

ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ЛИСЕНКОВ ЕДУАРД АНАТОЛІЙОВИЧ



УДК 54-126:539.2:537.31

**ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ЯВИЩА У СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ АЛІФАТИЧНИХ
ОЛІГОЕТЕРДИОЛІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК**

01.04.19 – фізика полімерів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Миколаївському національному університеті імені В.О. Сухомлинського МОН України, м. Миколаїв та Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор,
академік НАПН України
Шут Микола Іванович
Національний педагогічний університет
імені М.П. Драгоманова,
завідувач кафедри загальної та прикладної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор
Лисецький Лонгін Миколайович
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу наноструктурних матеріалів

доктор фізико-математичних наук, професор
Мацуй Людмила Юріївна
Київський національний університет імені Тараса
Шевченка, фізичний факультет,
завідувач лабораторії „Фізичне матеріалознавство
твердого тіла”

Захист відбудеться “5” грудня 2018 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розісланий “ _____ ” _____ 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



І. М. Бей

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Полімерні наноккомпозити є предметом інтенсивних досліджень протягом останніх років. Підвищена увага до них пов'язана перш за все зі спостереженням при їх дослідженні комплексу нових унікальних електричних, механічних, теплофізичних, оптичних властивостей, що робить їх використання надзвичайно перспективним у новітніх нанотехнологіях.

Більшості полімерних наноккомпозитів властива перколяційна поведінка, яка проявляється у різкому зростанні властивостей при введенні деякої критичної концентрації наповнювача та пов'язана із формуванням перколяційного кластера. В останні роки у фізиці композитних систем як наповнювачі використовують вуглецеві наноматеріали, серед яких особливий інтерес викликають вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що пов'язано з їх унікальними електричними, механічними та теплофізичними характеристиками. Крім того, ВНТ характеризуються великою анізотрією форми, що дозволяє досягати бажаних властивостей наноккомпозитних систем при наднизьких концентраціях наповнювача.

Незважаючи на всебічне експериментальне дослідження полімерних систем, наповнених ВНТ, досі залишаються недостатньо вивченими процеси структуроутворення та агрегації в цих системах, а також їх електричні, механічні, теплофізичні властивості в області перколяційного переходу. Крім того, вивчення перколяційних явищ у нанопоповнених полімерних системах є важливим із фундаментальної точки зору, оскільки опис властивостей систем в околі критичної точки є головною задачею фізики критичних явищ. Однак, вивчення перколяційних явищ у системах, наповнених ВНТ, ускладнене технологічними складнощами при їх виготовленні та низьким ступенем відтворюваності результатів.

Для дослідження перколяційних явищ необхідним є використання модельних систем, які можуть забезпечити широкий вибір експериментальних умов приготування та дослідження, а також варіювання власних характеристик. Одними із таких сполук, які відповідають даним вимогам, є аліфатичні олігоетердіоли. Основними перевагами такого класу систем є можливість значного варіювання ступеня кристалічності у межах одного гомологічного ряду; вони мають високу (відносно діелектриків) власну електропровідність, яка значно змінюється зі зміною молекулярної маси олігомерів; вони можуть перебувати у різних фазових та агрегатних станах; використовуються як реакційноздатні олігомери для синтезу різних полімерів, наприклад поліетеруретанів.

Розуміння механізмів структуроутворення та особливостей перколяційних процесів у системах, наповнених ВНТ, є основою для керованого регулювання структури та властивостей таких систем. Тому детальне вивчення структури та комплексу фізико-хімічних властивостей систем, які містять ВНТ, в області перколяційного переходу відкриває перспективи для створення матеріалів з прогнозованими функціональними характеристиками, що є актуальним для сучасних нанотехнологій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.

Дисертаційна робота є частиною досліджень, які проводилися у Миколаївському національному університеті імені В.О.Сухомлинського відповідно до теми „Розробка технології виготовлення та дослідження функціональних властивостей полімерних нанокомпозитів, які містять анізотричні наповнювачі” (2012-2013 рр.) № держреєстрації 0112U000480. Частина результатів дисертаційної роботи пов'язана з дослідженнями, які проводилися у відділі фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за темами „Особливості структурної організації та переносу заряду в нанокомпозитах полімерних електролітів” (2011-2014 рр.) № держреєстрації 0111U007661 та „Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їхній основі” (2012-2016 рр.) № держреєстрації 0111U009680.

Мета і завдання дослідження. *Метою* роботи було встановлення особливостей перколяційних явищ у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та сітчастих поліетеруретанів (СПЕУ), наповнених вуглецевими нанотрубками.

