

Вплив органо модифікованого лапоніту на перколяційну поведінку систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок

Е.А. Лисенков^{1,*}, В.В. Клепко²

¹ Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського вул. Нікольська, 24,
54030 Миколаїв, Україна

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02160 Київ, Україна

(Одержано 29.05.2016, у відредагованій формі – 22.11.2016, опубліковано online 29.11.2016)

Використовуючи метод імпедансної спектроскопії та оптичної мікроскопії проведено дослідження електричних властивостей систем на основі поліетиленгліколю (ПЕГ), вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та лапоніту. Показано, що при введенні в систему органо модифікованого лапоніту (ОЛП), відбувається зміщення порогу перколяції в область нижчих концентрацій ВНТ. Проведено моделювання імпедансних спектрів для систем на основі ПЕГ методом еквівалентних схем. Встановлено, що введення ОЛП більше 0,4 % у систему приводить до значного зниження електропровідності. Цей ефект пояснюється тим, що пластинки ОЛП перешкоджають утворювати прямі контакти між нанотрубками.

Ключові слова: Перколяційна поведінка, Полімерні нанокомпозити, Електропровідність, Вуглецеві нанотрубки, Органо модифікований лапоніт.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(1)).04040

PACS numbers: 73.63.Fg, 74.50. + r

1. ВСТУП

Полімерні нанокомпозитні матеріали наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ) привертають велику увагу науковців протягом останніх двох десятиліть [1-2]. Такі матеріали володіють гарними електричними, механічними, магнітними, оптичними та іншими фізичними властивостями [3]. Зокрема, введення дуже незначної кількості ВНТ у полімерну матрицю значно впливає на її електропровідність, механічні властивості, температуру склування та процеси кристалізації [4].

Головною проблемою створення полімерних нанокомпозитних матеріалів із покращеними функціональними характеристиками є висока ступінь агрегації ВНТ у рідких середовищах та низька стабільність їх дисперсій. Існує багато методів подолання агрегації ВНТ, основними з яких є функціоналізація ВНТ, введення поверхнево-активних речовин або наночастинок [5]. З літератури відомо, що введення шаруватих силікатів (наноглин), наприклад монтморилоніту (ММТ), сприяє більш рівномірному розподілу нанотрубок у різних середовищах та покращує електричні властивості полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ [6]. Крім того, цей новий клас матеріалів, типу полімер-ВНТ-наноглина, з вдосконаленими електричними і механічними властивостями [7-8], має багато сфер застосування, від датчиків і біосенсорів, електромагнітних екранів, армуючих елементів до середовищ для літій-полімерних батарей та інших джерел енергії [9-10]. Окрім ММТ, для покращення розподілу нанотрубок у рідких середовищах часто використовується лапоніт, що є синтетичною наноглиною [11-13].

Автори роботи [11] досліджували вплив лапоніту на властивості системи вода-ВНТ і встановили, що у даній гібридній системі гідрофільні пластинки лапоніту покривають ВНТ і утворюють гідрофільну

заряджену оболонку на їх поверхні. У роботі [12] автори запропонували простий і ефективний підхід для покращення розподілу ВНТ у рідких кристалах E7. Цей підхід полягає у введенні до складу системи E7-ВНТ нанорозмірного лапоніту, який показує високу спорідненість з нанотрубками. Органо модифіковані пластинки оточують ВНТ та перешкоджають утворенню їх агрегатів. В той же час, наночастилки лапоніту не перешкоджають орієнтаційному упорядкуванню ВНТ у рідкокристалічній матриці. Даний підхід дозволяє замінити пряму органо модифікацію ВНТ, яка пов'язана з погіршенням їх структури та унікальних властивостей. Збільшення ступеню розподілу ВНТ приводить до значного покращення діелектричних та електрооптичних характеристик досліджуваних суспензій. Автори роботи [13] досліджували вплив лапоніту на перколяційну поведінку системи поліпропіленгліколь (ППГ)-ВНТ. Показано, що введення органо модифікованого лапоніту приводить до значного впливу на перколяційну поведінку системи ППГ-ВНТ. При додаванні 0,1 % лапоніту поріг перколяції знизився від 0,45 % до 0,2 %, а загальна електропровідність системи збільшилась. Даний ефект пояснювався зростанням розмірів агрегатів із ВНТ за рахунок кращого просторового розподілу нанотрубок. Встановлено, частинки лапоніту покривають нанотрубки лише частково, залишаючи можливість ВНТ утворювати прямі контакти. Проте, зі зростанням величини відношення лапоніт/ВНТ, пластинки лапоніту повністю покривають нанотрубку, що приводить до значного зниження електропровідності системи.

