

## ОСОБЛИВОСТІ ПЕРКОЛЯЦІЙНОГО ПЕРЕХОДУ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТЕРІВ ТА 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  
вул. Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

(Отримано 16 липня 2016 р.; в остаточному вигляді — 13 вересня 2016 р.)

Із використанням методу імпедансної спектроскопії досліджено перколяційну поведінку електропровідності систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. Виявлено, що поріг перколяції для цих систем, залежно від типу полімерної матриці, становить від 0.35 % до 0.5 %. Установлено, що на значення порога перколяції значно впливає кристалічність полімерної матриці. За допомогою скейлінгового підходу були визначені критичні індекси електропровідності  $t$  та  $s$ . Виявлено, що провідну роль у формуванні електропровідної перколяційної сітки відіграє агрегація наповнювача.

**Ключові слова:** перколяційна поведінка, поріг перколяції, наноккомпозит, електропровідність, вуглецеві нанотрубки.

PACS number(s): 73.61.Ph, 73.63.Fg

### I. ВСТУП

Електропровідні полімерні наноккомпозити привертають значну увагу через свої унікальні фізичні властивості. Із досягненням деякої критичної концентрації нанонаповнювача відбувається різка зміна електропровідності та діелектричної проникності, при цьому вміст наповнювача становлять до 1 %. Потенційно можуть застосовуватись такі матеріали, як наприклад, матеріали з високою густиною електричної енергії, матеріали для конденсаторів тощо [1]. Для створення таких матеріалів у полімерну матрицю вводять певну кількість електропровідного наповнювача, наприклад, метали [2], сплави [3], технічний вуглець [4], вуглецеві нановолокна та нанотрубки [5], графенові нанопластинки [6] тощо.

Протягом останніх років одним із найперспективніших матеріалів для створення електропровідних полімерних наноккомпозитів є вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Такий попит пояснюється їхніми унікальними властивостями, яких може набувати матеріал за введення до його складу ВНТ. Через своє велике аспектне відношення (відношення довжини до діаметра) введення дуже малої кількості ВНТ до складу полімеру істотно поліпшує його механічні, оптичні, теплові, електричні та електрохімічні властивості навіть за невисоких концентраціях [7, 8]. Крім того, ВНТ мають велику спорідненість не лише з полімерними [9], а й з неорганічними матрицями, як наприклад, силікати або метали [10].

Зростання електропровідності наноккомпозитів, які містять ВНТ, спостерігається за дуже низьких концентрацій нанотрубок та пояснюється утворенням тривимірної електропровідної сітки [11]. Основними механізмами переносу заряду в таких системах є тунелювання у випадку, коли нанотрубки розділені полімерним прошарком, та перестрибування електронів у точках прямих контактів між нанотрубками [12].

Полімерні наноккомпозити, наповнені ВНТ, характеризуються різкою зміною електричних та діелектричних властивостей, яка відбувається за певної критичної концентрації (поріг перколяції  $p_c$ ). Для різних систем значення  $p_c$  також різне й залежить від ряду внутрішніх параметрів, як наприклад, розмір, форма наповнювача, змочування полімерною матрицею міжфазної взаємодії та просторового розподілу ВНТ [13]. Крім того, на поріг перколяції значно впливають і зовнішні чинники, такі як температура, умови приготування, час змішування та товщина композита тощо [14].

Проте основна кількість праць із цієї тематики має здебільшого матеріалознавчий характер. Тому метою нашої статті було вивчення перколяції в нанонаповнених системах із фундаментального погляду із використанням теорії перколяції та скейлінгового підходу.

### II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетерів одного гомологічного ряду та вуглецевих нанотрубок. Щоб приготувати зразки, як полімерні матриці використовували такі поліетери.

Поліетиленгліколь (ПЕГ-400),  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$  ( $n = 9$ ) молекулярної маси  $M_w = 400$ , виробництва компанії Aldrich. При  $T = 298$  К ПЕГ-400 є рідиною з густиною  $\rho = 1225$  кг/м<sup>3</sup> та в'язкістю  $\eta = 120$  мПа·с.

