

Вплив розмірів наповнювача на перколяційну поведінку системи поліетиленгліколь / вуглецеві нанотрубки

Е.А. Лисенков^{1,*}, В.В. Клепко², Ю.В. Яковлев²

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 02.09.2014; опубліковано online 25.03.2015)

Використовуючи метод імпедансної спектроскопії проведено дослідження електричних властивостей систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) поблизу порогу перколяції. Встановлено, що поріг перколяції для даних систем істотно залежить від розмірів нанотрубок. Виявлено, що зі збільшенням діаметру ВНТ, поріг перколяції збільшується. Використовуючи теоретичну модель розраховано параметри дисперсності нанотрубок. Результати розрахунків та мікрофотографії свідчать про високий ступінь агрегації ВНТ у полімерному нанокompозиті на основі поліетиленгліколю.

Ключові слова: Перколяційна поведінка, Полімерні нанокompозити, Електропровідність, Агрегація, Вуглецеві нанотрубки.

PACS numbers: 73.63.Fg, 74.50. + r

1. ВСТУП

Електропровідні нанокompозити на основі полімерів та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) є предметом широкого вивчення протягом останнього десятиліття [1]. Велика кількість наукових публікацій з цього напрямку присвячена приготуванню та дослідженню властивостей таких нанокompозитів, які здебільшого проявляють перколяційну поведінку. Утворення перколяційного „нескінченного” кластера із ВНТ приводить до різкої зміни функціональних властивостей нанокompозитів. Для полімерних нанокompозитів, наповнених ВНТ, через їх високу електропровідність та високе аспектне відношення (відношення довжини до діаметру), поріг електричної перколяції є зазвичай набагато нижчим, ніж при наповненні іншими вуглецевими наповнювачами (сажа, графіт). Однак, ВНТ здатні до утворення агломератів, завдяки дуже сильним ван-дер-ваальсівським силам притягання, що обмежує їх використання і приводить до великих порогів перколяції [2]. Відомо, що розподіл нанотрубок у полімерній матриці та їх аспектне відношення істотно впливають на значення порогу електричної перколяції, хоча й інші фактори, такі як, наприклад, полярність та кристалічність полімерної матриці, міжфазна взаємодія між ВНТ і полімером, в'язкість полімеру під час приготування нанокompозиту, також суттєво на нього впливають [3, 4].

Експериментально встановлено, що на поріг електричної перколяції впливають різні фактори. Автори роботи [5] показали, що після введення до системи поліпропіленгліколь-ВНТ неорганічної солі, поріг перколяції знижується з 0,45 % до 0,4 %, завдяки, так званому, „містковому” ефекту, коли координовані полімерною матрицею йони дисоційованої солі сприяють кращому переносу зарядів у місцях контактів між нанотрубками. У роботі [6] досліджували вплив лапо-

ніту на поріг перколяції системи поліпропіленгліколь-ВНТ. Показано, що із введенням 0,1 % лапоніту в систему, поріг перколяції знижується з 0,45 % до 0,22 %, що пояснюється зменшенням частки агрегатів ВНТ у системі. Автори роботи [7] досліджували вплив діаметру нанотрубок на механічні властивості системи стирол-бутадієнова гума-ВНТ. Показано що при введенні 5 % ВНТ з діаметрами 4 нм та 12 нм міцність нанокompозиту становила 6 МПа та 8 МПа відповідно. А у роботі [8] встановлено, що поріг перколяції у полімерних системах, наповнених ВНТ, залежить від аспектного відношення за експоненціальним законом.

Отже, встановлення співвідношення між порогом перколяції та розмірами ВНТ є дуже актуальним завданням, вирішення кого дозволить прогнозувати функціональні властивості полімерних нанокompозитних матеріалів, наповнених ВНТ. Тому метою даної роботи було вивчення впливу розмірів нанотрубок на перколяційний перехід на прикладі модельної системи поліетиленгліколь (ПЕГ)-ВНТ.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Характеристика матеріалів дослідження

Для дослідження використовували нанокompозити на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок.

Поліетиленгліколь $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. Багатошарові ВНТ виробництва Timesnano Company (Китай) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок і технічного вуглецю – 5 %. Використовували чотири типи нанотрубок, які відрізнялися діаметром: ВНТ-8 (питома поверхня – 500 м²/г, зовнішній діаметр < 8 нм, довжина 10-20 мкм); ВНТ-15 (питома поверхня – 200 м²/г,

* ealisenkov@mail.ru

зовнішній діаметр 10-20 нм, довжина 10-20 мкм); ВНТ-40 (питома поверхня – 60 м²/г, зовнішній діаметр 30-50 нм, довжина 10-20 мкм); ВНТ-60 (питома поверхня – 40 м²/г, зовнішній діаметр > 50 нм, довжина 10 мкм). Питома електропровідність σ спресованих ВНТ (при тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 100 См/см.

Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2-6 годин при 80-100 °С при залишковому тиску 300 Па. Наноккомпозити були виготовлені методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст наповнювача складав (0,1÷2) мас. %. (далі %).

2.2 Методи дослідження

Дослідження електричних 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 $\sigma_{DC} = d/SR_{DC}$, де: S – площа зразка; d – товщина зразка, використовуючи

методику, описану в [9]. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц-2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Для отримання мікронімоків 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 і проводили зйомку при 20-кратному збільшенні.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1. зображені типові перколяційні криві для досліджуваної систем ПЕГ-ВНТ з різним діаметром нанотрубок. Сходиноподібна зміна електропровідності, пов'язана з процесом перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4-0,6 %. У цій області концентрацій утворюється перколяційний кластер із нанотрубок, що підтверджується мікронітками, які приведені на рис. 1. При вмісті 0,7 % ВНТ електропровідність системи більш ніж на порядок вища за електропровідність до порогу перколяції.

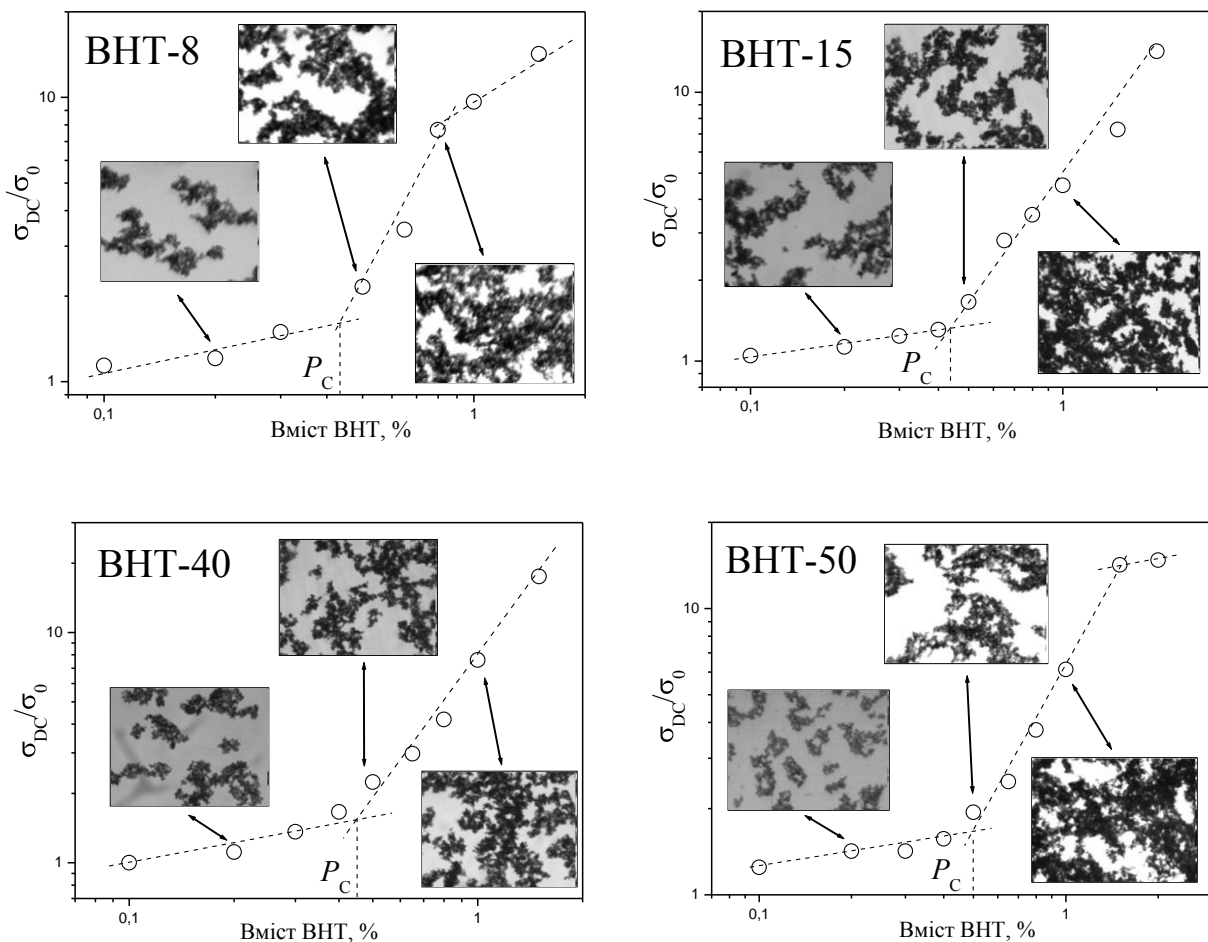


Рис. 1 – Концентраційна залежність електропровідності при постійному струмі систем на основі ПЕГ, наповнених ВНТ з різним діаметром. На вкладках приведені мікрофотографії наноккомпозитів

Перехід діелектрик-провідник, який спостерігається на рис. 1., можна описати у рамках перколяційної теорії, яка зазвичай використовується для встановлення відношення між мікроструктурою даних систем та їх фізичними властивостями [10-12]. Згідно з перколяційною теорією, у системах після порогу перколяції, співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [11]:

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

