

УДК539.266+536.63

Особливості перколяційної поведінки в системі ПЕГ400–КНТ: вплив режимів змішування

Ю.В. Яковлев¹, В.В. Клепко¹, Е.А. Лисенков²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна

²Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського

24, вул. Нікольська, Миколаїв, 54030, Україна

Вивчено вплив режимів змішування нанотрубок на електропровідність та перколяційні властивості в системі поліетиленгліколь ($M_w=400$)–карбонатрубки. Показано, що варіювання часу та способу диспергації карбонатрубок в олігомері призводить до зміни електропровідності в системі та порогів перколяції. Найменші значення порогу перколяції ($C_c=0,3\%$) спостерігаються при ультразвуковому диспергуванні нанотрубок протягом 0,5 хв., а найбільші при механічному змішуванні ($C_c=0,52\%$). Перколяційна поведінка залежності провідності σ_{dc} системи від концентрації c карбонатрубок описана в рамках скейлінгового підходу: $\sigma_{dc}(C) = \sigma_0(C-C_c)^t$, де значення критичного індексу (t) змінюється від 0,6 – механічне змішування, до 1,3 – ультразвукове диспергування.

Ключові слова: поліетиленгліколь, карбонатрубки, поріг перколяції, режими змішування, критичний індекс.

Вступ.

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

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

Експериментальна частина.

Для дослідження використовували поліетиленгліколь ПЕГ400 ($M_w=400$) виробництва компанії Merck і багат шарові карбонатрубки виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) – виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів), вміст мінеральних домішок 0,1 %, питома поверхня 190 м²/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина 5÷10 мкм. Перед використанням поліетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2 год. за температури 80–100 °С і залишкового тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового (УЗ) і механічного змішування. Ультразвукове змішування відбувалось за допомогою диспергатора УЗДН-2Т за частоти УЗ 22 кГц і потужності 400 Вт. Механічне змішування відбувалось з використанням механічної мішалки за швидкості обертання 300 об/хв і діаметра гвинта 15 мм. Час УЗ змішування 0,5; 2,5; 5,0 і 10,0 хв., механічного змішування – 5 хв.

Дослідження електричних властивостей проводили за допомогою методу імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу

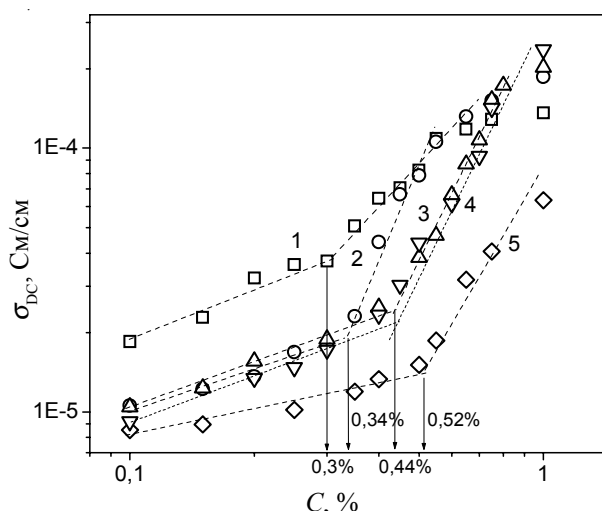


Рис. 1. Концентраційні залежності електричної провідності систем ПЕГ400–КНТ: 1 – УЗ 0,5 хв; 2 – УЗ 2,5 хв.; 3 – УЗ 5 хв.; 4 – УЗ 10 хв. і 5 – механічне змішування

була визначена питома провідність за постійного стру-

му: $\sigma_{DC} = \frac{A}{Z'_{DC}}$, де $A = \frac{d}{S}$ – формфактор комірки; d

S – міжелектродна відстань і площа електродів відповідно [7]. Виміри проводили за кімнатної температури і частотного діапазону 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм. Особливості фазового розподілу КНТ у ПЕГ 400 вивчали також за допомогою оптичної мікроскопії. Мікрображення зразків «на просвічування» були отримані з використанням оптичного мікроскопа ХУ-В2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 та системою обробки зображення АМСАР/VIDСАР.

Результати дослідження та їх обговорення.

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

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

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

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

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

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

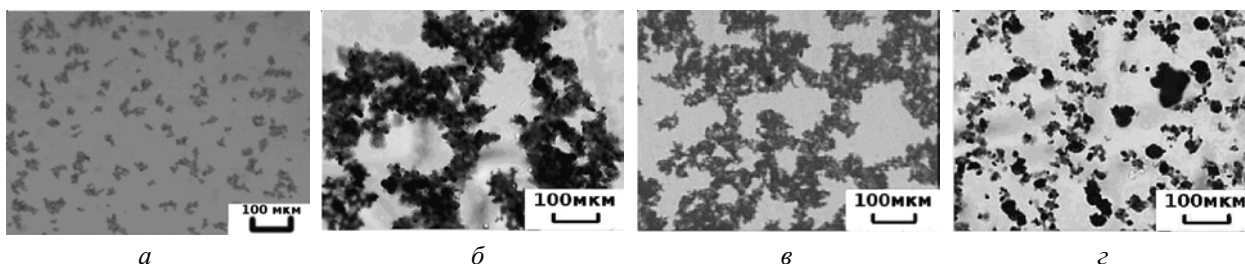


Рис. 2. Мікрофотографії для систем ПЕГ400–КНТ: а – 0,1 % КНТ, УЗ 5 хв.; б – 0,5 % КНТ, УЗ 0,5 хв.; в – 0,5 % КНТ, УЗ 5 хв.; з – 0,5 % КНТ, механічне змішування

Таблиця. Значення C_c і t для системи ПЕГ400–КНТ

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

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

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

$$\sigma_{dc}(C) = \sigma_0(C - C_c)^t,$$

де: C_c – критична концентрація; t – критичний індекс, що характеризує особливості формування перколяційного кластера; σ_0 – константа.

Література

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

Надійшла до редакції 23 грудня 2013 р.

Особенности перколяционного поведения в системе ПЕГ400–КНТ: влияние режимов смешивания

Ю.В. Яковлев¹, В.В. Клепко¹, Е.А. Лисенков²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Николаевский национальный университет имени В.О.Сухомлинского
24, ул. Никольская, Николаев, 54030, Украина

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

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, углеродные нанотрубки, порог перколяции, режимы смешения, критический индекс.

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

Yu. V. Yakovlev¹, V. V. Klepko¹, E. A. Lysenkov²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kiyv 02160, Ukraine

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

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

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