Поліетиленоксид (ПЕО-10000),  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$  ( $n = 225$ ) молекулярної маси  $M_w = 10000$ , виробництва компанії Aldrich. При  $T = 298$  К ПЕГ-10000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 1070$  кг/м<sup>3</sup>. Температура плавлення  $T_m = 335 - 338$  К.

Поліпропіленгліколь (ППГ-400),  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{H}$  ( $n = 9$ ) молекулярної маси  $M_w = 400$ , виробництва компанії Aldrich. При  $T = 298$  К ППГ-

400 є рідиною з густиною  $\rho = 1010 \text{ кг/м}^3$  та в'язкістю  $\eta = 100 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

Політетраметиленгліколь (ПТМГ-1000),  $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$  ( $n = 14$ ) молекулярної маси  $M_w = 1000$ , виробництва компанії Aldrich. При  $T = 298 \text{ К}$  ПТМГ-1000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 974 \text{ кг/м}^3$ . Температура плавлення  $T_m = 298 - 306 \text{ К}$ .

Перед використанням поліетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом чотирьох годин за  $353-373 \text{ К}$  при залишковому тиску  $300 \text{ Па}$ . Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ "Спецмаш" (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів (CVD) з використанням  $\text{FeAlMo}$  каталізатора [15]. Уміст мінеральних домішок становив не більше  $0.1 \%$ . Питома поверхня —  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ , зовнішній діаметр —  $20 \text{ нм}$ , довжина ( $5 \div 10$ )  $\mu\text{м}$ , аспектне відношення  $L/d = 250 \div 500$  [16]. Густина ВНТ дорівнює густині чистого графіту і становить  $\rho = 2045 \text{ кг/м}^3$ .

Наноккомпозити готували методом ультразвукового змішування в рідкому стані (для ПЕО-10000 у розплаві за температури  $353 \text{ К}$ ) за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Диспергація тривала неперервно протягом  $3 \text{ хв}$  на частоті  $22 \text{ кГц}$ , потужність ультразвуку становила  $400 \text{ Вт}$ . Уміст ВНТ варіювали в межах ( $0.1 \div 2$ ) мас.  $\%$ . (далі  $\%$ ).

Досліджували електричні властивості, 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. Використовуючи методику, описану в [17], із залежностей комплексного імпедансу визначили електропровідність при постійному струмі  $\sigma_{\text{dc}} = d/(R_{\text{dc}}S)$ , де:  $S$  — площа зразка;  $d$  — товщина зразка. Виміри проводили за кімнатної температури у частотному діапазоні  $1 \text{ Гц}-2 \text{ МГц}$ . Постійний проміжок між електродами становив  $0.11 \text{ мм}$ .

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У полімерних наноккомпозитах, наповнених ВНТ, зі збільшенням умісту наповнювача, взаємодії між індивідуальними нанотрубками стають сильнішими за взаємодії між полімером та ВНТ. У результаті цього при деякій критичній 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 при постійному струмі від вмісту наповнювача для досліджуваних систем поліетер-ВНТ. Стрибокподібна зміна електропровідності, пов'язана з перколяцією, для всіх досліджуваних наноккомпозитів спостерігається в концентраційному діапазоні  $0.3-0.7 \%$ . При вмісті ВНТ менше  $0.3 \%$  у системі не вистачає наповнювача для утворення перколяційної сітки, тому матеріал поводить себе як діелектрик. Зі збільшенням

умісту ВНТ в матеріалі формується провідна сітка, а електропровідність системи різко зростає. При вмісті  $0.7 \%$  ВНТ електропровідність досліджуваних матеріалів на один-два порядки вища за електропровідність до порога перколяції.