Отже, для досягнення порогу перколяції 0,2 %, оптимальне співвідношення ВНТ/лапоніт (C_{NT}/C_L) має становити 2. Однак, недослідженими залишаються особливості впливу органо модифікованого лапоніту на перколяційну поведінку системи полімер-ВНТ із фіксованим значенням співвідношення

* ealysenkov@ukr.net

лапоніт/ВНТ. Тому метою даної роботи було вивчення електричних властивостей та перколяційної поведінки модельних систем на основі поліетиленгліколю (ПЕГ), вуглецевих нанотрубок та лапоніту, із фіксованим значенням $C_{NT}/C_L = 2$.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок, наповнених органомодифікованим лапонітом.

Поліетиленгліколь (ПЕГ 400), $HO[-CH_2-CH_2-O]_nH$ ($n \approx 9$) молекулярної маси $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich. При $T = 298$ К ПЕГ-400 є рідиною з густиною $\rho = 1225$ кг/м³ та в'язкістю $\eta \approx 120$ мПа·с.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів (CVD), використовуючи FeAlMo каталізатор [14]. Вміст мінеральних домішок складає не більше 0,1 %. Питома поверхня – 190 м²/г, зовнішній діаметр – 20 нм, довжина (5÷10) мкм, аспектне відношення $L/d \approx 250 \pm 170$ [15]. Густина ВНТ дорівнює густині чистого графіту і становить $\rho = 2045$ кг/м³.

Як шаруватий нанопаповнювач використовували штучно синтезований лапоніт (ЛП) (Laponite-RD) виробництва компанії Southern Clay Products. Переведення лапоніту в органоформу проводили за наступною методикою. Для полегшення переходу ЛП в органоформу, останній заздалегідь переводили в натрієву форму шляхом п'ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблювального розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом.

Для отримання органомодифікованого лапоніту (ОЛП), одержаний таким чином натрієвий ЛП, обробляли стехіометричною кількістю органічної солі, зокрема, цетилтриметиламонійбромідом (СТАВ, $C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3Br$) виробництва компанії Fluka, при температурі 360 К протягом 24 годин. Рихлий осад цетилтриметиламонієвого лапоніту концентрували на центрифугі і піддавали сублімаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 годин при 350-370 К та залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст ВНТ варіювали в межах (0,1 ± 1) мас. %. (далі %), вміст шаруватого нанопаповнювача становив 0,5 від вмісту ВНТ.

Дослідження електричних властивостей проводили 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 залежностей комплексного імпедансу була визначена електропровідність при пос-

тійному струмі $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$, де: S – площа зразка; d –

товщина зразка, використовуючи методику, описану в [16]. Виміри проводили за кімнатної температури у частотному діапазоні 1 Гц-2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм. Моделювання спектрів імпедансу методом еквівалентних схем проводили за допомогою програмного забезпечення EIS Spectrum Analyser.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

На рис. 1. приведені експериментальні результати залежності електропровідності від вмісту наповнювача для нанокомпозитів ПЕГ-ВНТ-ОЛП. З рис. 1. видно, що концентраційна залежність електропровідності має нелінійний характер. Залежність на рис. 1. можна умовно розділити на дві області: I – область (від 0 до 0,65 % ВНТ), де електропровідність нанокомпозиту проявляє типову перколяційну поведінку; II – область (від 0,65 до 1 % ВНТ), де спостерігається зниження електропровідності через значний вплив частинок лапоніту.

