

Вплив кінцевих гідроксильних груп на перколяційну поведінку систем на основі олігоетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок

Е.А. Лисенков¹, О.В. Стрюцький², С.І. Бохван², В.В. Клепко²

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

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

Вивчено вплив кінцевих груп олігоетиленгліколю (ОЕГ) на перколяційну поведінку нанокомпозитів, наповнених вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Досліджено композити на основі двох типів ОЕГ-400, які містили кінцеві гідроксильні (ОЕГ-ОН) та кінцеві ацетатні групи (ОЕГ-Ас). Встановлено, що загальний рівень електропровідності системи на основі ОЕГ-ОН вищий, ніж для системи на основі ОЕГ-Ас, що пояснюється зміною рівня електропровідності матриці ОЕГ внаслідок її ацилювання. Виявлено, що із заміною гідроксильних кінцевих груп на ацетатні значення порогу перколяції зростає, що можна пояснити різним характером взаємодії між полімерною матрицею та ВНТ. Аналіз критичних індексів показав, що значення t для обох досліджуваних систем дуже близькі, але значення s істотно відрізняються. Такі закономірності значень критичних індексів вказують на те, що взаємодія кінцевих груп олігоетеру з ВНТ хоч і сприяє формуванню більш розпушених кластерів, однак не впливає на процес їх об'єднання у перколяційний кластер.

Ключові слова: нанокомпозити, перколяційна поведінка, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, міжфазна взаємодія.

Вступ.

Полімерні нанокомпозити, наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ), привертають значну увагу науковців уже понад два десятиліття. Такий інтерес зумовлено специфічною будовою використовуваних при отриманні таких матеріалів ВНТ, які складаються з циліндрових графенових шарів, і їхніми унікальними тепловими, магнітними, електричними та механічними властивостями, зокрема екстремально високою механічною міцністю і високою хімічною стабільністю [1]. Однак, кінцеві властивості полімерного нанокомпозитного матеріалу, наповненого нанотрубками, значно залежать від типу ВНТ (одно- чи багатостінні), форми (прямі, спіралевидні, бамбуко- або Y-подібні), фізико-хімічного стану їхньої поверхні та методів змішування полімеру і наповнювача. При прямому змішуванні вихідних ВНТ у рідкій полімерній матриці дуже важко розділити пучки та агрегати ВНТ, завдяки властивій їм гідрофобній поверхні, та отримати рівномірний розподіл наповнювача. Зовнішня поверхня ВНТ містить мережу π -зв'язків, які, для мінімізування зовнішньої енергії, прагнуть вступати у π - π -взаємодії між сусідніми нанотрубками. Агрегація ВНТ викликає скорочення міжфазної області у нанокомпозитах, що призводить

до погіршення їхніх функціональних характеристик. У той самий час, основною вимогою для реалізації бажаного покращення функціональних характеристик нанокомпозитів є досягнення гомогенної дисперсії ВНТ у полімерній матриці. Останнє досягається збільшенням міжфазної взаємодії між ВНТ і полімерною матрицею, що сприяє ефективному перерозподілу енергії в межах системи, і, таким чином, зменшенню агрегації нанотрубок [2].

Міжфазна взаємодія на границі розділу ВНТ/полімер відбувається за декількома механізмами: механічне з'єднання, мікро-механічне внутрішнє блокування і заплутаність між полімерними ланцюгами та нанотрубками; фізична взаємодія, зокрема Ван-дер-ваальсові, електростатичні сили; хімічні взаємодії (ковалентне зв'язування, іонні та водневі зв'язки, гідрофільно-гідрофобні взаємодії) [3, 4].

Для забезпечення рівномірного розподілу та термодинамічної сумісності ВНТ з полімерною матрицею при створенні різних нанокомпозитних матеріалів застосовують хімічну модифікацію їх поверхні з формуванням ковалентно зв'язаних цільових функціональних груп. У процесі такої модифікації нанотрубки

обробляють сильними кислотами або іншими сильно окиснюючими агентами для створення дефектів у графеновій структурі з наступним ковалентним прищепленням необхідних функціональних фрагментів до атомів у місцях утворених дефектів [5]. Типовими методами такої функціоналізації поверхні нанотрубок є фторування, озоноліз, органічна функціоналізація, осмійляція та азометилілідація [5]. Як показано у роботах [6, 7], цей тип функціоналізації значно покращує розподіл ВНТ у полімерній матриці, що відіграє критичну роль у формуванні як теплових, так і електричних властивостей полімерних нанокомпозитів. Також такий вид модифікації сприяє збільшенню контактів між ВНТ, що є визначальним для створення перколяційної сітки і створює більше можливостей ковалентно прив'язати нанотрубки до матриці завдяки реакційноздатним групам на їх поверхні. З іншого боку, функціоналізація поверхні з застосуванням сильних окисників може зруйнувати структуру ВНТ, що призводить до скорочення кількості нанотрубок [8] і утворення дефектів у графеновій структурі стінок ВНТ [9]. Останнє викликає зниження механічних властивостей ВНТ [10], а, отже, і композитів на їх основі.