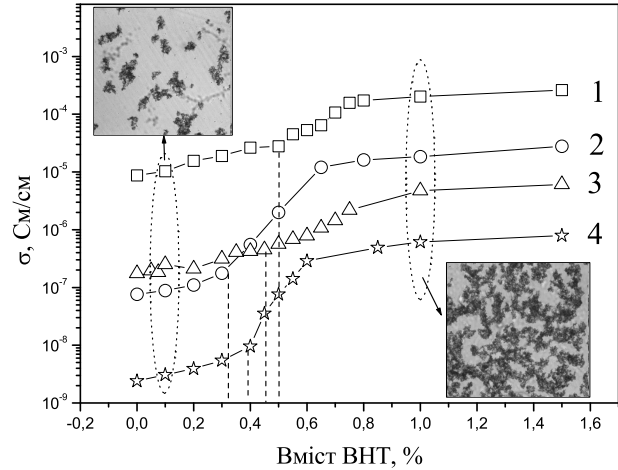


Рис. 1. Залежності електропровідності від умісту ВНТ для систем на основі поліетерів: 1 — ПЕГ-400; 2 — ПЕО-10000; 3 — ППГ-400; 4 — ПТМГ-1000. Пунктирними лініями показані значення порогів перколяції.

Варто зазначити, що максимальне значення електропровідності після досягнення порога перколяції з усіх досліджуваних систем спостерігається для системи ПЕГ-400-ВНТ і становить  $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ . Це значення є набагато меншим за значення електропровідності самих ВНТ, яке становить приблизно  $10 \text{ См/см}$ . У праці Кілбріда та ін. [8] повідомляється, що покриття індивідуальних нанотрубок непровідним полімерним шаром погіршувало електричні контакти між ВНТ і до начного зростання контактного опору. У випадку, коли ВНТ розділяються дуже тонким шаром полімеру, за умови, що товщина шару не перевищує  $10 \text{ нм}$ , існує ймовірність тунелювання електронів між відокремленими нанотрубками. Узагалі, згідно з [8] електрони в полімері не можуть переміститися з одного електрода (у ролі якого виступає нанотрубка) до іншого через полімерний діелектрик завдяки існуванню енергетичного бар'єра. Проте, коли між двома електродами виникає напруга, форма енергетичного бар'єра змінюється і виникає рушійна сила, яка забезпечує рух електронів через бар'єр за допомогою механізму тунелювання. Оскільки ймовірність тунелювання невелика, то струм, який протікає через електропровідний перколяційний кластер, є також невеликим. Це приводить до виникнення великого опору, що значно знижує електропровідність полімерного наноккомпозита навіть після утворення ВНТ перколяційного кластера.

Полімерні системи наповнені ВНТ, що мають провідні властивості завдяки гнучкості та нанорозмірам нанотрубок, характеризуються дуже низькою кри-

тичною перколяційною концентрацією (порогом перколяції). Перехід діелектрик–провідник частково описується перколяційною теорією, яка зазвичай використовується для встановлення відношення між мікроструктурою цих систем та їх фізичними властивостями [18, 19]. Згідно з перколяційною теорією, у системах після порога перколяції співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача описується за допомогою такого скейлінгового закону [18, 19]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t, \quad p > p_c, \quad (1)$$

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

де  $p$  – вміст ВНТ,  $p_c$  – 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;  $s$  – критичний індекс.

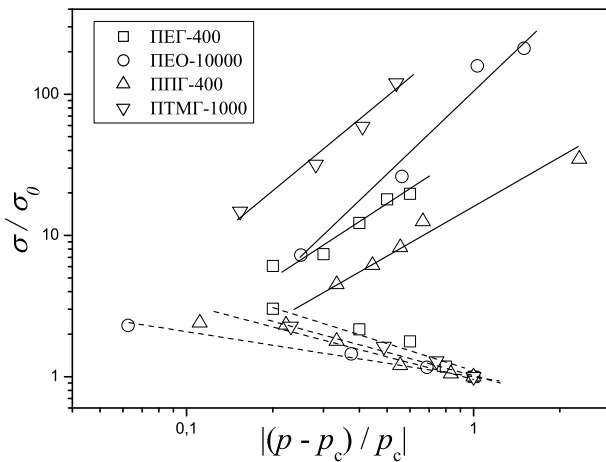


Рис. 2. Залежності наведеної електропровідності систем поліетер-ВНТ від відносного вмісту ВНТ у логарифмічних координатах. Суцільні лінії – апроксимація рівн. (1), пунктирні лінії – апроксимація рівн. (2).