Досягнення поставленої мети передбачає розв'язання наступних **наукових завдань:**

- дослідити залежності електропровідності від вмісту вуглецевих нанотрубок для систем на основі аліфатичних олігоетердіолів та проаналізувати їх у рамках скейлінгового підходу теорії перколяції;
- провести аналіз електропровідності у рамках підходів теорії критичних явищ: визначити флуктуаційні інтервали та критичні індекси електропровідності;
- провести моделювання концентраційних залежностей електропровідності для систем на основі олігоетердіолів та ВНТ у рамках класичних теоретичних моделей;
- встановити особливості переносу зарядів та вивчити контактні явища у системах олігоетердіол-ВНТ;
- розробити модель електропровідності, яка б враховувала внески полімерної матриці, поверхневого шару та прямих контактів між нанотрубками у загальну електропровідність системи;
- вивчити вплив різних факторів (температури, тиску, умов формування, електричного поля, введення модифікаторів) на електропровідність систем олігоетердіол-ВНТ;
- дослідити структурну організацію ВНТ у олігоетерній матриці на різних масштабних рівнях та її зміни зі зростанням концентрації наповнювача;
- дослідити механічні, діелектричні та теплофізичні властивості систем олігоетердіол-ВНТ;
- дослідити структуру та властивості систем на основі сітчастих поліетеруретанів, наповнених ВНТ та окреслити перспективні області їх застосування.

Об'єкт дослідження – явища перколяції у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів, наповнених ВНТ.

Предмет дослідження – процес формування перколяційного кластера під впливом різних факторів, структура та властивості олігоетерних систем, наповнених ВНТ, в області перколяційного переходу.

Методи дослідження. Дослідження агрегації ВНТ проводили методами малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП), сканувальної електронної мікроскопії та оптичної мікроскопії на просвіт. Електропровідність та діелектричні властивості систем досліджували методом діелектричної релаксаційної спектроскопії. Теплопровідність, теплофізичні та в'язкопружні властивості досліджували методами динамічної калориметрії, диференційної сканувальної калориметрії та динамічного механічного аналізу відповідно.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень та висновків, які захищаються, базувалися на використанні загальноприйнятих методик і порівнянні отриманих даних з результатами інших досліджень.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вперше:

- показано, що системи олігоетердіол-ВНТ, проявляють універсальну поведінку незалежно від типу матриці, умов приготування та впливу зовнішніх факторів;
- встановлено причини розбіжностей експериментально визначених та теоретично розрахованих значень критичних індексів електропровідності і виявлено, що критичні індекси набувають значень, які відповідають теоретичним, лише у флуктуаційній області поблизу порогу перколяції;
- виявлено, що системи на основі матриць із відносно високою електропровідністю, наповнені ВНТ, характеризуються значенням критичного індексу $t = 1,6$;
- виявлено, що перколяційні характеристики (поріг перколяції, ширина перколяційного переходу, критичні індекси електропровідності) систем олігоетердіол-ВНТ залежать від фазового стану матриці;
- виявлено двостадійний характер перколяційної поведінки у потрійних системах олігоетердіол-ВНТ- $LiClO_4$ та запропоновано його пояснення;
- розроблено модель, яка описує електропровідність у широкому інтервалі концентрацій ВНТ та дозволяє розділити внески полімерної матриці, поверхневого шару та прямих контактів між нанотрубками у загальну електропровідність системи олігоетердіол-ВНТ;
- виявлено, що при досягненні критичної концентрації, яка добре корелює зі значенням порогу перколяції для електропровідності, відбувається зміна теплофізичних, механічних та діелектричних властивостей систем олігоетердіол-ВНТ;
- встановлено, що при модифікуванні (формуванні у електричному полі, введенні шаруватих наносилікатів) систем на основі олігоетердіолів або СПЕУ значно знижується поріг перколяції;

- встановлено, що виявлені закономірності впливу ВНТ на перколяційні явища у модельних систем на основі олігоетерів простежується і для систем на основі СПЕУ;
- окреслено перспективні сфери застосування матеріалів на основі СПЕУ-ВНТ зі зниженим порогом перколяції.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати досліджень можуть бути використані у науково-дослідній практиці при вивченні перколяційної поведінки систем з нановключеннями. У роботі розроблено спосіб отримання нанокомпозитів на основі олігоетердіолу та вуглецевих нанотрубок зі зниженим порогом електричної перколяції. Запропоновані теоретичні моделі опису перколяційного переходу можуть бути використані при прогнозуванні властивостей полімерних наноматеріалів. Встановлені закономірності впливу наноаповнювачів на структуру та фізичні властивості систем на основі олігоетердіолів створюють наукове підґрунтя для удосконалення технології створення поліфункціональних матеріалів із регульованими властивостями. Розроблено ряд способів зниження порогів перколяції у системах на основі СПЕУ. Створено ряд композитних матеріалів на основі СПЕУ та ВНТ, які можуть застосовуватися як демпфувальні покриття, а також середовища для сенсорів температури, тиску та вологості.