У роботах [11–13] автори застосували м'який тип модифікації з використанням різних аніонних, катіонних та неіоногенних ПАР (у тому числі полімерів) для ексfolіювання пучків ВНТ на індивідуальні нанотрубки в різних розчинниках. У таких системах модифікація поверхні ВНТ молекулами ПАР відбувається завдяки не ковалентним надмолекулярним взаємодіям, зокрема гідрофобно–гідрофобній взаємодії, ван-дер-ваальсових сил, π - π взаємодії, утворенню водневих зв'язків та електростатичного притягання [14]. Такий підхід виключає необхідність попередньої обробки ВНТ сильними окисниками для функціоналізації їх поверхні, що дає змогу поліпшити взаємодію та розчинність нанотрубок у більшості розчинників зі збереженням їхніх механічних, електричних та оптичних характеристик. Отже вивчення взаємодій поверхнево-активних щодо ВНТ речовин, зокрема полімерів, та їх впливу на функціональні властивості нанокомпозитів на основі ВНТ, є актуальним завданням і перспективним напрямом у створенні нових нанокомпозиційних матеріалів.

Одним із факторів, які значно впливають на структуроутворення кластерів із ВНТ, є міжфазна взаємодія між полімерною матрицею та наповнювачем. У цій роботі досліджували матриці є олігомерами, для яких провідну роль відіграє наявність кінцевих груп, тому метою роботи було встановлення впливу цих груп на взаємодію між полімером і наповнювачем та особливості формування кластерів із ВНТ, які, у свою чергу, визначають перколяційну поведінку таких систем.

Експериментальна частина.

Для дослідження використовували дві серії модельних систем на основі олігоетиленгліколю з різними кінцевими групами та вуглецевих нанотрубок.

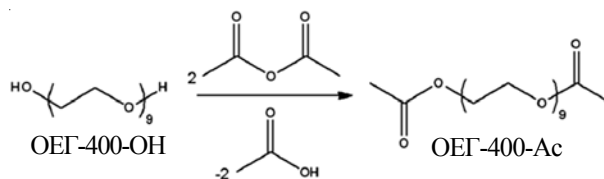


Рис. 1. Схема отримання ацильованого похідного олігоетиленгліколю ММ 400

Для приготування першої серії зразків як матрицю використовували олігоетиленгліколь (ОЕГ-400), $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$ ($n \approx 9$) молекулярної маси $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich. За кімнатної температури ОЕГ-400 є рідиною з густиною $\rho = 1225 \text{ кг/м}^3$ та в'язкістю $\eta \approx 120 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Перед використанням ОЕГ-400 зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 год. за температури 353–373 К і залишкового тиску 300 Па.

Для приготування другої серії зразків як матрицю використовували ацильовану похідну від олігоетиленгліколю (ОЕГ-400-Ас). Заміну гідроксильних груп поліетиленгліколю на ацетатні проводили за схемою, наведеною на рис. 1.

Олігомер ОЕГ-400-Ас отримували взаємодією 1,00 г (0,0025 моль) ОЕГ-400 з 0,51 г (0,0050 моль) оцтового ангідриду з використанням зворотного холодильника за температури 80 °С протягом 7 год. Реакцію контролювали за кислотним числом реакційної суміші методом кислотно-основного титрування: знайдено 192 мг КОН / г (розраховано 185 мг КОН / г), що відповідає ступеню конверсії 96 %. Оцтову кислоту та непрореагований ангідрид видаляли за зниженого тиску (20–30 мм рт. ст.) з подальшим сушінням отриманого продукту за температури 60–70 °С до постійної маси. Вихід 1,19 г (98 %). ІЧ: ν С–Н зв'язків CH_2 (2872 см^{-1}), δ С–Н зв'язків CH_2 та δ ас С–Н зв'язків CH_3 (1454 см^{-1}), δ су С–Н зв'язків CH_3 (1352, 1375 см^{-1}), ν С=О (1738 см^{-1}), ν су С–О–С (774–1072 см^{-1}), ν ас С–О–С (1000–1325 см^{-1}), ν С–О зв'язків естерних груп (1055–1330 см^{-1}).

