалознавчий характер. Тому метою даної роботи було вивчення явища перколяції у нанонаповнених системах з фундаментальної точки зору, використовуючи теорію перколяції та скейлінговий підхід.

2. Експериментальна частина

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліпропіленгліколю (ППГ) та електропровідних анізотричних нанонаповнювачів – вуглецевих нанотрубок.

Поліпропіленгліколь $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich, був вибраний полімерною матрицею.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ “Спецмаш” (Україна) виготовлені методом хімічного осадження парів при вмісті мінеральних домішок 0,1% [7]. Питома поверхня – 190 м²/г, зовнішній діаметр 40 нм, довжина 5–10 мкм.

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

Для встановлення впливу наповнювача на процеси переносу 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. Із отриманих залежностей $Z''(Z')$ визначали опір зразків при постійному струмі (R_{dc}) [8]. Виміри проводили в температурному інтервалі від 0° до 40° і 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 фотоапарат, з'єднаний з комп'ютером. Досліджувані зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 50 мкм.

3. Результати та їх обговорення

Полімерні системи, наповнені ВНТ, що мають електропровідні властивості, 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 [4–6, 9, 10]. Згідно з перколяційною теорією, у системах після порога перколяції, співвідношення між електропровідністю та вмістом електропровідного нанонаповнювача описується за допомогою такого скейлінгового закону [10]:

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

де σ – електропровідність системи, p – масова частка електропровідного нанонаповнювача, p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (поріг перколяції), t – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії. В залежності від способу приготування систем, типів полімерної матриці та наповнювача, критичний індекс t змінюється від 0,9 [11] до 4,9 [12].

З іншого боку, провідність систем до порога перколяції можна описати за допомогою іншого скейлінгового закону, який записується як [9]:

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

де s – критичний індекс, який змінюється від 0,42 [3] до 0,73 [13].

Для полімерних систем залежності $Z''(Z')$ (діаграми Найквіста) у класичному варіанті являють собою півкола, що мають відхилення в низькочастотній області. Ці відхилення є наслідком поверхневих поляризаційних ефектів, які стають більш очевидними з посиленням сегментальної рухливості в полімерній системі. При частотах, нижчих за частоту, що відповідає мінімуму Z'' , поверхневі процеси домінують над об'ємними, а значення Z' цих мінімумів відповідає об'ємному опорі матеріалу R_{dc} . Із залежностей комплексного імпедансу була визначена провідність за постійного струму:

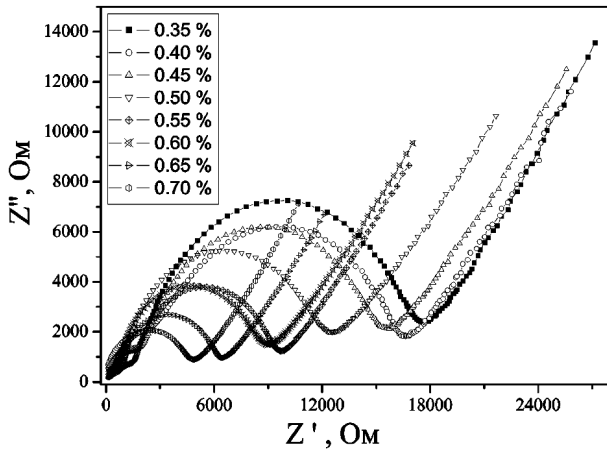


Рис. 1. Залежність $Z''(Z')$ для систем ППГ-ВНТ

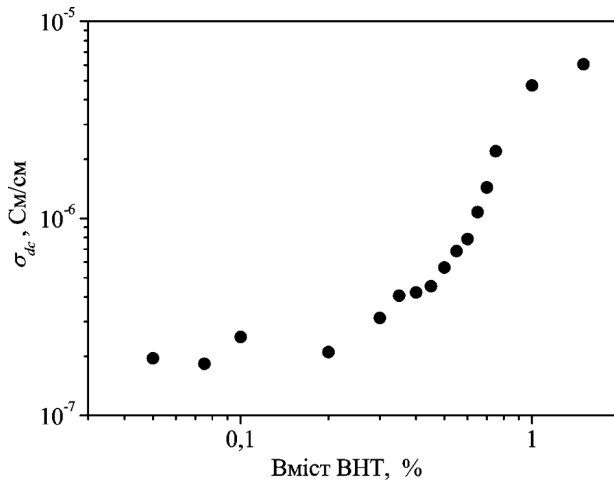


Рис. 2. Залежність електропровідності при постійному струмі системи ППГ-ВНТ від вмісту нанотрубок при $T = 293 \text{ K}$

$\sigma_{dc} = d/(SR_{dc})$, де S – площа зразка; d – товщина зразка [8]. На рис. 1 наведено діаграми Найквіста для системи ППГ-ВНТ з різним вмістом наповнювача.