Застосовуючи метод найменших квадратів і рівн. (1) та (2) для опису експериментальних даних (рис. 1), визначили значення порога перколяції  $p_c$  та критичних індексів, які характеризують структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Результати апроксимації показані на рис. 2. Поріг перколяції визначали з експериментальних даних на рис. 1 як точку, з якої починається найбільш стрімке зростання електропровідності. З рис. 2 видно, що скейлінгові рівняння (1) та (2) досить добре описують експериментальні дані в широкій області концентрацій нанотрубок. Значення параметрів рівн. (1) та (2) для систем на основі поліетерів та ВНТ наведені в табл. 1.

Назва системи	$p_c, \%$	$t$	$s$
ПЕГ-400-ВНТ	0.50	$1.17 \pm 0.15$	$0.69 \pm 0.09$
ПЕО-10000-ВНТ	0.35	$1.88 \pm 0.22$	$0.30 \pm 0.02$
ППГ-400-ВНТ	0.45	$1.15 \pm 0.12$	$0.45 \pm 0.06$
ПТМГ-1000-ВНТ	0.39	$1.46 \pm 0.18$	$0.58 \pm 0.05$

Таблиця 1. Значення параметрів рівн. (1) та (2).

### Поріг перколяції $p_c$

Перколяційна поведінка наноккомпозитів на основі поліетерів (рис. 1) та значення порогів перколяції (табл. 1) є типовими для різних композитів, наповнених ВНТ [14]. Для розподілених випадковим чином у полімерній матриці жорстких нанотрубок з високим аспектичним відношенням,  $a \gg 1$ , теорія виключеного об'єму [20] визначає наступний інтервал об'ємної концентрації в точці порога перколяції:  $0.7a \leq \varphi_c \leq 1.4a$  [21]. Вважаючи, що  $p \approx \varphi \rho_{NT} / \rho_P \approx 2\varphi$ , де  $\varphi$  – це об'ємна концентрація ВНТ,  $\rho_{NT}$  та  $\rho_P$  – густини ВНТ та полімерної матриці відповідно,  $a \approx 250 \div 500$ , тоді теоретичний інтервал значень порога перколяції лежить у межах  $0.28 \div 0.56 \leq p_c \leq 0.56 \div 1.12$  (у мас. %). Визначені з експериментальних даних значення порогів перколяції для систем на основі поліетерів та ВНТ перебувають у гарній відповідності з теоретично розрахованими значеннями. Низьке значення порога перколяції для цих систем, очевидно, пояснюється великою анізотрією форми ВНТ та високим ступенем їх розподілу в полімерній матриці.

У праці [22] Чодак та Крупа запропонували альтернативний підхід для визначення порогів перколяції в нанонаповнених системах. Згідно з цим підходом різкий стрибок електропровідності можна описати рівнянням:

$$\log \left( \frac{\sigma_c}{\sigma_m} \right) = A(1 - e^{-a\varphi})^n, \quad (3)$$

де  $A$ ,  $a$  та  $n$  – коефіцієнти (підгінні параметри),  $\sigma_c$  та  $\sigma_m$  – електропровідності композита та полімерної матриці відповідно,  $\varphi$  – масова частка нанонаповнювача. Точка перегину (поріг перколяції) визначається методом апроксимації експериментальної кривої з використанням залежності

$$\varphi_c = \frac{\ln(n)}{a}. \quad (4)$$

На рис. 3 показані залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів у координатах рівняння (3). З рис. 3 видно, що для систем на основі ПЕО-10000 та ПТМГ-1000 електропровідність зростає більш ніж на 2 порядки, тоді як для систем на основі ПЕГ-400 та ППГ-400 – лише на порядок. Цю відмінність можна пояснити різними механізмами формування перколяційного кластера. Для систем на основі ПЕГ-400 та ППГ-400, які при температурі дослідження перебувають в аморфному рідкому стані, за відсутності зовнішніх факторів впливу відбувається випадкова перколяція. Тоді як для систем на основі ПЕО-10000 та ПТМГ-1000 формування кристалітів

сприяє витісненню ВНТ в аморфну фазу полімеру, що приводить до зростання щільності перколяційного кластера [23]. Зі збільшенням щільності кластера зростає кількість прямих контактів, які утворюються між нанотрубками, що приводить до вищих значень електропровідності порівняно з формуванням перколяційного кластера внаслідок випадкової перколяції.