де σ – електропровідність системи, P – масова частка електропровідного нанонаповнювача, P_C – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог 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.

З іншого боку, електропровідність систем до порогу перколяції можна описати за допомогою іншого скейлінгового закону, який записується як [12]:

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

де s – критичний індекс.

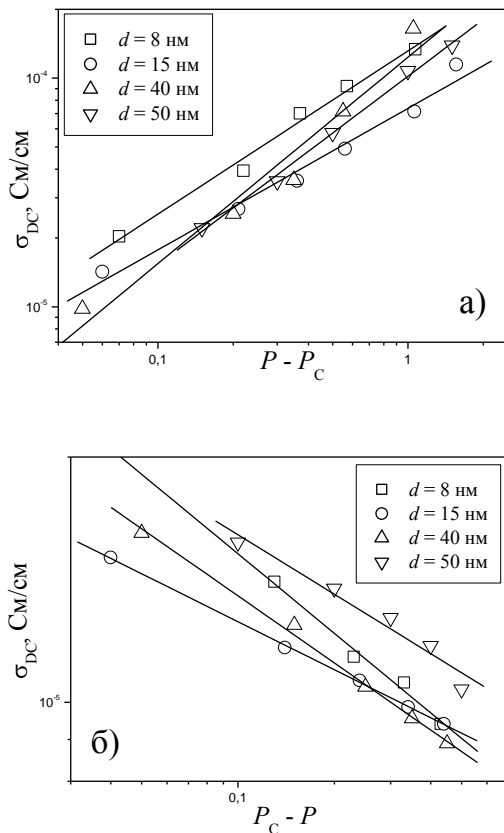


Рис. 2 – Залежність провідності системи ППГ-КНТ від а) $P - P_C$ та б) $P_C - P$ у логарифмічних координатах. Суцільна лінія – апроксимація а) рівн. (1) та б) рівн. (2)

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 нано-наповнювача в композиті та структуру кластерів. Результати апроксимації представлені на рис. 2а. Значення порогів перколяції для систем ПЕГ-ВНТ які містять нанотрубки різного діаметру, приведені у таблиці 1. З таблиці видно, що поріг перколяції залежить від діаметру нанотрубок: зі збільшенням діаметру ВНТ, поріг перколяції зростає. Отримані результати добре корелюють із даними робіт [8, 13], згідно з якими поріг перколяції зменшується зі збільшенням аспектного відношення за нелінійним законом.

Значення критичного індексу t значно нижче за теоретичне значення $t \approx 2$. Згідно з [10] значення $t \approx 2$ передбачає статичний розподіл провідних частинок у діелектричному середовищі. Такі низькі значення t для досліджуваних систем (табл. 1) дуже близькі до значень, отриманих для систем поліепоксид-ВНТ ($t = 1,2$) [14] та поліпропілен-гліколь-ВНТ ($t = 1,43$) [15]. 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 провідної сітки, завдяки сильному притягання (агрегації) між індивідуальними ВНТ, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірне розподілення частинок нанонаповнювача. Процеси агрегації у системах ПЕГ-ВНТ підтверджуються і мікрознімками (рис. 1), з яких видно, що більшість нанотрубок перебувають у агломерованому стані.