Особистий внесок здобувача полягає у виборі теми, формулюванні загальної проблеми та постановці задач дослідження, обґрунтуванні методологічних підходів, плануванні та організації експерименту, участі у експериментальних і теоретичних дослідженнях, інтерпретації та узагальненні результатів, підготовці та написанні публікацій, формулюванні висновків дисертаційної роботи.

Спільно з д.ф.-м.н., проф. В.В. Клепом проводили планування основних етапів роботи, вибір об'єктів дослідження та обговорення результатів. Планування окремих етапів роботи проводили спільно з д.ф.-м.н., проф. М.І. Лебовкою (ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України). У виконанні експериментальних досліджень брали участь співробітники ІХВС НАН України: к.х.н. Є.В. Лобко, к.х.н. О.В. Стрюцький (синтез СПЕУ); к.ф.-м.н. С.Д. Несін, к.х.н. Ю.П. Гомза, асп. С.І. Бохван (рентгеноструктурний аналіз); к.ф.-м.н. Ю.В. Яковлев (імпедансна спектроскопія, оптична мікроскопія); к.ф.-м.н. В.Л. Демченко (СЕМ), а також д.ф.-м.н. Б.Б. Колупаєв (в'язкопружні властивості) (Рівненський державний гуманітарний університет).

У роботах [1, 3-7, 13, 14, 16, 18, 23, 26, 32, 33, 36, 37, 40, 41] особистий внесок здобувача полягав у плануванні та проведенні експериментів по дослідженню електричних [1, 3-7, 13, 18, 32, 33, 36, 37, 41], теплофізичних [14, 16, 23, 26] та акустичних [26, 40] властивостей систем олігоетердіол-ВНТ, в обробці отриманих експериментальних даних, участь у обговоренні результатів та написанні статей. У роботах [25, 28, 29, 31, 34, 35, 39] здобувачем було проведено моделювання електропровідності у рамках теоретичних підходів як приведених у літературі так і особисто розроблених, а також взято участь у написанні статей. У роботах [2, 8-12, 15, 17, 19, 20-22, 24, 30, 38, 42, 43] дисертантом було взято участь у постановці задачі досліджень, аналізі

експериментальних даних для олігоетерних систем різного типу, а також взято участь в обговоренні та написанні статей. Дисертант брав активну участь у плануванні загальної структури оглядової роботи [27] та її написанні.

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідались на всеукраїнських та міжнародних наукових та науково-практичних конференціях: XIII та XIV Всеукраїнській науково-методичній конференції „Сучасні проблеми фізико-математичних наук та підготовка фахівців у цій галузі” (Миколаїв, 2011; 2013), VII та VIII Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ, 2012; 2016), XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 2013), 6th, 7th International Conference „Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (Kyiv, 2014; 2016), 2nd, 3rd CEEP workshop on polymer science „PolSciSpec” (Iasi, Romania, 2014; 2015), Міжнародній науково-практичній конференції „Проблеми механіки та фізико-хімії конденсованого стану речовини” (Миколаїв, 2015), Міжнародній науково-практичній конференції „Розвиток інноваційної діяльності в галузі технічних і фізико-математичних наук” (Миколаїв, 2016) та ін. У списку публікацій дисертанта наведені тези доповідей, які містять найвагоміші результати.

Публікації. Результати дисертаційної роботи викладено у 51 науковій праці, зокрема 43 статтях (23 статті у виданнях, які входять до наукометричної бази Scopus), 7 тезах доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях та 1 патенті на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку; викладена на 381 сторінці, містить 133 рисунки та 31 таблицю. Список використаних джерел складається з 403 найменувань вітчизняних і зарубіжних авторів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання досліджень, подано загальну характеристику роботи, наукову та практичну значущість її результатів, а також наведено інформацію про апробацію роботи та публікації.

У першому розділі узагальнено і систематизовано існуючі дані щодо перколяційних явищ у нанонаповнених полімерних системах, приведено теоретичні підходи до їх опису, розглянуто перколяційні переходи у розрізі сучасної теорії критичних явищ, а також проаналізовано структуру та властивості полімерних нанокомпозитів в області перколяційного переходу. На основі аналізу літературних джерел виділено ряд невирішених проблем та обґрунтовано основні напрямки власних досліджень.