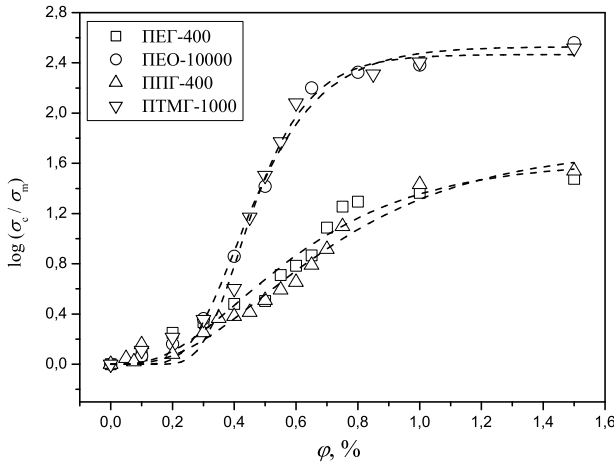


Рис. 3. Залежність електропровідності від умісту ВНТ для систем на основі поліетерів у координатах рівн. (3). Порожні символи — експериментальні результати, пунктирна лінія — апроксимація рівн. (3).

Із використанням методу найменших квадратів та рівн. (3) описано експериментальні залежності провідності від умісту ВНТ для систем на основі поліетерів (рис. 3, пунктирна лінія). З рис. 3 видно, що запропонована в роботі [22] модель досить добре описує експериментальні результати. Вихідні дані та підгінні параметри рівн. (3) наведені в табл. 2.

Назва системи	$\sigma_m, \text{См/см}$	$A$	$a$	$n$	$\varphi_c, \%$
ПЕГ-400–ВНТ	$8.7 \cdot 10^{-6}$	1,61	2.80	3.96	0.49
ПЕО-10000–ВНТ	$7.6 \cdot 10^{-8}$	2.52	6.75	12.54	0.37
ППГ-400–ВНТ	$1.8 \cdot 10^{-7}$	1,72	2.70	3.48	0.46
ПТМГ-1000–ВНТ	$2.4 \cdot 10^{-9}$	2.46	8.07	28.4	0.41

Таблиця 2. Параметри рівн. (3) та розраховані значення порога перколяції.

Із табл. 2 видно, що значення порогів перколяції для систем на основі поліетерів, отриманих за допомогою альтернативного підходу Чодака–Крупа, добре корелюють зі значеннями порогів перколяції для досліджуваних систем, отриманих за допомогою апроксимації рівн. (1) та (2) у межах теорії перколяції. Це свідчить про еквівалентність цих підходів для визначення порога перколяції в нанонаповнених системах.

Варто зауважити, що після побудови досліджуваних перколяційних кривих (рис. 1) у наведених координатах  $\sigma_c/\sigma_m(\varphi)$  спостерігається певна аналогія поведінки для систем на основі ПЕГ-400 та ППГ, які

є аморфними при температурі дослідження, і ПЕО-10000 та ПТМГ-1000, які є кристалічними. Отже, аналізуючи дані рис. 3, можна зробити висновок, що топологія полімерної матриці майже не впливає на перколяційну поведінку і на перколяційну характеристику нанонаповнених систем на основі поліетерів. На нашу думку, визначальним чинником є фазовий стан полімерної матриці (аморфний або кристалічний).