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів (CVD) з використанням FeAlMo як каталізатора [15]. Вміст мінеральних домішок становив не більше 0,1 %. Питома поверхня 190 $\text{м}^2/\text{г}$, зовнішній діаметр 20 нм, довжина (5÷10) мкм, аспектне відношення $L/d \approx 250 \pm 170$ [16]. Питома електропровідність (σ) спресованих ВНТ (за тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см. Густина (ρ) ВНТ дорівнює густині чистого графіту і становить 2045 кг/м^3 . Вміст функціональних груп у складі ВНТ визначали титруванням і становить: гідроксильні 58,2 мкмоль/г (0,42 групи на 1 нм^2), лактонні 32,7 мкмоль/г (0,23 групи на 1 нм^2) та карбоксильні 27,2 мкмоль/г (0,20 групи на 1 нм^2). ІЧ: ν ар С–О(Н) (1086 см^{-1}), δ ар С–Н оор (814, 831 см^{-1}), ν су С–О лактонної групи (1165 см^{-1}), ν ас С–О лактонної групи (1369 см^{-1}), ν та δ С(О)–ОН (1180–1415 см^{-1}), ν ар С=C (1460–1607 см^{-1}), ν С(О)–О та δ ар О–Н (1635 см^{-1}),

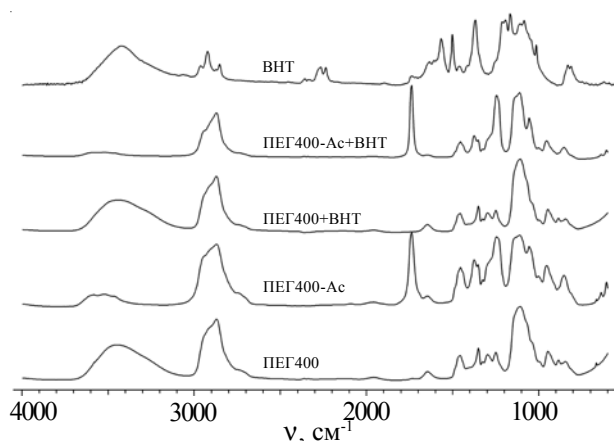


Рис. 2. ІЧ-спектри олігомерів ОЕГ-400, ОЕГ-400-Ас, їх нанокompозитів з ВНТ (вміст наповнювача 2 %) і вихідних ВНТ

ν C=O (1736 cm^{-1}), ν ar C–H (3065 cm^{-1}), ν C(O)O–H та ν ar O–H (3130–3665 cm^{-1}).

Нанокompозити обох серій готували методом ультразвукового змішування у розплаві за температури 80 °С за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Диспергація тривала неперервно протягом 3 хв за частоти 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст ВНТ варіювали у межах 0,2–2,0 % мас. (далі %).

Дослідження електричних і діелектричних властивостей проводили за методом 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 за постійного

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

зразка, за методикою, описаною в [17]. Виміри проводили за кімнатної температури в частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Результати дослідження та їх обговорення.

Для виключення впливу кінцевих гідроксильних груп ОЕГ-400 на структуру та властивості нанокompозитів на

його основі в поєднанні з ВНТ проводили їх блокування вичерпним ацилюванням оцтовим ангідридом (ступінь перетворення становить 96 %, див. експериментальну частину) з отриманням модифікованого олігомеру ОЕГ-400-Ас (рис. 1). В ІЧ-спектрі ОЕГ-400-Ас наявні сигнали олігоетерного (ν C–H зв'язків CH_2 (2872 cm^{-1}), δ C–H зв'язків CH_2 (1454 cm^{-1}), ν sy C–O–C (774–1072 cm^{-1}), що перекриваються з ν as C–O–C (1000–1325 cm^{-1}) та ацетатних (δ as C–H зв'язків CH_3 , що перекриваються з δ as C–H зв'язків CH_2 (1454 cm^{-1}), δ sy C–H зв'язків CH_3 (1352, 1375 cm^{-1}), ν C=O (1738 cm^{-1}), ν sy C–O–C (774–1072 cm^{-1}), ν as C–O–C (1000–1325 cm^{-1}), ν C–O зв'язків естерних груп (1245 cm^{-1}) фрагментів. Характерними відмінностями ІЧ-спектра ОЕГ-400-Ас у порівнянні з вихідним олігоетердіолом ОЕГ-400, зумовленими наявністю ацетатних груп у його складі, є наявність у спектрі сигналів ν sy C–H зв'язків CH_3 (1375 cm^{-1}), ν C=O (1738 cm^{-1}), поява інтенсивного сигналу ν C–O зв'язків естерних груп (1245 cm^{-1}), що перекривається з сигналами ν as C–O–C (1000–1325 cm^{-1}) ОЕГ-400, і майже повне зникнення сигналу залишкових гідроксильних груп (3400–3680 cm^{-1}). При введенні ВНТ у склад цих олігомерів у кількості 2 % профіль їхніх ІЧ-спектрів практично не змінюється (рис. 2), що зумовлено, з одного боку, малим вмістом самого наповнювача, а з іншого – невеликим вмістом функціональних груп в його складі (див. експериментальну частину). Як функціональні групи ВНТ містять гідроксильні, лактонні та карбоксильні групи.