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

Діаметр ВНТ	P_C , %	t	s
8 нм	0,43	0,71	0,32
15 нм	0,44	0,61	0,19
40 нм	0,45	0,90	0,27
50 нм	0,50	0,82	0,24

Згідно з теорією перколяції, використовуючи експериментальні дані для електропровідності до порогу перколяції та рівн. (2) можна визначити критичний індекс s . На рис. 2б. зображено залежність електропровідності при постійному струмі для систем на основі ПЕГ-ВНТ у координатах рівн. (2). Методом найменших квадратів було отримано значення s , яке наведено у табл. 1. Значення s дуже близьке до того, що було отримане для систем полівініловий спирт-ВНТ [2]. Згідно з [10] s характеризує середнє число ВНТ у будь-якому кластері. З цього порівняння можна зробити висновок, що процеси формування перколяційного кластера у системах, наповнених нанотрубками різного діаметру, носять подібний характер.

Для встановлення взаємозв'язку між порогом перколяції та діаметром нанотрубок у системі ПЕГ-ВНТ можна використати модель міжчастинкових відстаней. Модель міжчастинкових відстаней з двома описовими параметрами дисперсності наночастинок ос-

новується на усередненому підході міжчастинкових відстаней, який дозволяє передбачити значення порогу перколяції для полімерних наноккомпозитів, наповнених наночастинками [16]. Згідно із запропонованою моделлю [13], наноккомпозит розбивається на кубічні елементи з довжиною L , кожен з яких, у центрі, містить одну електропровідну частинку, а повне число кубічних елементів дорівнює повному числу частинок. У цій моделі, в залежності від розподілу частинок у матриці, електропровідними частинками можуть виступати як окремі ВНТ, так і їх агломерати.

$$\frac{V_{заг}}{L^3} = \frac{V_{наповн}}{nV_{ВНТ}}, \quad (3)$$

де $V_{заг}$ – об'єм наноккомпозиту; $V_{наповн}$ – об'єм наповнювача; $V_{ВНТ}$ – об'єм окремої нанотрубки; n – число ВНТ у агломераті (тобто, $n = 1$ у випадку рівномірного розподілу частинок у полімерній матриці). Передбачається, що електропровідні наповнювачі гомогенно розподілені у полімерній матриці і повністю змочуються нею. У моделі розглядаються два граничні випадки розподілу ВНТ:

➤ всі циліндричні ВНТ рівномірно розподілені у матриці;

➤ всі ВНТ присутні у формі агломератів.

У моделі припускається, що індивідуальні ВНТ є циліндрами з довжиною l і діаметром d , а агломерати ВНТ, концентрація ВНТ в яких є вищою за середній вміст наповнювача, мають сферичну форму діаметром D . У випадку рівномірної дисперсії, при якій всі ВНТ перебувають у формі індивідуальних циліндрів, частка наповнювача у композиті (P) визначається як [16]:

$$P = \frac{V_{наповн}}{V_{заг}} = \frac{V_{ВНТ}}{L^3} = \frac{\pi d^2 l}{4 \left[\langle \cos^2 \theta \rangle \cdot l + a \right]^3}, \quad (4)$$

де a – міжчастинкова відстань; θ – кут між ВНТ і її напрямом орієнтації, який вибирається за основу, а кутові дужки $\langle \rangle$ означають середню величину орієнтації. У випадку тривимірного рівномірного розподілу нанчастинок [17]

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}. \quad (5)$$

Коли a менше або дорівнює 10 нм, має місце інтенсивне перестрибування електронів, яке приводить до різкого збільшення електропровідності наноккомпозиту, завдяки механізму тунелювання [18, 19], а вміст наповнювача P стає порогом перколяції P_C .

Тому, $a = 10$ нм було узятю як критерій для обчислення порогів перколяції. Оскільки довжина ВНТ l набагато більша, ніж 10 нм, $l \gg a$. Об'єднавши рівняння (4) та (5), отримуємо значення порогу перколяції для випадку рівномірного розподілу індивідуальних ВНТ:

$$P_C = \frac{\pi d^2 l}{4 l/3^3} = \frac{27\pi d^2}{4l^2}. \quad (6)$$

З іншого боку, якщо всі ВНТ перебувають у вигляді агломератів, поріг перколяції визначається як:

$$P_C = \frac{V_{наповн}}{V_{заг}} = \frac{nV_{ВНТ}}{L^3}. \quad (7)$$

Для того щоб зрозуміти, як рівень дисперсності та аспектно-відношення впливають на поріг перколяції наноккомпозитів, вводять два описові параметри дисперсності: ε – локалізований вміст ВНТ у агломераті, ξ – частка ВНТ, які перебувають у агломерованому стані.