На рис. 2. зображена залежність електропровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-ВНТ-ОЛП.

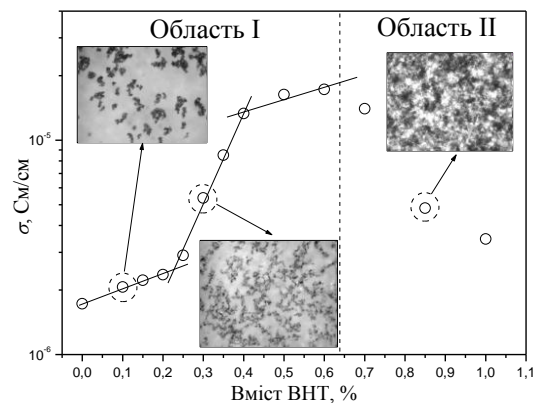


Рис. 1 – Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для системи ПЕГ-400-ВНТ-ОЛП. Співвідношення $C_{NT}/C_L = 2$

Сходинокоподібна зміна електропровідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається у концентраційному діапазоні 0,2-0,8 %. Для системи ПЕГ-ВНТ, при вмісті 0,8 % нанотрубок електропровідність систем більш ніж на порядок вища за електропровідність до порогу перколяції, а для системи ПЕГ-ВНТ-ОЛП, при вмісті 0,4 % – майже на порядок.

Типовий перехід діелектрик-провідник, який спостерігається на рис. 2, можна описати у рамках теорії перколяції, що зазвичай використовуються, для встановлення зв'язку між мікросструктурою та макрофізичними властивостями [17]. Згідно з перколяційною теорією, співвідношення між електропровідністю та вмістом нанопаповнювача, описується за допомогою наступних скейлінгових законів [18]:

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

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

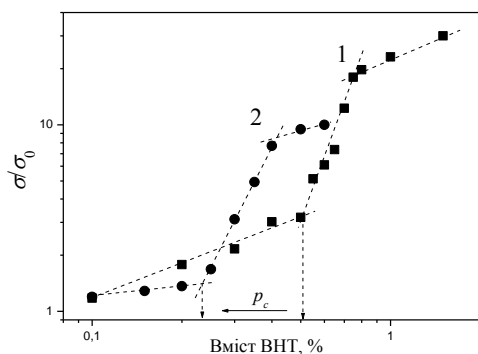


Рис. 2 – Залежність приведенної електропровідності від вмісту ВНТ для систем: 1 – ПЕГ-ВНТ; 2 – ПЕГ-ВНТ-ОЛП (концентраційна область I)

де σ – електропровідність системи, p – масова частка електропровідного нанонаповнювача, p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (поріг перколяції), t – критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії, s – критичний індекс.

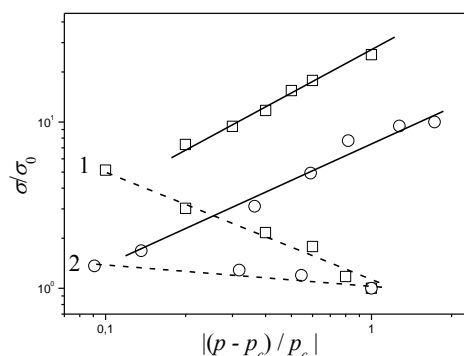


Рис. 3 – Залежність приведенної електропровідності системи ПЕГ-ВНТ (1) та ПЕГ-ВНТ-ОЛП (2) від $(p-p_c)/p_c$ у логарифмічних координатах. Лінії – апроксимація рівн. (1) (суцільні) та рівн. (2) (пунктирні)

Застосовуючи апроксимацію рівн. (1) та (2) для опису експериментальних даних (рис. 2.) визначили значення порогу перколяції (p_c) та критичних індексів t та s , які характеризують структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Значення порогу перколяції та критичних індексів для системи на основі ПЕГ приведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Параметри рівнянь (1) та (2) для експериментальних перколяційних кривих систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-ВНТ-ОЛП