На рис. 2 зображена залежність електропровідності при постійному струмі (σ_{dc}) від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ППГ-ВНТ. Сходиноподібна зміна електропровідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається в інтервалі концентрацій 0,4–0,6%. При вмісті 0,7% ВНТ електропровідність системи на порядок перевищує електропровідність до перколяційного порога.

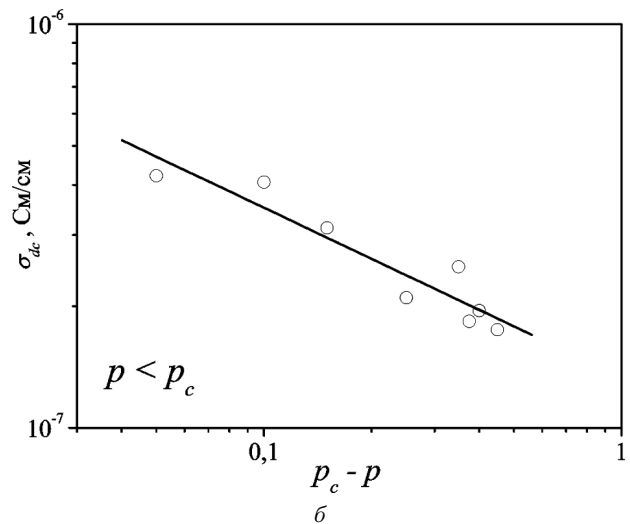
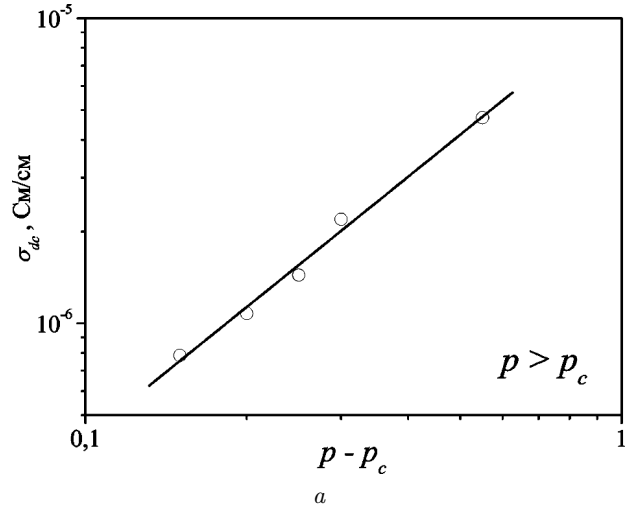


Рис. 3. Залежність електропровідності системи ППГ-ВНТ від: а – $p - p_c$, б – $p_c - p$ у логарифмічних координатах. Суцільна лінія – апроксимація рівняння (1) (а) та рівняння (2) (б)

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівняння (1) для опису експериментальних даних (рис. 3) визначили поріг перколяції (p_c) та критичний індекс t , який характеризує структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Результати апроксимації наведені на рис. 3,а. Значення порога перколяції для системи ППГ-ВНТ становить 0,45%, а $t = 1,43 \pm 0,07$, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [1, 3].