У другому розділі подано опис використаних матеріалів, умови приготування зразків. Об'єктами досліджень були системи на основі аліфатичних олігоетердіолів різних молекулярних мас (поліетиленгліколь (ПЕГ) ($M_w = 400$), ПЕГ ($M_w = 1000$), ПЕГ ($M_w = 10000$), поліпропіленгліколь (ППГ) ($M_w = 400$), політетраметиленгліколь (ПТМГ) ($M_w = 1000$)), а також

сітчастих поліетеруретанів на їх основі та вуглецевих нанотрубок, виробництва ВАТ „Спецмаш” (Україна) та Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd. („Timesnano”) (Китай).

Реакційне формування сітчастих поліетеруретанів здійснювали через стадію форполімеру (макродіізоціанату) взаємодією поліпропіленгліколю ($M_w = 1000$) та толуїлендіізоціанату. Реакцію зшивання форполімеру проводили триметилпропаном. Нанонаповнені системи на основі олігоетердіолів та СПЕУ готували методом ультразвукового змішування.

Описано методи дослідження, охарактеризовано їх точність та розраховані основні похибки вимірювань.

Третій розділ присвячений дослідженню особливостей електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ в області перколяційного переходу. На рис. 1 зображені залежності електропровідності при постійному струмі (далі електропровідність σ) від вмісту наповнювача для досліджуваних систем олігоетердіол-ВНТ різної морфології та фазового стану.

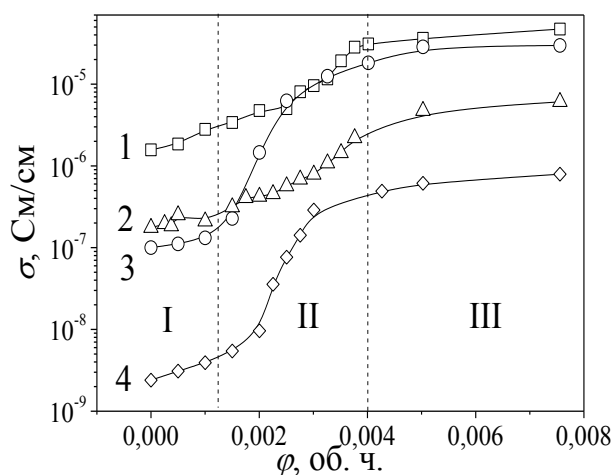


Рис. 1. Залежності електропровідності від вмісту ВНТ у напівлогарифмічних координатах для систем на основі олігоетердіолів: 1 – ПЕГ-400; 2 – ППГ-400; 3 – ПЕГ-10000; 4 – ПТМГ-1000 при $T = 293$ К.

електропровідності. Варто відмітити, що значення порогів перколяції для систем олігоетердіол, наповнених ВНТ, є досить низьким у порівнянні з системами, які містять наповнювачі ізометричної форми. Стрімке зростання електропровідності спостерігається в області концентрацій $(1,5 \div 4) \cdot 10^{-3}$ об.ч., що є, по-суті, областю перколяційного переходу (область II) для досліджуваних систем. При більш високих концентраціях ВНТ $((4 \div 8) \cdot 10^{-3}$ об.ч.), відбувається наростання перколяційного кластера, а потім збільшення кількості неперервних кластерів, що приводить до більш плавного зростання електропровідності (область III).

Із аналізу даних табл. 1 спостерігається певна аналогія поведінки для систем на основі ПЕГ-400 та ППГ, які є аморфними при температурі дослідження, і ПЕГ-10000 та ПТМГ-1000, які є кристалічними. Встановлено,

В області малих концентрацій наповнювача (область I) спостерігається поступове зростання електропровідності. До досягнення системою критичної концентрації наповнювача (порогу перколяції) (від 0 до $1,2 \cdot 10^{-3}$ об.ч.) в об'ємі матриці присутні ізольовані ВНТ або їх невеликі кластери. Збільшення концентрації наповнювача приводить до зростання та об'єднання окремих кластерів. При досягненні критичної концентрації, значення якої для різних систем приведено у табл. 1, утворюється кластер, який пронизує весь об'єм системи, що приводить до стрибкоподібного зростання її

що топологія полімерної матриці майже не впливає на значення порогу перколяції у нанонаповнених системах на основі олігоетердіолів, так як у в'язкій матриці структуроутворення кластерів відбувається подібним чином. Виявлено, що визначальним фактором є фазовий стан полімерної матриці (аморфний або кристалічний), який впливає на розподіл ВНТ та визначає умови для утворення кластерів різної структури.