Назва	$p_c, \%$	t	s
ПЕГ-ВНТ	0,50	1,48	0,68
ПЕГ-ВНТ-ОЛП	0,22	1,09	0,21

З табл. 1. видно, що із введенням лапоніту у систему ПЕГ-ВНТ значення порогу перколяції зменшується більш ніж удвічі з 0,5% до 0,22%. Такий ефект пов'язаний зі зміною ступеня розподілу нанотрубок по об'єму полімерної матриці. При

введенні у матеріал, наночастинки ОЛП починають взаємодіяти із поверхнею нанотрубок та притягуються до неї. У результаті цього відбувається часткове покриття поверхні нанотрубок пластинками лапоніту, як схематично показано на рис. 4а. Варто відмітити, що при такому ступені покриття залишається ймовірність для утворення прямих контактів між ВНТ [13].

Значення критичного індексу t для досліджуваних систем значно нижче за теоретичне. Згідно з теорією перколяції, теоретичне значення t для тривимірної системи лежить у межах $1,6 < t < 2$, а $s \approx 0,73$ [19-20]. Такі низькі значення t для досліджуваних систем дуже близькі до значень, отриманих для систем полієпоксид-ВНТ ($t = 1,2$) [21] та поліпропіленгліколь-ВНТ ($t = 1,43$) [22]. У даному випадку низьке значення критичного індексу t не вказує на зменшення розмірності системи, а, очевидно, пояснюється процесами агрегації ВНТ після приготування даних систем, а також впливом частинок лапоніту. На нашу думку, формування електропровідної сітки, завдяки сильному притяганню між індивідуальними ВНТ, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірне розподілення частинок нанонаповнювача.

Критичний індекс s у рівнянні (2) пов'язаний з розмірами електропровідних зон та характеризує середнє число ВНТ у будь-якому кластері [23]. Цей індекс для системи ПЕГ-ВНТ виявився набагато більшим ніж для системи ПЕГ-ВНТ-ОЛП (табл. 1). З аналізу значень критичного індексу s для систем на основі ПЕГ видно, що кластери у системі, наповненій лапонітом, містять значно менше нанотрубок ніж у системі без додавання ОЛП. Це пояснюється тим, що

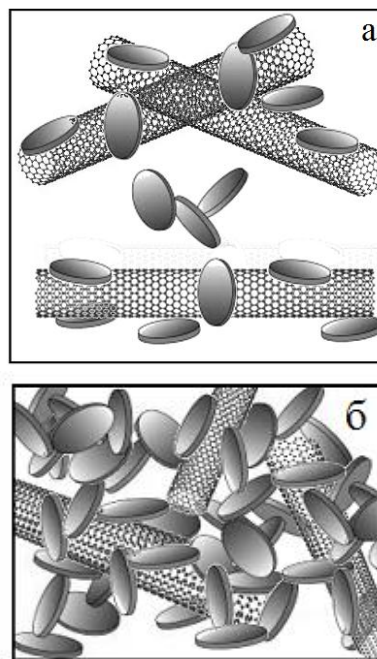


Рис. 4 – Схематичне зображення структури ВНТ-ОЛП у системі на основі ПЕГ при невисокому (а) та високому (б) вмісті лапоніту.

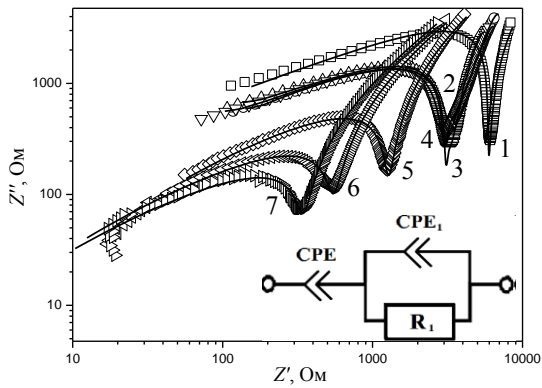


Рис. 5 – Імпедансні спектри (діаграми Найквіста) для системи ПЕГ-ВНТ-ОЛП. Вміст ВНТ: 1 – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,15 %; 4 – 0,2 %; 5 – 0,3 %; 6 – 0,4 %; 7 – 0,5 %. Суцільні лінії – моделювання за допомогою приведеної еквівалентної схеми

введення частинок ОЛП приводить до розпушування кластерів із ВНТ та перешкоджанню їх подальшій агрегації (див. мікрофотографії на рис. 1).