**Критичний індекс електропровідності  $t$**

Розраховані значення критичного індексу електропровідності наведені в табл. 1. Значення критичного індексу  $t$  для систем на основі поліетерів значно нижче за теоретичне значення  $t \approx 2$ . Згідно з [24] значення  $t \approx 2$  передбачає статистичний розподіл провідних частинок у діелектричному середовищі. Відповідно до 3D теорії перколяції, якщо експериментальне значення критичного індексу електропровідності  $t$  є нижчим за універсальне ( $t \approx 2$ ), то це свідчить про наявність у системі великої кількості кластерів із “мертвими кінцями” [25]. Згідно з роботою П. ДеЖена [26], перколяційний кластер складається з певного “скелета” у цьому випадку утвореного з’єднаними між собою двома кінцями нанотрубок та відгалужень (“мертвих кінців”), які не беруть участі в перенесенні зарядів. Отримані з експериментальних даних низькі значення  $t$  дуже близькі до значень, одержаних для систем поліоксид-ВНТ ( $t = 1.2$ ) [27]. У нашому випадку низьке значення критичного індексу  $t$ , очевидно, пояснюється потужними процесами агрегації ВНТ після приготування цих систем [28], що приводить до зниження фрактальної розмірності системи, наявності великої кількості “мертвих кінців”, а також високим (порівняно з іншими полімерами) рівнем власної електропровідності поліетерних матриць. Фогель та ін. припустили, що відхилення значення критичного індексу  $t$  від універсального є наслідком великої анізотропії форми електропровідного наповнювача [29]. Провівши теоретичні розрахунки, вони установили, що для ВНТ з аспектним відношенням понад 500 значення  $t$  може становити  $1.2 \div 1.4$ . На нашу думку, формування електропровідної сітки, завдяки сильному притяганню між індивідуальними ВНТ, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірний розподіл частинок нанонаповнювача.

**Критичний індекс електропровідності  $s$**

Згідно з теорією перколяції, використовуючи експериментальні дані для електропровідності до порога перколяції та рівн. (2), можна визначити критичний індекс  $s$ . На рис. 2 зображено залежності електропровідності при постійному струмі для систем поліетер-ВНТ у координатах рівн. (2). Результати розрахунків наведені в табл. 1. Отримані значення критичного індексу значно нижчі від теоретичного (для тривимірної системи теоретичне значення  $s \approx 0.73$  [30]). У теорії перколяції  $s$  пов’язане з розмірами провідних зон, що складаються з ВНТ, які утворюють кластери. Згідно з [24]  $s$  характеризує середнє число ВНТ у будь-якому кластері. Як видно з табл. 1, розраховані значення критичного індексу  $s$  відрізняються від теоретичного. Таку відмінність (у бік вищих значень) від теоре-

тичного значення  $s$  спостерігали автори праці [2] для систем на основі ПВДФ, наповнених частинками  $Ni$  різного розміру та приготованих різними методами, значення критичного індексу  $s$  змінювалось у межах  $1.09 \div 1.73$ . Таке відхилення від теоретичного значення для різних систем можна пояснити відмінністю адгезивних властивостей полімерної матриці, що значно впливає на характер та енергетику взаємодії між полімером та наповнювачем [2].

#### IV. ВИСНОВКИ

У результаті проведеної роботи було досліджено перколяційні властивості електропровідності наноккомпозитів на основі поліетерів, наповнених ВНТ, та проаналізовано їх з використанням перколяційної теорії та скейлінгового підходу. Виявлено, що для дослі-

джуваних наноккомпозитів на основі різних поліетерних матриць перколяційний перехід спостерігався в області концентрацій ВНТ від 0.4 % до 0.8 %. Визначено значення порога перколяції для систем на основі поліетерів, які становили від 0.35 % до 0.5 %. Показано, що значення порога перколяції залежить від кристалічності полімерної матриці. Із використанням скейлінгового підходу були визначені критичні індекси електропровідності  $t$  та  $s$ , значення яких значно відрізняються від універсальних. Таке відхилення критичних індексів від універсальних значень пояснюється потужними процесами агрегації ВНТ після приготування цих систем, наявністю великої кількості “мертвих кінців”, великої анізотропії форми електропровідного наповнювача, а також високим (порівняно з іншими полімерами) рівнем власної провідності поліетерних матриць.