Таблиця 1

Значення порогу перколяції, інтервалів апроксимації та критичних індексів для систем на основі олігоетердіолів

Назва системи	Фазовий стан	$\varphi_c, 10^{-3}$ об.ч.	Весь діапазон			Флуктуаційна область		
			Інтервал		t	Інтервал		t
ПЕГ-400–ВНТ	аморф.	$2,5 \pm 0,2$	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \varphi_c$	$1,17 \pm 0,15$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \varphi_c$	$1,58 \pm 0,08$
ППГ-400–ВНТ	аморф.	$2,4 \pm 0,2$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \varphi_c$	$1,15 \pm 0,12$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$0,38 \varphi_c$	$1,57 \pm 0,08$
ПЕГ-10000–ВНТ	крист.	$1,6 \pm 0,1$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \varphi_c$	$1,55 \pm 0,18$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \varphi_c$	$1,63 \pm 0,06$
ПТМГ-1000–ВНТ	крист.	$1,8 \pm 0,1$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \varphi_c$	$1,46 \pm 0,18$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,85 \varphi_c$	$1,6 \pm 0,05$

Для аналізу перколяційних залежностей для систем на основі олігоетердіолів різного типу, наповнених ВНТ, застосовували скейлінговий підхід. Згідно з теорією перколяції, у наповненій системі після порогу перколяції, співвідношення між електропровідністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону:

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

де σ – електропровідність системи, φ – об'ємна частка провідного нанонаповнювача, φ_c – критична об'ємна частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції), t – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який залежить від розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії.

Для розподілених випадковим чином сферичних частинок у тривимірній системі теоретичне значення $t = 2$. Проте, значення критичних індексів, отриманих з експерименту не завжди співпадають із теоретичними значеннями, через те, що модель випадкової перколяції є достатньо ідеалізованою. Більш наближеною до реальних об'єктів є модель Шкловського-де Жена (модель кластера із „мертвими кінцями”). Вона передбачає існування ланцюгів із частинок наповнювача, які приєднані до перколяційного кластера лише одним кінцем і не беруть участі у перенесенні зарядів. Для такої моделі теоретично розраховане значення критичного індексу становить $t \approx 1,7-1,8$. Ще однією наближеною до реальних об'єктів є модель „зв'язків, вузлів та крапель”. Відповідно до даної моделі основа перколяційного кластера складається з одножилних зв'язків та крапель (агрегатів) з декількома дублюючими каналами. При цьому теоретично розраховане значення критичного індексу для

тривимірної системи становить $t = 1,88$. При розрахунках критичного індексу електропровідності, використовуючи чисельне моделювання перколяційного переходу на тривимірній резисторній сітці, отримано значення $t = 1,6$.

У табл. 1 приведені значення критичних індексів, визначених шляхом апроксимації експериментальних даних у всьому концентраційному діапазоні після порогу перколяції. Отримані значення критичних індексів електропровідності відрізняються від універсального $t \approx 2$. Таке відхилення може бути пов'язане із нестатистичним розподілом ВНТ у полімерній матриці, яке викликане агрегацією, та утворенням кластерів різної структури (щільні або розпушені), які володіють різною електропровідністю. Варто відмітити, що отримані з експериментальних даних значення критичних індексів дуже близькі до значень, які теоретично розраховані для систем, що містять наповнювачі з високим ступенем анізотропії ($t \approx 1,2 \div 1,4$).

Додаткову складність для опису електропровідності за допомогою скейлінгових рівнянь, яка приводить до розбіжності експериментально та теоретично розрахованих критичних індексів, є висока власна електропровідність матриці. Для систем на основі полімерів із високою власною електропровідністю, експериментально спостерігається невеликий стрибок електропровідності (рис.1). Це відбувається через низький контраст між електропровідностями матриці та наповнювача. Подібний ефект спостерігається при поведінці феромагнетика у зовнішньому магнітному полі в околі точки Кюрі. У випадку полімерних систем із високою власною електропровідністю, аналогічно до феромагнетика у зовнішньому магнітному полі, перколяційний перехід „розмазується”, а універсальна скейлінгова поведінка електропровідності має місце лише у флуктуаційній області, тобто безпосередньо в околі критичної точки або порогу перколяції.