У системах на основі ОЕГ-400 взаємодія між олігомером і графеновою структурою ВНТ дуже слабка з огляду на гідрофільність (полярність) олігоетеру та гідрофобність (неполярність) графену [18–21]. Однак вищевказані полярні групи в складі ВНТ (гідроксильні, лактонні, карбоксильні) можуть вступати в диполь-дипольні взаємодії з олігоетером, а також здатні до формування сильних водневих зв'язків як з основним ланцюгом, так і з його кінцевими гідроксильними групами, що сприяє адсорбції олігомеру на поверхні ВНТ (рис. 3). В той же час блокування гідроксильних груп ПЕГ ацилюванням виключає можливість їх участі в утворенні водневих зв'язків з функціональними групами ВНТ, що, внаслідок їх високої концентрації, значно послаблює міжфазну взаємодію олігомер – ВНТ.

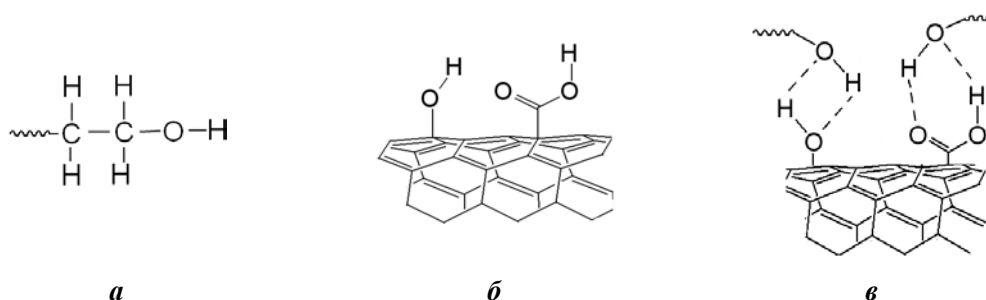


Рис. 3. Схематичне зображення структурної формули ОЕГ-ОН (а), поверхні ВНТ (б) та утворення водневих зв'язків у системі ОЕГ-ОН –ВНТ (в)