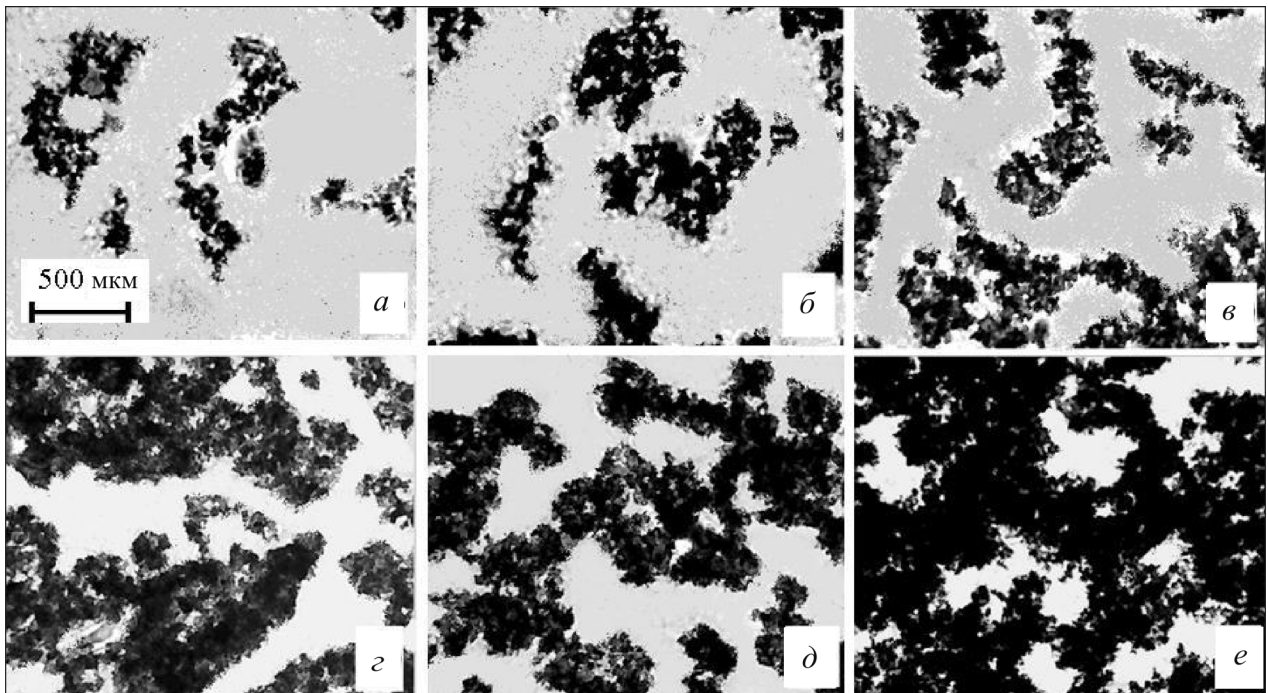


Рис. 4. Мікроснімки систем ППГ–ВНТ. Вміст нанотрубок: *a* – 0,075%; *б* – 0,1%; *в* – 0,3%; *г* – 0,4%; *д* – 0,5%; *е* – 0,75%

Значення критичного індексу t значно нижче за теоретичне значення $t \approx 2$. Згідно з [1] значення $t \approx 2$ передбачає однорідний розподіл електропровідних частинок у діелектричному середовищі. Такі низькі значення t дуже близькі до значень, отриманих для систем поліепоксид–ВНТ ($t = 1,2$) [4] та полівінілового спирту–ВНТ ($t = 1,36$) [14]. У нашому випадку низьке значення критичного індексу t не вказує на зменшення розмірності системи, а, очевидно, пояснюється процесами агрегації ВНТ після приготування даних систем. На нашу думку, формування електропровідної сітки, завдяки сильному притяганню між індивідуальними ВНТ, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірний розподіл частинок нанонаповнювача.

Використовуючи експериментальні дані для електропровідності до порога перколяції та рівняння (2) можна визначити критичний індекс s . На рис. 3, *б* зображено залежність електропровідності при постійному струмі для систем на основі ППГ–ВНТ у координатах рівняння (2). Методом найменших квадратів було отримано значення $s = 0,44 \pm 0,06$. Значення s дуже близьке до того,

що було отримано для систем полівінілового спирту–ВНТ [3] ($s = 0,42$) і менше за те, що було отримано в роботах [15] ($s = 0,6$) та [13] ($s = 0,73$). Ця відмінність пояснюється різною структурою кластерів, які утворюють наповнювачі. В теорії перколяції s пов'язане з розмірами електропровідних зон, що складаються з ВНТ, які утворюють кластери. Згідно з [1, 16], s характеризує середнє число ВНТ у будь-якому кластері. Для утворення кластерів, з однаковим ефективним об'ємом у системі, потрібно взяти меншу кількість анізотричних ВНТ, які характеризуються великим значенням відношення довжини до діаметра, у порівнянні з нанонаповнювачами ізометричної форми. Саме тому значення s для системи ППГ–ВНТ менше, ніж для систем, які містять ізометричні наповнювачі.