$$\varepsilon = \frac{6nV_{ВНТ}}{\pi D^3} \quad P < \varepsilon < 1 \quad (8)$$

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^{\frac{V_{заг}}{L^3}} n_i V_{ВНТ}}{V_{наповн}} \quad (\text{при } n_i > 2 \text{ і } 0 < \xi < 1) \quad (9)$$

Вище значення ε відповідає більш щільній упаковці ВНТ у агломераті, і тому агломерати ВНТ займають меншу область на мікроскопічному масштабі. Найбільше значення ε складає 1, що відповідає стану, в якому агломерати ВНТ близько упаковані так, що полімерна матриця не може проникнути у локалізовану область. Вищий значення ξ означає, що частина ВНТ, яка перебуває у формі агломератів, вища, а це указує на те, що у наноккомпозиті існує менше індивідуальних ВНТ. Найбільше значення ξ складає 1, і відповідає стану, у якому всі наявні ВНТ входять до складу агломератів. Слід зазначити, що ε і ξ описують тільки ступінь заплутаності (агломерації) ВНТ.

Підставляючи рівн. (8) у рівн. (7) і припускаючи, що для порогу перколяції $D \ll a$, отримуємо спрощене рівняння, за яким можна розрахувати поріг перколяції наноккомпозитів, наповнених ВНТ у агломерованому стані:

$$P_C = \frac{nV_{ВНТ}}{L^3} = \frac{\varepsilon \pi D^3}{6 D + a^3} \approx \frac{\varepsilon \pi}{6}. \quad (10)$$

У реальних наноккомпозитах, ВНТ існують і у індивідуальній формі і у формі агломератів, тому поріг перколяції може бути виражений наступним рівнянням, яке є поєднанням рівн. (6) та (10) [13]:

$$P_C = \frac{\xi \varepsilon \pi}{6} + \frac{(1 - \xi) 27 \pi d^2}{4l^2}. \quad (11)$$

Побудувавши залежність P_C від аспектного відношення (l/d), можна теоретично розрахувати значення контактної опору R_C . На рис. 3. представлено таку залежність у координатах рівняння (11). Визначивши з рис. 3. такі параметри рівн. (11) як $b = 0,00426$ та $k = 16,8$; та беручи до уваги, що $l = 10$ мкм можна розрахувати два параметри дисперсності ВНТ у системі – ε і ξ . Для системи ПЕГ-ВНТ $\varepsilon = 0,01$, а $\xi = 0,79$.

Оскільки, ε відповідає за щільність упаковки ВНТ у агломераті, то значення $\varepsilon = 0,01$ вказує на розпушені агрегати ВНТ. Цей висновок підтверджується і мікроснімками (рис. 1), з яких видно, що агломерати ВНТ займають досить велику область на мікроскопічному масштабі. Досить велике значення

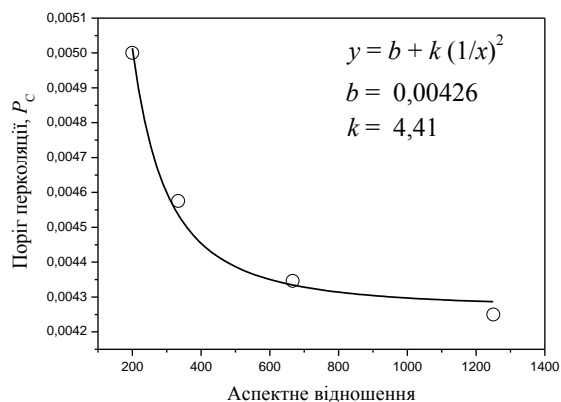


Рис. 3 – Залежність порогу перколяції (у частинах від одиниці) від аспектного відношення нанотрубок для системи ПЕГ-ВНТ. Суцільна лінія – апроксимація рівн. (11)

$\xi = 0,79$ вказує на те, що 79 % всіх ВНТ перебуває у формі агрегатів, відповідно 21 % ВНТ у наноккомпозиті існує у індивідуальному стані. Висновок про те, що більшість ВНТ перебувають у агрегерованому стані підтверджується і мікрофотографіями (рис. 1.) на яких видно, що агрегати займають значну область.