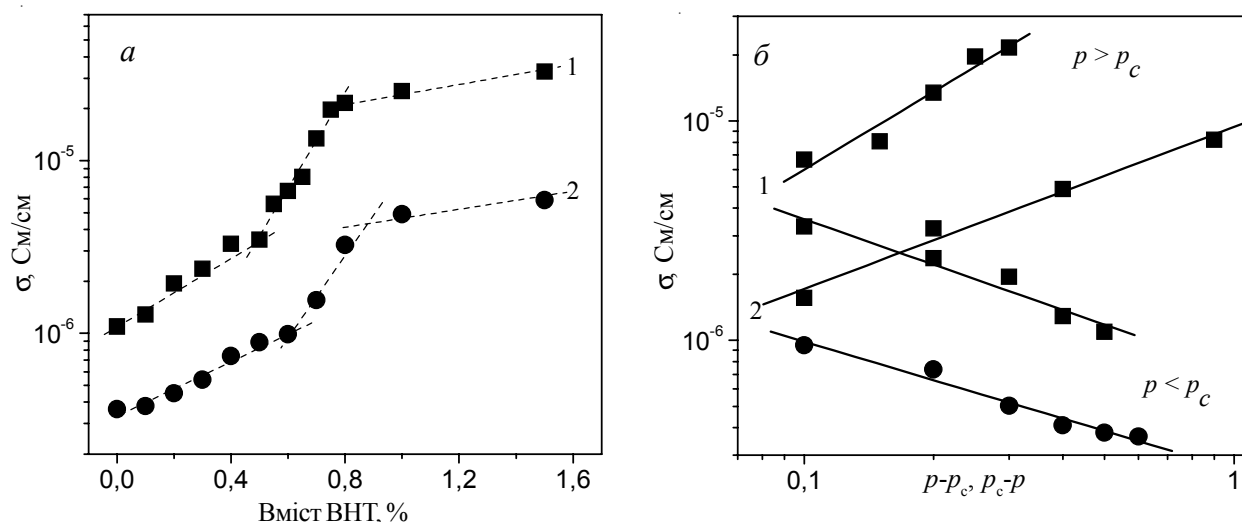


Рис. 4. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ у напівлогарифмічних координатах (а) та у координатах рівнянь (1) і (2) (б) для систем на основі: ОЕГ–ОН (1) і ОЕГ–Ас (2)

У полімерних нанокompозитах, наповнених ВНТ, зі збільшенням вмісту наповнювача взаємодії між індивідуальними нанотрубками стають сильнішими за взаємодії між полімером і ВНТ. У результаті цього за деякої критичної 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.

Згідно з перколяційною теорією, у наповнених системах співвідношення між електропровідністю та вмістом електропровідного наповнювача описується за допомогою таких скейлінгових законів [22, 23]:

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

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

де: σ – електропровідність системи; p – масова частка електропровідного нанонаповнювача; p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції); t – критичний індекс електропровідності, який характеризує структуроутворення перколяційного кластера і, в основному, залежить від розмірності системи; s – критичний індекс електропровідності, що характеризує кількість структурних елементів, які входять до складу кластера, тобто структуру окремого кластера.

На рис. 4а зображені залежності електропровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем олігоетер–ВНТ. Стрибокподібну зміну електропровідності, пов'язану з явищем перколяції, для всіх досліджуваних нанокompозитів спостерігали у концентраційному діапазоні 0,4–0,9%. За вмісту ВНТ менше 0,4% у системі

не вистачає наповнювача для утворення перколяційної сітки, тому матеріал поводить себе як діелектрик. Зі збільшенням вмісту ВНТ у матеріалі формується провідна сітка, а електропровідність системи різко зростає. За вмісту 0,9% ВНТ електропровідність досліджуваних матеріалів більш ніж на порядок вища за електропровідність до порогу перколяції.

З рис. 4а видно, що загальний рівень електропровідності системи на основі ОЕГ–ОН вищий, ніж для системи на основі ОЕГ–Ас. Такий ефект пояснюється зміною значення електропровідності матриці ПЕГ внаслідок її ацилювання. Оскільки в цій реакції легші гідроксильні групи заміщуються на важчі ацетатні групи, то молярна маса отриманої макромолекули зростає приблизно на 25% у порівнянні з вихідним ПЕГ. У результаті цього в одиниці об'єму ОЕГ–Ас кількість $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ фрагментів знижується. Як відомо з літературних джерел, фрагменти $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ у поліетерах є і джерелом зарядів, і створюють шляхи його переносу [24]. Тому після реакції заміщення кінцевих груп у ПЕГ електропровідність останнього знижується.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівнянь (1) і (2) для опису експериментальних даних (рис. 4а) визначили значення порогу перколяції та критичних індексів електропровідності, які характеризують структурну організацію нанонаповнювача у композиті та структуру кластерів. Результати апроксимації наведені на рис. 4б. Порог перколяції визначали з експериментальних даних на рис. 4а як точку, з якої починається найбільш стрімке зростання електропровідності. З рис. 4б видно, що скейлінгові рівняння (1) і (2) досить

Таблиця 1. Параметри рівнянь (1), (2) та (3)

Назва системи	$\sigma(p)$			$\varepsilon(p)$	
	$p_c, \%$	t	s	$p_c, \%$	q
ОЕГ-ОН-ВНТ	0,47	1,17	0,65	0,50	0,60
ОЕГ-Ас-ВНТ	0,60	1,1	0,54	0,73	0,69

добре описують експериментальні дані у широкій області концентрацій нанотрубок. Значення параметрів рівнянь (1) і (2) для систем на основі ОЕГ та ВНТ наведені у табл. 1.