Значення порога перколяції для систем ППГ–ВНТ підтверджується мікроскопічними даними. На рис. 4 зображені мікроснімки систем, що досліджуються. З рис. 4, *а–в* видно, що при допороговому вмісті ВНТ, нанотрубки утворюють поодинокі кластери, які не з'єднуються між собою. При концентраціях поблизу p_c (рис. 4, *г*), ВНТ починають формувати великі агрегати. При до-

сягненні перколяційної концентрації, утворюється неперервний кластер, як показано на рис. 4, *д*. При концентраціях, більших за p_c (рис. 4, *е*), кластери ВНТ починають рости, утворюючи все більше неперервних електропровідних каналів (перколяційну сітку).

Аналіз електропровідності при змінному струмі та діелектричної проникності використовується для отримання більш детальної інформації про мікроскопічну структуру досліджуваних систем через макроскопічні фізичні характеристики. Концентраційні залежності електропровідності при змінному струмі та діелектричної проникності в області перколяційного переходу наведені на рис. 5. Поблизу порога перколяції ($p \approx p_c$), частотну залежність електропровідності при змінному струмі, $\sigma'(f, p_c)$ (рис. 5, *а*), та діелектричної проникності, $\varepsilon'(f, p_c)$ (рис. 5, *б*), можна описати, використовуючи такі степеневі закони [16]:

$$\sigma'(f, p_c) \sim f^x, \quad (3)$$

$$\varepsilon'(f, p_c) \sim f^{-y}. \quad (4)$$

Критичні індекси x та y задовольняють співвідношення: $x + y = 1$. Частотну залежність електропровідності при змінному струмі та діелектричної проникності досліджуваних систем можна описати у рамках однієї з двох існуючих моделей [17]: моделі міжкластерної поляризації [10, 18] та моделі аномальної дифузії всередині кластерів [16]. Ці дві моделі пояснюються положеннями теорії перколяції.

В основі моделі міжкластерної поляризації лежить опис електропровідності наноаповнених систем у рамках еквівалентної схеми резистор-конденсатор. У даній моделі резистор є еквівалентом сукупності електропровідних кластерів, а конденсатор – сукупності міжкластерних проміжків. Для ВНТ, під кластером розуміють сукупність найближчих сусідніх одинарних нанотрубок, які контактують між собою. ВНТ, що мають специфічну анізотричну форму (велике значення відношення довжина/діаметр) здатні контактувати між собою та утворювати тривимірну неперервну перколяційну сітку. При концентраціях, набагато більших за p_c ($p \gg p_c$), загальна електропровідність системи переважно визначається внеском ВНТ, завдяки утворенню великої кількості неперервних перколяційних каналів. У цьому випадку внесок ємності міжкластерних проміжків незначний. З іншого боку, при концентраціях ВНТ

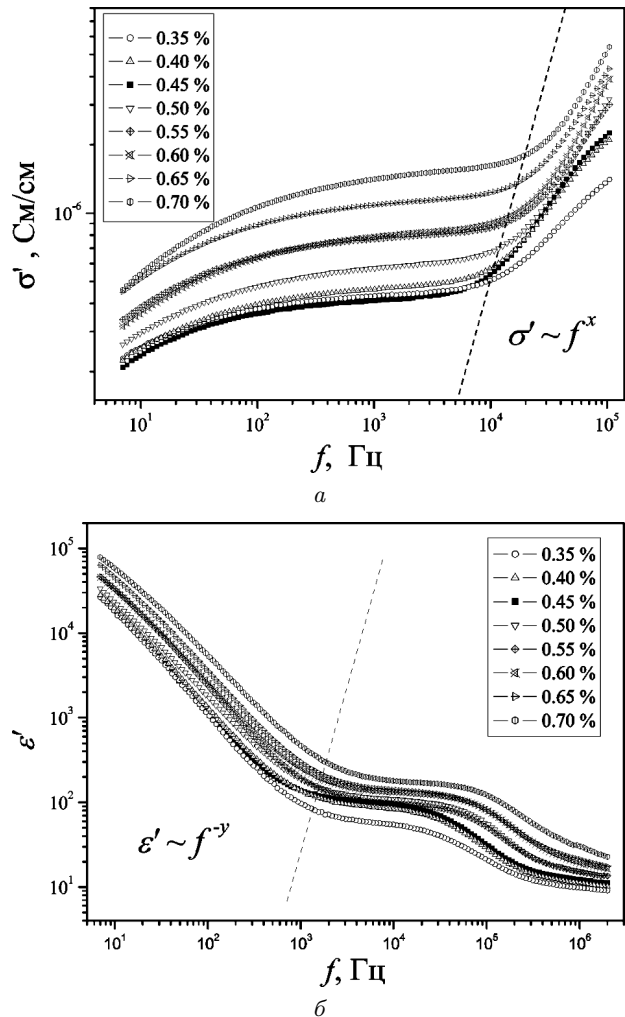


Рис. 5. Залежності електропровідності при змінному струмі (*а*) та діелектричної проникності (*б*) від вмісту наповнювача для систем ППГ-ВНТ в області перколяційного переходу