Для більш детального аналізу експериментальних результатів електропровідності проводили моделювання спектрів імпедансу для системи ПЕГ-ВНТ-ОЛП методом еквівалентних схем, який дозволяє швидко та просто отримати повне уявлення про особливості процесів переносу зарядів. Часто імпеданс полімерного матеріалу моделюють за допомогою паралельно з'єднаних резистора та конденсатора. Проте, для наноімпрованих систем така еквівалентна схема є некоректною [24]. Для компенсування неоднорідностей у системі, викликаних фрактальною структурою досліджуваних зразків використовується елемент постійної фази (CPE) [25]. Імпеданс CPE визначається наступною емпіричною формулою:

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-n}, \tag{3}$$

де A – коефіцієнт пропорційності; n – експоненційний показник, який характеризує фазове відхилення.

На рис. 5. приведені діаграми Найквіста (залежності Z' від Z'') для систем ПЕГ-ВНТ-ОЛП із вмістом нанотрубок від 0 до 0,5 %. З рис. 5. видно, що всі імпедансні спектри мають подібний вигляд, спостерігається два неповних півкола, розділених мінімумом. Для моделювання спектрів імпедансу використовували еквівалентну схему, зображену на рис. 5. На даній схемі R – це повний об'ємний опір нанокомпозитного матеріалу, CPE – елемент постійної фази, який є узагальненим і універсальним засобом для моделювання імпедансу широкого класу електрорхімічних систем. Запропонована схема показала повну відповідність експериментальним результатам (рис. 5). Варто відмітити, що для ненаповненого ПЕГ, у результаті фітування, елементи CPE перетворювалися у ємнісні елементи (конденсатори). За еквівалентною схемою можна судити про процеси переносу заряду у даній системі. У еквівалентній схемі, приведений на рис. 5., послідовно з'єднані елементи CPE_1 та R_1 відповідають за рух зарядів у об'ємі матеріалу, а елемент CPE – за контактні яви-

ща. У даному випадку, контактні явища можуть проявлятися як при контакті між окремими нанотрубками або їх агрегатами (тунелювання електронів), так і при взаємодії між електродом та нанокомпозитом. Отже, введення до складу ПЕГ-ВНТ частинок ОЛП у невеликій кількості не впливає на процеси переносу зарядів у системі.

При введенні відносно високого вмісту лапоніту у систем ПЕГ-ВНТ, електропровідність значно знижується (область II, рис. 1). При вмісті ВНТ 1 %, електропровідність знижується майже до рівня ненаповненого ПЕГ, тобто ефект ВНТ нівелюється. Із мікрофотографій на рис. 1. видно, що розподіл ВНТ у системі залишається достатньо рівномірним і на фото не спостерігаються великі агрегати нанотрубок. Найбільш ймовірно, що явище зниження електропровідності пояснюється тим, що через перешкоди, які створюють нанопластинки ОЛП, ВНТ не можуть контактувати між собою. Це приводить до неможливості утворити провідний кластер. Такий ефект зниження електропровідності спостерігали автори [13] для системи ППГ-ВНТ-ОЛП при різних співвідношеннях C_{NT}/C_L , які становили 1; 0,4 та 0,2. Цей ефект пояснювали утворенням навколо ВНТ щільного шару із пластинок ОЛП, які перешкоджали утворенню прямих контактів між нанотрубками. Однак, у нашому випадку, $C_{NT}/C_L = 2$ у всьому концентраційному діапазоні наповнювача. Тому, ефект зниження електропровідності системи при високому вмісті наповнювача можна пояснити, припустивши, що нанопластинки лапоніту утворюють тривимірну сітку, яка пронизує весь об'єм матеріалу. Враховуючи, що співвідношення C_{NT}/C_L є постійним, при вмісті ВНТ 1 %, вміст ОЛП становить 0,5 %. В області цієї концентрації, за даними [26] у системі ПЕО-лапоніт-NaCl спостерігається типовий перехід рідина-гель. Варто відмітити, що при візуальному спостереженні система ПЕГ-ВНТ-ОЛП при високому вмісті наповнювача після диспергування всіх компонентів мала вигляд гелеподібної субстанції. Отже, у процесі формування системи ПЕГ-ВНТ-ОЛП, пластинки лапоніту взаємодіють між собою та з полімерними молекулами, утворюючи тривимірну квазісітку. При цьому нанотрубки частинки ОЛП перешкоджають окремим нанотрубками сформувати власну перколяційну сітку. У результаті, нанотрубки, залишаючись ізольованими одна від одної (рис. 4б), не можуть утворити прямі контакти між собою, що приводить до значного зниження електропровідності системи.