З табл. 1. видно, що для системи ОЕГ-Ас-ВНТ значення порогу перколяції більше за p_c для системи ОЕГ-ОН-ВНТ. Таку відмінність можна пояснити різним характером взаємодії між полімерною матрицею та ВНТ. Як показано вище, у системі олігоетер-ВНТ міжфазна взаємодія реалізується формуванням сильних водневих зв'язків як з основним ланцюгом, так і з його кінцевими гідроксильними групами, що сприяє адсорбції олігомеру на поверхні ВНТ (рис. 3). У результаті утворення водневих зв'язків макромолекули ОЕГ частково покривають поверхню ВНТ, що сприяє менш інтенсивній агрегації нанотрубок. У той же час блокування гідроксильних груп ОЕГ ацилюванням виключає можливість їх участі в утворенні водневих зв'язків з поверхневими функціональними групами ВНТ. Цей ефект приводить до більш інтенсивної агрегації ВНТ, що проявляється у збільшенні порогу перколяції (рис. 4, табл. 1).

Розраховані значення критичних індексів електропровідності (t і s) наведені у табл. 1, з даних якої видно, що значення критичного індекса t для обох досліджуваних систем дуже близькі і відповідають теоретичним, розрахованим для наповнювачів з високим ступенем анізотрії форми. Однак, величини критичного індекса s відрізняються, що свідчить про те, що у системі ПЕГ-ОН-ВНТ кількість структурних елементів, які утворюють кластери, менша, ніж у системі ПЕГ-Ас-ВНТ. Такі близькі значення індекса t і відмінність значень індекса s вказують на те, що взаємодія кінцевих груп олігоетеру з ВНТ хоча й сприяє формуванню більш розпушених кластерів, однак не впливає на процес їх

об'єднання у перколяційних кластер.

На рис. 5 наведені залежності діелектричної проникності від вмісту ВНТ для систем на основі ОЕГ різної модифікації. З рис. 5 видно, що в області концентрацій наповнювача 0,4–1,0% діелектрична проникність різко зростає. Так, при досягненні певної критичної концентрації діелектрична проникність зростає приблизно на півтора-два порядки стосовно ненаповненої матриці.

Згідно з теорією перколяції, співвідношення між діелектричною проникністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою такого скейлінгового рівняння [25]:

$$\varepsilon \propto (p_c - p)^{-q} \text{ за } p < p_c, \quad (3)$$

де: ε – діелектрична проникність нанонаповненої системи; p – масова частка провідного нанонаповнювача; p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції); q – показник степеня, критичний індекс діелектричної проникності.

Застосовуючи метод найменших квадратів і рівняння (3) для опису експериментальних даних (рис. 5) визначили значення порогів перколяції (p_c) діелектричної проникності для систем на основі ОЕГ різної модифікації. Значення порогів перколяції та критичних індексів наведені у табл. 1. Ці значення добре корелюють зі значеннями порогів перколяції, отриманими з даних для електропровідності (табл. 1). Проте p_c визначені з даних для діелектричної проникності, вищі за значення p_c для даних електропровідності. Ця відмінність пояснюється тим, що для різкого зростання електропровідності достатньо небагато провідних каналів, а для зростання діелектричної проникності необхідна більша їх кількість, що і приводить до вищих значень порогів перколяції. Вище значення порогу перколяції діелектричної проникності для системи на основі ОЕГ-Ас підтверджує факт утворення у цій системі менш розгалуженої структури ВНТ через їх інтенсивну агрегацію, у порівнянні із системою на основі ОЕГ-ОН.

Висновки.

У результаті проведених досліджень вивчено вплив кінцевих гідроксильних груп на характер взаємодії та електричні властивості систем на основі олігоетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що досліджувані ВНТ містять гідроксильні, лактонні та карбоксильні функціональні групи. Показано, що вищевказані полярні групи у складі ВНТ можуть вступати в диполь-дипольні взаємодії з олігоетером, а також здатні до формування сильних водневих зв'язків як з основним ланцюгом, так і з його кінцевими гідроксильними групами, що сприяє адсорбції олігомеру на поверхні ВНТ. У той же час блокування гідроксильних груп ПЕГ ацилюванням виключає можливість їх участі в утворенні водневих зв'язків з функціональними групами ВНТ, що, внаслідок їх високої концентрації, значно послаблює міжфазну взаємодію олігомеру – ВНТ. Встановлено, що досліджувані