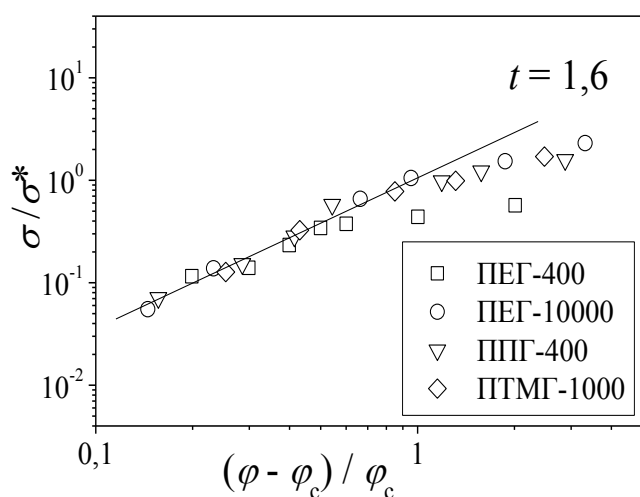


Рис. 2. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі олігоетердіолів у приведених координатах.

Однак, визначення флуктуаційного інтервалу на графіках залежності $\sigma(\varphi)$ для кожної окремої системи олігоетердіол-ВНТ є дуже складною задачею. Для вирішення цієї задачі, було використано ідеологію фазових переходів II роду, де для узагальнення різних критичних залежностей використовується перехід до приведених координат. Тому для зручності визначення флуктуаційних інтервалів для концентраційних залежностей електропровідності дані з рис. 1 представлені на рис. 2. у приведених координатах σ / σ^* від $(\varphi - \varphi_c) / \varphi_c$, де σ^* – підгоночний параметр.

Як видно з рис. 2 всі експериментально отримані концентраційні залежності електропровідності майже накладаються одна на одну та проявляють лінійну поведінку лише у певному інтервалі. При цьому нахил отриманих залежностей є майже однаковим та значення критичного індексу є дуже близьким до $t = 1,6$. Значення $t = 1,6$ є універсальним значенням критичного індексу електропровідності, отримане шляхом моделювання на тривимірній резисторній сітці. У табл. 1 приведені значення інтервалів апроксимації та відповідні їм критичні індекси t для досліджуваних систем.

Отже, у вузькому інтервалі концентрацій ВНТ поблизу порогу перколяції для систем на основі матриць різного типу має місце універсальність, про що свідчить майже однакове значення критичного індексу $t \approx 1,6$. З рис. 2 та табл. 1 також видно, що флуктуаційні інтервали хоч і є величинами одного порядку, проте відрізняються між собою. Величини флуктуаційних інтервалів значно залежить від фазового стану матриці (аморфний або кристалічний), який впливає на характер розподілу наповнювача у полімерній матриці.

Оскільки особливості утворення перколяційного кластера мають великий вплив як на значення критичних індексів та порогів перколяції, так і на флуктуаційні інтервали, наступним етапом роботи було вивчення впливу температури та умов приготування на перколяційну поведінку систем олігоетердіол-ВНТ.

Для встановлення впливу температури на перколяційну поведінку системи на основі кристалічної матриці, були отримані залежності електропровідності від вмісту нанотрубок при значеннях температур від 293 К до 353 К для систем на основі ПЕГ-10000. Результати вимірювань приведені на рис. 3а. З рис. 3а видно, що у кристалічній матриці φ_c значно залежить від температури і змінюється від $1,6 \cdot 10^{-3}$ об.ч. до $2,2 \cdot 10^{-3}$ об.ч. при зростанні температури з 293 К до 353 К. При утворенні системи кристалічні області ПЕГ-10000 витісняють ВНТ у аморфні області. Це приводить до ущільнення перколяційного кластеру та утворення кращого контакту між окремими нанотрубками. При переході системи у стан розплаву відбуваються процеси ре агрегації ВНТ, що приводять до розпушування кластерів та зниження кількості прямих контактів між нанотрубками.