На рис. 6. приведені діаграми Найквіста для систем ПЕГ-ВНТ-ОЛП із високим вмістом нанотрубок. З рис. 6. видно, що імпедансні спектри мають подібний вигляд, спостерігається три неповних півкола, розділених мінімумами. Такий вигляд імпедансних спектрів значно відрізняється від приведених на рис. 5. спектрів для системи з низьким вмістом ОЛП. Для моделювання спектрів імпедансу використовували еквівалентну схему, зображену на рис. 6. Дана еквівалентна схема містить всі елементи схеми, приведеної на рис. 5, але із додаванням ще одного блоку, який пов'язаний із внеском міжфазних явищ. При високому вмісті ВНТ, нанотрубки напряму контактують із електродом, фактично, збільшуючи його

поверхню взаємодії із йонпровідною полімерною матрицею. У випадку, коли вимірювальні електроди не є повністю блокованими, через границю електрод-йонпровідний наноккомпозит струм може протікати за рахунок заряджання подвійного шару. Таким чином, на еквівалентній схемі (рис. 6) разом з активним опором об'ємного матеріалу (схема на рис. 5.) буде присутнє паралельне з'єднання резистора R_2 , який відповідає активному опору шару на границі електроду, і елемента CPE_2 , який характеризує електроємність подвійного електричного шару. Якщо кінетика переносу заряду контролюється ще й процесом дифузії йонів до границі розділу електрод-йонпровідний наноккомпозит, то послідовно з опором R_2 еквівалентна схема містить ще, так званий, імпеданс Варбурга Z_w . Імпеданс елемента W визначається наступною емпіричною формулою [27]:

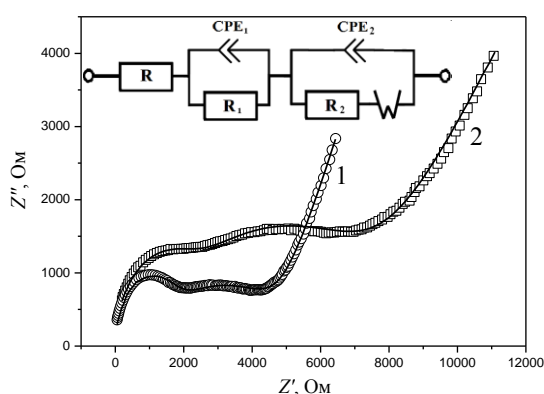


Рис. 6 – Імпедансні спектри (діаграми Найквіста) для системи ПЕГ-400-ВНТ-ОЛП. Вміст ВНТ: 1 – 0,85 %; 2 – 1 %

$$Z_w = \lambda(j\omega)^{-1/2}, \quad (4)$$

де λ – коефіцієнт пропорційності (коефіцієнт Варбурга); n – експоненційний показник, який характеризує фазове відхилення.