поблизу порога перколяції, утворюється незначна кількість неперервних кластерів, тому внесок міжкластерної ємності дуже великий.

Розгляд лише міжкластерних поляризаційних ефектів показує виконання таких співвідношень [10, 15]:

$$x = \frac{t}{t+s}, \quad y = \frac{s}{t+s}. \quad (5)$$

Крім міжкластерних поляризаційних ефектів, в системах з електропровідним наповнювачем, існують ефекти, пов'язані з аномальною дифузійною

редині фракталоподібних кластерів [16]. В основі моделі аномальної дифузії лежить припущення про те, що в масштабі величин, які лежать в межах між періодом кристалічної ґратки a та перколяційною кореляційною довжиною ξ , електропровідні кластери є фракталоподібними. Для систем з високою електропровідністю ($p \gg p_c$), електрони можуть вільно проходити через утворені нескінченні кластери. Однак, у системах, в яких вміст наповнювача близький до порога перколяції ($p \approx p_c$), утворюється невелика кількість електропровідних шляхів з перколяційних кластерів, тому рух електронів у обмежених кластерах має вирішальну роль. При деякій частоті f , електрони за півперіоду проходять відстань r_f . Згідно з моделлю аномальної дифузії, якщо $r_f < \xi$, то очевидно, що електропровідність зростатиме при збільшенні частоти. Зі зменшенням наповнювача в системі, кількість електропровідних шляхів з перколяційних кластерів зменшуються, а носії зарядів починають рухатися вздовж них більше часу, тому аномальна дифузія починається при нижчих частотах. За умови, що $p < p_c$, нескінченний кластер не утворюється, а носії зарядів рухаються тільки в обмежених кластерах. Згідно з моделлю аномальної дифузії виконується співвідношення [16]:

$$x = \frac{t}{\nu(2 + \theta)}, \quad y = \frac{2\nu - \beta}{\nu(2 + \theta)}, \quad (6)$$

де ν , β та θ – критичні індекси, які залежать в основному від розмірності перколяційної системи. Індекси, які визначаються рівняннями (5) та (6) задовольняють головне скейлінгове співвідношення: $x + y = 1$.

Відповідно до методики, описаної в [3], використовуючи рівняння (3) та експериментально отримані дані для залежності електропровідності при змінному струмі від частоти, можна визначити критичний індекс x . Для систем ППГ–ВНТ при пороговій концентрації $x = 0,71 \pm 0,03$.

Використовуючи методику, описану в [3], та рівняння (4) для систем ППГ–ВНТ при пороговій концентрації (0,45%) із частотних залежностей діелектричної проникності, при високих частотах можна визначити критичний індекс y . Апроксимувавши експериментальні дані по методу найменших квадратів було отримано значення $y = 0,18 \pm 0,02$.

Підставивши t та s , отримані з експериментальних даних, у рівняння (5), отримуємо $x \approx 0,77$ та $y \approx 0,23$. З іншого боку, підставляючи відомі значення для ν , β та θ , які були розраховані в роботах [16, 19] (для тривимірної системи $d = 3$, $\theta \approx 1,5$, $\nu \approx 0,9$ та $2\nu - \beta \approx 1,3$), у рівняння (6), отримуємо значення $x \approx 0,58$ та $y \approx 0,42$. В результаті проведених досліджень, з експериментальних даних, використовуючи рівняння (3) та (4), нами були отримані значення критичних індексів $x \approx 0,71 \pm 0,03$ та $y \approx 0,18 \pm 0,02$. Ці значення набагато ближчі до значень, розрахованих відповідно до моделі міжкластерної поляризації, ніж до значень, отриманих використовуючи модель аномальної дифузії. Отже, модель міжкластерної поляризації краще підходить для опису перколяційної поведінки систем ППГ–ВНТ. Відмінність між критичними індексами, отриманими з експериментальних даних та розрахованими відповідно до моделі аномальної дифузії, пояснюється тим фактом, що дана модель не враховує тунельних переходів між розділеними між собою кластерами ВНТ та інші транспортні ефекти, такі як захоплення та перескок зарядів між кластерами [20, 21].