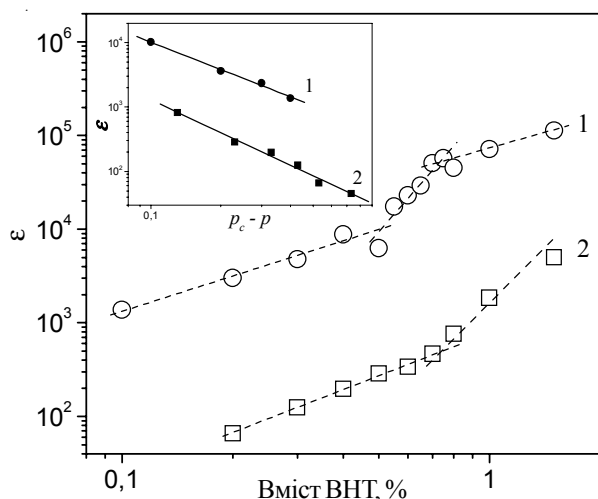


Рис. 5. Залежність діелектричної проникності за частоти 1 кГц від вмісту ВНТ для систем на основі: ОЕГ-ОН (1) і ОЕГ-Ас (2). Вкладка: залежність діелектричної проникності від вмісту ВНТ у координатах рівняння (3)

системи проявляють перколяційну поведінку. Виявлено, що заміна гідроксильних кінцевих груп у олігоетері на ацетатні приводить до зростання порогу перколяції електропровідності нанокомпозитних систем з 0,47 до 0,60 %. При цьому поріг перколяції діелектричної проникності зростає з 0,50 до 0,73 %. Такий ефект пояснюється тим, що блокування гідроксильних груп ОЕГ ацилюванням виключає можливість їх участі в утворенні водневих зв'язків з поверхневими

функціональними групами ВНТ. Цей ефект приводить до більш інтенсивної агрегації ВНТ, що проявляється у збільшенні порогу перколяції. Показано, що близькі значення індексу t та відмінність значень індексу s вказують на те, що взаємодія кінцевих груп олігоетеру з ВНТ хоч і сприяє формуванню більш розпушених кластерів, однак не впливає на процес їх об'єднання у перколяційних кластер.

Література

1. *Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis D., Galiotis S.* Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progr. Polym. Sci.* 2010, **35**: 357–401.
2. *Schadler L.* Nanocomposites – Model interfaces. *Nat. Mater.* 2007, **6**: 257–258.
3. *Song K., Zhang Y., Meng J., Green E.C., Tajaddod N., Li H., Minus M.L.* *Materials.* 2013, **6**: 2543–2577.
4. *Hirsch A.* Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**: 1853–1859.
5. *Banerjee S., Hemraj-Benny T., Wong S.S.* Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 2005, **17**: 17–29.
6. *Li Q., Dong L., Li L., Su X., Xie H., Xiong C.* The effect of the addition of carbon nanotube fluids to a polymeric matrix to produce simultaneous reinforcement and plasticization. *Carbon.* 2012, **50**: 2056–2060.
7. *Madhukar K., Sainath A.V.S., Rao B.S., Kumar D.S., Bikshamaiah N., Srinivas Y., Babu N.M., Ashok B.* Role of carboxylic acid functionalized single walled carbon nanotubes in polyamide 6/poly(methyl methacrylate) blend. *Polym. Eng. Sci.* 2012, **53**: 394–402.
8. *Monthieux M., Smith B.W., Burteaux B., Claye A., Fischer J.E., Luzzi D.E.* Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon.* 2001, **39**: 1251–1272.
9. *Strano M.S., Dyke C.A., Usrey M.L., Barone P.W., Allen M.J., Shan H., Kittrell C., Hauge R.H., Tour J.M., Smalley R.E.* Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. *Science.* 2003, **301**: 1519–1522.
10. *Zhang Z.Q., Liu B., Chen Y.L., Jiang H., Hwang K.C., Huang Y.* Mechanical properties of functionalized carbon nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* 2008, **19**: 395702 (6 pp).
11. *O'Connell M.J., Bachilo S.M., Huffman C.B., Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Rialon, K.L., Boul P.J., Noon W.H., Kittrell C., Ma J.P., Hauge R.H., Weisman R.B., Smalley R.E.* Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science.* 2002, **297**: 593–596.
12. *Blanch, A.J., Lenahan, C.E., Quinton, J.S.* Optimizing surfactant concentrations for dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. B.*, 2010, **114**: 9805–9811.
13. *Lee H.W., You W., Barman S., Hellstrom S., LeMieux M.C., Oh J.H., Liu S., Fujiwara T., Wang W.M., Chen B., Jin Y.W., Kim J.M., Bao Z.A.* Lyotropic liquid-crystalline solutions of high-concentration dispersions of single-walled carbon nanotubes with conjugated polymers. *Small.* 2009, **5**: 1019–1024.
14. *Premkumar T., Mezzenga R., Geckeler K.E.* Carbon nanotubes in the liquid phase: Addressing the issue of dispersion. *Small.* 2012, **8**: 1299–1313.
15. *Мележук А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В.* Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосажденных металлоксидных катализаторах. *Журн. прикл. химии.* 2005, **78**, no. 6: 938–944.
16. *Lysenkov E., Melnyk I., Bulavin L., Klepko V., Lebovka N.* Structure of polyglycols doped by nanoparticles with anisotropic shape. In: *Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Springer Proceedings in Physics / L. Bulavin and N. Lebovka (Eds.).* Switzerland: Springer International Publishing, 2015: 165–198, ISBN 978-3-319-20875-6.
17. *Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J.* Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels. *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics.* 1995, **33**: 1737–1750.
18. *Lin Y., Taylor S., Li H., Fernando K.A.S., Qu L., Wang W., Gu L., Zhou B., Sun Y.-P.* Advances toward bioapplications of carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* 2004, **14**: 527–541.
19. *Islam M.F., Rojas E., Bergey D.M., Johnson A.T., Yodh A.G.* High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano Lett.* 2003, **3**: 269–273.
20. *Shim M., Wong N., Kam S., Chen R.J., Li Y., Dai H.* Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition. *Nano Lett.* 2002, **2**: 285–288.
21. *Vaisman L., Wagner H.D., Marom G.* The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, 2006, **128-130**: 37–46.
22. *Kirkpatrick S.* Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **27**: 1722–1725.
23. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to percolation