У результаті фітування, запропонована схема показала гарну відповідність експериментальним результатам (рис. 6). Отже, імпедансні спектри та еквівалентна схема на рис. 6. показують, що у системі з високим вмістом лапоніту значно зростає вклад міжфазних шарів у загальний імпеданс. Частинки лапоніту, взаємодіючи з молекулами ПЕГ, створюють міжфазний шар, електропровідність яко-

го значно вища за об'ємну електропровідність полімеру [28]. Оскільки пластинки ОЛП покривають поверхню ВНТ, то площа поверхні міжфазного шару зростає. Відповідно на границі розподілу полімер-нанотрубка зосереджується висока концентрація зарядів (протонів), які не можуть перейти до з'єданого з нанотрубками електроду. З аналізу імпедансного спектру та значень параметрів елементів еквівалентної схеми також видно, що прямі контакти між нанотрубками майже відсутні, про що свідчить високе значення контактного опору R , який становить близько 10^{-12} Ом.

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень було встановлено, що введенням органономодифікованого лапоніту у систему ПЕГ-ВНТ можна суттєво впливати на її перколяційні характеристики. Встановлено, що з введенням до складу системи ПЕГ-ВНТ лапоніту, значення порогу перколяції зміщується в область нижчих концентрацій з 0,5 % до 0,22 %. Такий ефект пов'язаний зі зміною ступеня розподілу нанотрубок по об'єму полімерної матриці. При введенні у матеріал, наночастинки ОЛП починають взаємодіяти із поверхнею нанотрубок та притягуються до неї. У результаті цього відбувається часткове покриття поверхні нанотрубок пластинками лапоніту. При такому ступені покриття залишається ймовірність для утворення прямих контактів між ВНТ. Виявлено, що введення до складу ПЕГ-ВНТ частинок ОЛП у невеликій кількості не впливає на процеси переносу зарядів у системі. Показано, що при введенні відносно високого вмісту лапоніту у систему ПЕГ-ВНТ, електропровідність значно знижується і при вмісті ВНТ 1 %, електропровідність знижується майже до рівня ненаповненого ПЕГ. Ефект зниження електропровідності системи при високому вмісті наповнювача можна пояснити, припустивши, що нанопластинки лапоніту утворюють тривимірну сітку, яка пронизує весь об'єм матеріалу, тобто система перетворюється на гель. У результаті зачеплення між молекулами полімеру та пластинками лапоніту, нанотрубки, залишаючись ізольованими одна від одної, не можуть утворити прямі контакти між собою, що приводить до значного зниження електропровідності системи.

Влияние органономодифицированного лапонита на перколяционное поведение систем на основе полиэтиленгликоля и углеродных нанотрубок

Э.А. Лысенков¹, В.В. Клепко²

¹ Николаевский национальный университет им. В.А.Сухомлинского ул. Никольская 24, 54030 Николаев, Украина

² Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины Харьковское шоссе 48, 02160 Киев, Украина

Используя метод импедансной спектроскопии и оптической микроскопии проведено исследование электрических свойств систем на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ), углеродных нанотрубок (УНТ) и лапонита. Показано, что при введении в систему органономодифицированного лапонита (ОЛП), происходит смещение порога перколяции в область низших концентраций УНТ. Проведено моделирование импедансных спектров для систем на основе ПЭГ методом эквивалентных схем. Установлено, что введение ОЛП больше 0,4 % в систему приводит к значительному снижению электропроводности. Этот

эффект объясняется тем, что пластинки ОЛП препятствуют образованию прямых контактов между нанотрубками.

Ключевые слова: Перколяционное поведение, Полимерные нанокompозиты, Электропроводимость, Углеродные нанотрубки, Органомодифицированный лапонит.

Influence of Organo-Modified Laponite on the Percolation Behavior of the Systems Based on Polyethylene Glycol and Carbon Nanotubes

E.A. Lysenkov¹, V.V. Klepko²

¹ Mykolayiv National University named after V.O. Sukhomlynskiy, 24, Nikolska st., 54030 Mykolayiv, Ukraine

² Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske ave., 02160 Kyiv, Ukraine

The electric properties of the systems based on polyethylene glycol (PEG), carbon nanotubes (CNT) and laponite is studied using methods of impedance spectroscopy and optical microscopy. It is rotined that at introduction to the system of organo-modified laponite (OLP) leads to the shift of the percolation threshold to the area of lower concentrations of CNT. The modeling of impedance spectrums by the method of equivalent circuits is conducted for the systems based on PEG. It is set that the introduction of OLP more than 0,4 % in the system results in the considerable decrease of electrical conductivity. This effect is explained that the platelets of OLP hinder the formation of direct contacts between nanotubes.