4. Висновки

Досліджено перколяційні властивості систем на основі ППГ і ВНТ та проаналізовано їх використовуючи перколяційну теорію та скейлінговий підхід. Встановлено, що нанонаповнені системи, що досліджуються, характеризуються фрактальною структурою. В результаті проведених досліджень електропровідності було визначено поріг перколяції для даних систем, який становить 0,45%. Використовуючи скейлінговий підхід було визначено критичний індекс $t = 1,43 \pm 0,07$, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок та значну агрегацію ВНТ після приготування зразків. За результатами мікроскопічних досліджень було підтверджено значення порога перколяції, отриманого за результатами імпедансметрії. Показано, що при вмісті 0,45% ВНТ, утворюється неперервний кластер з нанотрубок. Встановлено, що процеси переносу зарядів у досліджуваних системах добре описуються в рамках моделі міжкластерної поляризації. Це свідчить про значний внесок проміжків між перколяційними кластерами у електропровідність системи.

1. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor and Francis, London, 1994).
2. Z. Chen, *Encycl. Nanosci. Nanotech.* **7**, 919 (2004).
3. J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, and M. Matsuo, *Carbon* **47**, 1311 (2009).
4. J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, and A.H. Windle, *Polymer* **44**, 5893 (2003).
5. A. Mierczynska, M. Mayne-L'Hermite, and G. Boiteux, *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 158 (2007).
6. S. McCullen, D. Stevens, W. Roberts, S. Ojha, L. Clarke, and R. Gorga, *Macromolecules* **40**, 997 (2007).
7. A.V. Melezhyk, Yu.I. Sementsov, and V.V. Yanchenko, *Russ. J. Appl. Chem.* **78**, 971 (2005).
8. A. Kyritsis, P. Pissis, and J. Grammatikakis, *J. Polym. Sci. B* **33**, 1737 (1995).
9. S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).
10. I. Webman, J. Jortner, and M.H. Cohen, *Phys. Rev. B* **16**, 2593 (1977).
11. L. Wang and Z.M. Dang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 42903 (2005).
12. V. Antonucci, G. Faiella, M. Giordano, L. Nicolais, and G. Pepe, *Macromol. Symp.* **247**, 172 (2007).
13. D.M. Grannan, J.C. Garland, and D.B. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 375 (1981).
14. B. Kilbride, J. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W.J. Blau, *J. Appl. Phys.* **92**, 4024 (2002).
15. D.J. Bergman and Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1222 (1997).
16. Y. Gefen, A. Aharony, and S. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 77 (1983).
17. Y. Song, T.W. Noh, S.I. Lee, and J.R. Gaines, *Phys. Rev. B* **33**, 904 (1986).
18. D. Wilkinson, J.S. Langer, and P.N. Sen, *Phys. Rev. B* **28**, 1081 (1983).
19. A.B. Harris, *Phys. Rev. B* **28**, 2614 (1983).
20. J. Wu and D.S. McLachlan, *Phys. Rev. B* **58**, 14880 (1998).
21. M.E. Achour, C. Brosseau, and F. Carmona, *J. Appl. Phys.* **103**, 094103 (2008).
Одержано 22.01.09

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

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Резюме

С использованием метода импедансной спектроскопии проведено исследование электрических и диэлектрических свойств систем на основе полипропиленгликоля и углеродных нанотрубок. Обнаружено, что данные системы проявляют фрактальное поведение. Определен порог перколяции для исследуемых систем, который составляет 0,45%. С использованием скейлингового подхода определен критический индекс электропроводности $t = 1,43$. Установлено, что процессы электропереноса хорошо описываются в рамках модели межкластерной поляризации.

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

PERCOLATION PROPERTIES
OF SYSTEMS BASED ON POLYPROPYLENE
GLYCOL AND CARBON NANOTUBES

Summary

Impedance spectroscopy researches have been carried out for the electric and dielectric properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes. The fractal behavior of those systems was revealed. The corresponding percolation threshold of 0.45% was found. The critical index of conductivity $t = 1.43$ was determined in the framework of the scaling approach. The processes of charge transfer in the systems concerned were found to be described well by the inter-cluster polarization model.