theory. London. Taylor and Francis, 2003, ISBN 0-7484-0253-5.

24. Polymer electrolytes. / *F.M. Gray, J.A. Connor* (Eds.). Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1997, ISBN

0-85404-557-0.

25. *Li Y.J., Xu M., Feng J.Q.* Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 072902-1–072902-4.

Надійшла до редакції 18 квітня 2017 р.

Влияние концевых гидроксильных групп на перколяционное поведение систем на основе олигоэтиленгликоля и углеродных нанотрубок

Э.А. Лысенков¹, А.В. Стрюцкий², С.И. Бохван², В.В. Клепко²

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

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

Изучено влияние концевых групп олигоэтиленгликоля (ОЭГ) на перколяционное поведение нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (ВНТ). Исследованы композиты на основе двух типов ОЭГ-400, содержащие концевые гидроксильные группы (ОЭГ–ОН) и концевые ацетатные группы (ОЭГ–Ас). Установлено, что общий уровень электропроводимости системы на основе ОЭГ–ОН выше, чем для системы на основе ОЭГ–Ас, что объясняется изменением уровня электропроводимости матрицы ОЭГ в результате ее ацилирования. Обнаружено, что с заменой гидроксильных концевых групп на ацетатные значение порога перколяции возросло, что можно объяснить разным характером взаимодействия между полимерной матрицей и ВНТ. Анализ критических индексов показал, что значения индексов t для обеих исследуемых систем очень близки, но значения критических индексов s существенно отличаются. Такие закономерности значений критических индексов указывают на то, что взаимодействие концевых групп олигоэфира и ВНТ хотя и способствует формированию более разрыхленных кластеров, однако не влияет на процесс их объединения в перколяционный кластер.

Ключевые слова: нанокомпозиты, перколяционное поведение, углеродные нанотрубки, электропроводимость, межфазное взаимодействие.

Influence of hydroxylic endgroups on the percolation behavior of the systems based on olygoethylene glycol and carbon nanotubes

E.A. Lysenkov¹, O.V. Striutskiy², S.I. Bokhvan², V.V. Klepko²

¹Mykolayiv V.O. Sukhomlinskiy National University
24, Nikolska Str., Mykolayiv, 54030, Ukraine

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

This work is devoted to the study of influence of endgroups of olygoethylene glycol (OEG) on the percolation behavior of nanocomposites, filled by carbon nanotubes (CNT). The composites based on two types of OEG-400, containing hydroxylic endgroups (OEG–OH) and containing acetate endgroups (OEG–Ac) were used for the study of this influence. It is set that a general level of conductivity of the system based on OEG–OH is higher, than for the system based on OEG–Ac, that is explained the change of the conductivity level of OEG matrix as a result of its acilation. It is discovered that values of percolation threshold increase with substituting of hydroxylic endgroups by the acetatic, that can be explained different character of interaction between a polymeric matrix and CNT. The analysis of critical exponents rotined that values of the exponent t for both investigated systems were similar, but the values of critical exponent s differ substantially. Such conformities in the values of critical exponents specify on that interaction of endgroups of olygoether and CNT is instrumental in forming of more fluffy clusters, however it is not influences on the process of their association in a percolation cluster.

Keywords: nanocomposites, percolation behavior, carbon nanotubes, conductivity, interphase interaction.