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведеної роботи було досліджено вплив розмірів нанотрубок на перколяційні властивості систем на основі ПЕГ і ВНТ та проаналізовано їх використовуючи перколяційну теорію, скейлінговий підхід та теоретичну модель міжчастинкових відстаней. В результаті проведених досліджень електропровідності було визначено поріг перколяції для досліджуваних систем. Встановлено, що поріг перколяції зростає зі збільшенням діаметру нанотрубок. Використовуючи скейлінговий підхід були визначені критичні індекси t і s , значення яких свідчать про утворення значну агрегацію ВНТ після приготування зразків. Використовуючи теоретичну модель, були розраховані два параметри дисперсності ВНТ: ε – щільність упаковки ВНТ у агрегаті та ξ – частка ВНТ, які перебувають у агрегерованому стані. Значення цих параметрів вказують на те, що переважна більшість ВНТ у наноккомпозиті перебуває у вигляді агрегатів, а агрегати є досить розпушеними. Кількість та щільність агрегатів підтверджується мікрофотографіями наноккомпозитних систем при різних концентраціях нанотрубок.

Влияние размеров наполнителя на перколяционное поведение системы полиэтиленгликоль / углеродные нанотрубки

Э.А. Лысенков¹, В.В. Клепко², Ю.В. Яковлев²

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 проведено исследование электрических свойств систем на основе полиэтиленгликоля и углеродных нанотрубок (УНТ) вблизи порога перколяции. Установлено, что порог перколяции для данных систем существенно зависит от размеров нанотрубок. Обнаружено, что с увеличением диаметра УНТ, порог перколяции увеличивается. Используя теоретическую модель рассчитаны параметры дисперсности нанотрубок. Результаты расчетов и микрофотографии свидетельствуют о высоком уровне агрегации УНТ в полимерном наноккомпозите на основе полиэтиленгликоля.

Ключевые слова: Перколяционное поведение, Полимерные наноккомпозиты, Электропроводность, Агрегация, Углеродные нанотрубки.

Influence of the Filler's Size on the Percolation Behavior in the Polyethylene Glycol/Carbon Nanotubes System

E.A. Lysenkov¹, V.V. Klepko², Yu.V. Yakovlev²

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

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

The research of electric properties of the systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes (CNT) near-by the percolation threshold is done using the method of impedance spectroscopy. It is set that the percolation threshold for these systems substantially depends on the sizes of nanotubes. It is discovered that with the increase in the CNT diameter, the percolation threshold is increased. The dispersion parameters of nanotubes were calculated using theoretical model. The results of calculations and microphotographs testify to the high level of CNT aggregates in the polymer nanocomposites based on polyethylene glycol.

Keywords: Percolation behavior, Polymer nanocomposites, Conductivity, Aggregation, Carbon nanotubes.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1486 (2009).
2. J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, M. Matsuo, *Carbon* **47**, 1311 (2009).
3. H.-D. Bao, Y. Sun, Z.-Y. Xiong, Z.-X. Guo, J. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 735 (2013).
4. Y.Z. Pan, L. Li, S.H. Chan, J.H. Zhao, *Compos. A* **41**, 419 (2010).
5. E.A. Lysenkov, Yu.V. Yakovlev, V.V. Klepko, *J. Phys. Stud.* **17**, 1703 (2013).
6. E.A. Lysenkov, N.I. Lebovka, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, N.S. Pivovarova, *Compos. Sci. Technol.* **72**, 1191 (2012).
7. Y.S. Park, M. Huh, S.J. Kang, S.I. Yun, K.H. Ahn, *Carbon Lett.* **10**, 320 (2009).
8. Y. Yu, S. Song, Z. Bu, X. Gu, G. Song, L. Sun, *J. Mater. Sci.* **48**, 5727 (2013).
9. A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, *J. Polymer Sci.: Part B: Polym. Phys.* **33**, 1737 (1995).
10. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis: 1994).
11. S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).
12. I. Webman, J. Jortner, M.H. Cohen, *Phys. Rev. B* **16**, 2593 (1977).
13. J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang, J.-K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3207 (2007).
14. J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, *Polymer* **44**, 5893 (2003).
15. E.A. Lysenkov, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, *Ukr. Phys. J.* **58**, No 4, 378 (2013).
16. J. Li, J.K. Kim, *Compos. Sci. Technol.* **67**, 2114 (2007).
17. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (New York: Cambridge University Press: 1992).
18. M.T. Connor, S. Roy, T.A. Ezquerra, F.J. Balta Calleja, *Phys. Rev. B* **57**, 2286 (1998).
19. E.A. Lysenkov, V.V. Klepko, *J. Nano- Electron. Phys.* **5**, No 3, 03052 (2013).