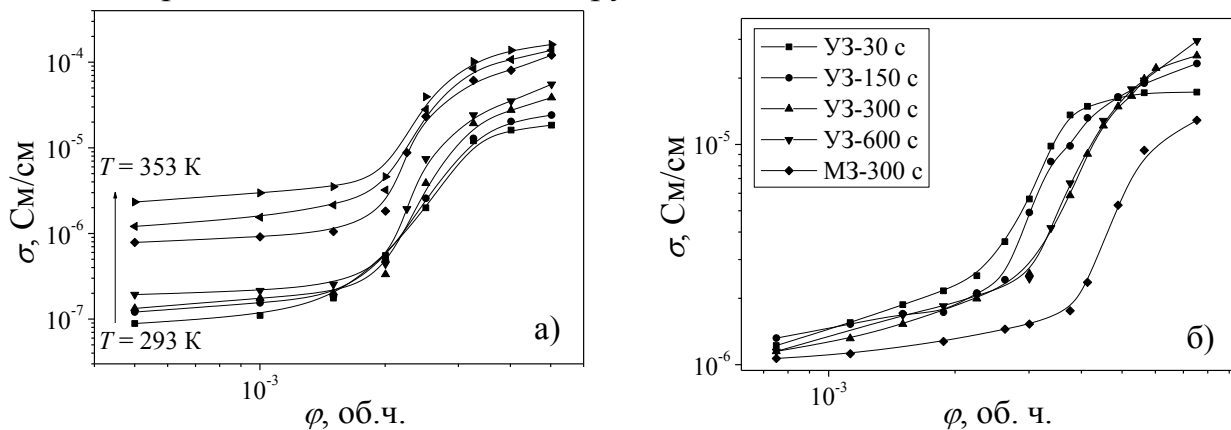


Рис. 3. Залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ-10000 при різних температурах дослідження (а) та систем на основі ПЕГ-400, приготованих при різних умовах (б).

Результати досліджень електропровідності для систем ПЕГ-400–ВНТ, отриманих за допомогою ультразвукового диспергування (УЗ) при різному часі обробки та механічного змішування (МЗ), представлені на рис. 3б. З рис. 3б видно, що перколяційна поведінка електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ значною мірою визначається режимами змішування наповнювача і матриці, що приводить до різного розподілу наповнювача у матриці та до утворення агрегатів різної структури. Зі збільшенням часу ультразвукового диспергування значення порогів перколяції зростають, що пов'язано із руйнуванням ВНТ. Використання механічного змішування для виготовлення систем олігоетердіол-ВНТ приводить до високого значення порогу перколяції через наявність значної кількості нанотрубок у агрегованому стані.

Для визначення критичних індексів електропровідності у флуктуаційній області, концентраційні залежності електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ, приготованих при різних умовах та досліджених при різних температурах, представлені на рис. 4 у приведених координатах.

З рис. 4 видно, що рівн. (1) коректно описує експериментальні дані лише у вузькому околі (критичній області), яка задовольняє нерівності $(\varphi - \varphi_c) / \varphi_c < 1$. Відхилення експериментальних точок від лінійності у концентраційному діапазоні $(\varphi - \varphi_c) / \varphi_c > 1$ пояснюється відходом від критичної області, де скейлінгове рівн. (1) не може адекватно описати перколяційні криві. Для систем олігоетердіол-ВНТ концентрація $(\varphi - \varphi_c) / \varphi_c \approx 1$ є, по суті, кросовером – точкою, де флуктуаційна поведінка електропровідності змінюється на середньопольову.

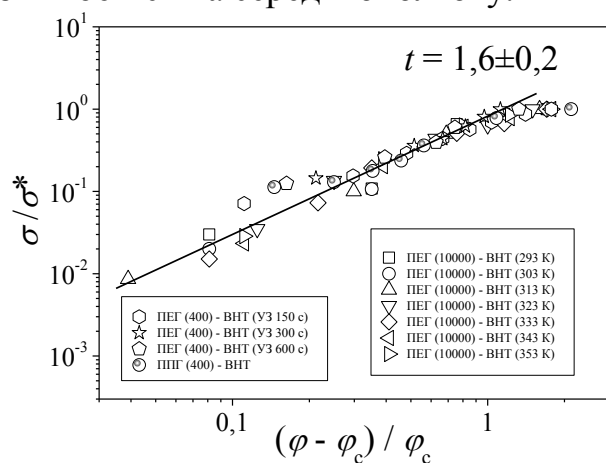


Рис. 4. Перколяційні залежності для систем олігоетердіол-ВНТ з різним типом матриць, умовами приготування та температурою представлені у приведених координатах.

аліфатичних олігоетердіолів, наповнених ВНТ, власна електропровідність яких лежить у межах $10^{-9} - 10^{-6}$ См/см, значення критичного індексу $t = 1,6 \pm 0,2$. Тому можна зробити висновок, що власна електропровідність матриці впливає на значення критичного індексу електропровідності.