Keywords: Percolation behavior, Polymer nanocomposites, Electrical conductivity, Carbon nanotubes, Organo-modified laponite.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1486 (2009).
- M. Rahmat, P. Hubert, *Compos. Sci. Technol.* **72**, 72 (2011).
- V. Mittal, *Polymer nanotube nanocomposites: synthesis, properties, and applications* (Salem, USA: John Wiley and Sons: 2010).
- А.В. Елецкий, А.А. Книжник, В.В. Потапкин, Х.М. Кенни, *УФН* **185** (3), 225 (2015) (A.V. Yeletskiy, A.A. Knizhnik, V.V. Potapkin, Kh.M. Kenni, *UFN* **185** (3), 225 (2015)).
- J.N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3680 (2009).
- E.A. Stefanescu, C. Daranga, C. Stefanescu, *Materials.* **2**, 2095 (2009).
- Q.-L. Mei, J.-H. Wang, S. Xu, Z.-X. Huang, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **25** (6), 49 (2009).
- Y.-Q. Zhao, K.-T. Lau, Z. Wang, Z.-C. Wang, H.-Y. Cheung, Z. Yang, H.-L. Li, *Polym. Compos.* **30** №6, 702 (2009).
- M.D. Gawryla, L. Liu, J.C. Grunlan, D.A. Schiraldi, *Macromol. Rapid. Commun.* **30** №19, 1669 (2009).
- M.O. Lisunova, Y.O. Lisunova, S. Lee, J. Kim, K. Joo, D. Zang, *Thin Solid Films* **518** №1, 279 (2009).
- M. Loginov, N. Lebovka, E. Vorobiev, *J. Colloid Interface Sci.* **365**, 127 (2012)
- O. Yaroshchuk, S. Tomyloko, O. Kovalchuk, N. Lebovka, *Carbon* **68**, 389 (2014).
- E.A. Lysenkov, N.I. Lebovka, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, N.S. Pivovarova, *Compos. Sci. Technol.* **72**, 1191 (2012).
- А.В. Мележик, Ю.И. Семенов, В.В. Янченко, *Журн. прикл. химии* **78** № 6, 938 (2005) (A.V. Melezhhik, Yu.I. Sementsov, V.V. Yanchenko, *Zhurn. prikl. khimii* **78** No 6, 938 (2005)).
- E. Lysenkov, I. Melnyk, L. Bulavin, V. Klepko, N. Lebovka, *Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Springer Proceedings in Physics* (Switzerland: Springer Intern. Publ.: 2015).
- A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics.* **33**, 1737 (1995).
- D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory.* (London: Taylor and Francis: 1994).
- S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27** No 25, 1722 (1971).
- C.D. Mitescu, M.J. Musolf, *J. Physique – Lett.* **44**, L-679 (1983).
- J.P. Clerc, G. Giraud, J.M. Laugier, J.M. Luck, *Adv. in Phys.* **39**, No 3, 191 (1990).
- J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, *Polymer.* **44**, 5893 (2003).
- E.A. Lysenkov, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, *Ukr. J. Phys.* **58** No 4, 378 (2013).
- Y. Gefen, A. Aharony, S. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* **50**, №1, 77 (1983).
- E.A. Lysenkov, V.V. Klepko, *Ukr. J. Phys.* **56** No 5, 484 (2011).
- S. Kochowski, K. Nitsch, *Thin Solid Films.* **415**, 133 (2002).
- W. Sun, Y. Yang, T. Wang, H. Huang, X. Liu, Z. Tong, *J. Colloid Interface Sci.* **376**, 76 (2012).
- J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy.* (New York: Wiley: 1987).
- E.A. Lysenkov, V.V. Klepko, Yu.V. Yakovlev, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* **52**, №2, 186 (2016).