- 
- [1] S. Shang, X. Zhou, F. Chang, C. Guo, Appl. Phys. Lett. **101**, 211904 (2012).
- [2] M. Panda, V. Srinivas, A. K. Thakur, Appl. Phys. Lett. **99**, 042905 (2011).
- [3] S. Vempati, J. B. Veluru, R. G. Karunakaran, D. Raghavachari, N. T. Srinivasan, J Appl Phys **110**, 113718 (2011).
- [4] M. E. Achour, C. Brosseau, F. Carmona, J. Appl. Phys. **103**, 094103 (2008).
- [5] L. Feng, N. Xie, J. Zhong, Materials **7**, 3919 (2014).
- [6] F. He, S. Lau, H. L. Chan, J. Fan, Adv. Mater. **20**, 41 (2008).
- [7] P. M. Ajayan, J. M. Tour, Nature **447**, 1066 (2007).
- [8] B. E. Kilbride *et al.*, J. Appl. Phys. **92**, 4024 (2002).
- [9] K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, L. Haubler, P. Potschke, Smart Mater. Struct. **18**, 035008 (2009).
- [10] S. Stehlik *et al.*, J. Solid State Chem. **183**, 144 (2010).
- [11] E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, V. M. Golovanets, V. L. Demchenko, Ukr. J. Phys. **59**, 906 (2014).
- [12] E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, J. Nano- Electron. Phys. **5**, 03052 (2013).
- [13] E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, Yu. V. Yakovlev, J. Nano- Electron. Phys. **7**, 01031 (2015).
- [14] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, Compos. Sci. Technol. **69**, 1486 (2009).
- [15] А. В. Мележик, Ю. И. Семенцов, В. В. Янченко, Журн. прикл. химии. **78**, 938 (2005).
- [16] E. Lysenkov, I. Melnyk, L. Bulavin, V. Klepko, N. Lebovka, *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Springer Proc. Phys. **171**, 165 (2015).
- [17] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, J. Polymer Sci. B **33**, 1737 (1995).
- [18] S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **27**, 1722 (1971).
- [19] I. Webman, J. Jortner, M. H. Cohen, Phys. Rev. B **16**, 2593 (1977).
- [20] A. Celzard *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 6209 (1996).
- [21] E. A. Lysenkov, N. I. Lebovka, Y. V. Yakovlev, V. V. Klepko, N. S. Pivovarova, Compos. Sci. Technol. **72**, 1191 (2012).
- [22] I. Chodak, I. Krupa, J. of Mater. Sci. Lett. **18**, 1457 (1999).
- [23] Y. J. Li, M. Xu, J. Q. Feng, Z.-M. Dang, Appl. Phys. Lett. **89**, 072902 (2006).
- [24] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor and Francis, London, 1994).
- [25] N. K. Shrivastava, B. B. Khatua, CARBON **49**, 4571 (2011).
- [26] P. G. De Gennes, J. Physique Lettres, **37**, L-1 (1976).
- [27] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, Polymer **44**, 5893 (2003).
- [28] N. Hu *et al.*, Nanotechnology **19**, 215701 (2008).
- [29] M. Foygel, R. D. Morris, D. Anez, S. French, V. L. Sobolev, Phys. Rev. B **71**, 104201 (2005).
- [30] J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Laugier, J. M. Luck, Adv. Phys. **39**, 191 (1990).

**FEATURES OF PERCOLATION TRANSITION IN NANOCOMPOSITES BASED ON  
POLYETHERS AND CARBON NANOTUBES**

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

<sup>1</sup>*V. O. Sukhomlynskyi Mykolayiv National University,  
24, Nikol'ska St., Mykolayiv, UA-54030, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine,  
48, Kharkiv Hwy, Kyiv, UA-02160, Ukraine*

The purpose of this work was to study the percolation phenomenon in the nanofilled systems from the fundamental point of view, using the scaling approach. The conductivity of the systems based on polyethers (polyethylene glycol, polypropylene glycol and polytetrahydrofuran) and carbon nanotubes is investigated using the method of impedance spectroscopy and analysed in the frame of the percolation theory. It is discovered that the dependence of conductivity of investigated systems shows percolation behavior. It is shown that the percolation threshold, which was observed in the range of the CNT content from 0.3% to 0.5%, for the probed systems depends on the type of the polymeric matrix. The value of percolation thresholds is determined using the alternative Chodak–Krupa approach and the theory of excluded volume. It has been established that the crystallinity of the polymeric matrix considerably influences the value of the percolation threshold. The percolation threshold is inversely proportional to the matrix crystallinity. The critical indices of conductivity ( $t$  and  $s$ ) were certain using the scaling approach. The value of the critical index  $t$  varies in the range from 1.15 (for liquid polypropylene glycol) to 1.88 (for crystalline polyethylene oxide). It is discovered that the processes of a filler's aggregation, its high aspect ratio, and high conductivity of neat polymer matrix tend to play leading roles in the formation of a conductive percolation network.