Отже, використовуючи ідеї теорії критичних явищ для опису перколяційної поведінки нанонаповнених систем можна показати, що існує

З рис. 4 можна побачити, що у вузькому інтервалі апроксимації, який менший за φ_c , експериментальні точки всіх досліджуваних залежностей майже накладаються на одну пряму із нахилом, який відповідає значенню критичного індексу $t = 1,6 \pm 0,2$. Значення $t = 1,6$ є універсальним значенням, отриманим Кіркпатріком шляхом моделювання на тривимірній резисторній ґратці і є близьким до значення для моделі Шкловського-де Жена та моделі „зв'язків, вузлів та крапель”. Варто відмітити, що для систем на основі

універсальна критична область, де виконується скейлінгове рівняння. Проте ця область є дуже вузькою, а її величина залежить від багатьох факторів, таких як тип матриці, її фазовий стан, власна електропровідність, характер агрегації наповнювача тощо.

У розділі 4 розглядаються теоретичні підходи для опису електропровідності та особливості переносу заряду в системах олігоетердіол-ВНТ. Теорія перколяції описує експериментальні дані лише у вузькому діапазоні концентрацій наповнювача в околі порогу перколяції. Для опису електропровідності наноккомпозитів у широкому діапазоні концентрацій наповнювача та встановлення особливостей процесів переносу заряду у нанонаповнених системах на основі олігоетердіолів, отримані дані проаналізували в рамках теоретичних моделей, які найчастіше використовуються у літературі. На рис. 5 приведені результати фітування експериментальних даних для систем на основі олігоетердіолів у рамках моделей Бруггемана, МакЛачлана, контактуючих волокон та тунельної перколяції.

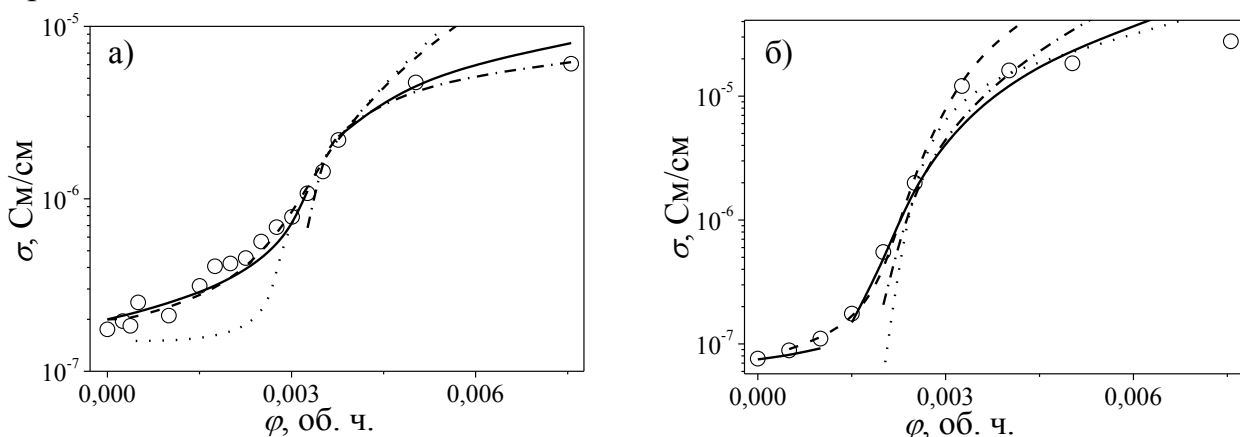


Рис. 5. Результати моделювання електропровідності за допомогою моделей Бруггемана (пунктирна лінія), МакЛачлана (суцільна лінія), контактуючих волокон (точкова лінія) та тунельної перколяції (штрих-пунктирна лінія) для нанонаповнених систем на основі ППГ-400 (а) та ПЕГ-10000 (б).

Для опису концентраційної залежності електропровідності наповнених гомогенних композитних систем часто використовують основні підходи теорії ефективного середовища. Основне рівняння модифікованої моделі Бруггемана для розрахунку ефективної електропровідності композитних систем виражається як:

$$(1 - \alpha\varphi_0) \frac{(\sigma - \sigma_m^b)}{2\sigma + \sigma_m^b} + \alpha\varphi_0 \frac{(\sigma - \sigma_f^b)}{2\sigma + \sigma_f^b} = 0, \quad (2)$$

де $\sigma_f^b = \frac{2\varphi}{3-\varphi} \sigma_f$ та $\sigma_m^b = \frac{2(1-\varphi)}{2+\varphi} \sigma_m$, а $\varphi = \alpha\varphi_0$, φ_0 та φ – реальний та ефективний вміст частинок наповнювача, відповідно, α – збільшувачий коефіцієнт, при чому ($\alpha > 1$), σ_m та σ_f – електропровідності матриці та наповнювача.

З аналізу результатів моделювання електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ за допомогою моделі Бруггемана видно, що дана модель забезпечує точне співпадіння чисельних розрахунків та експерименту при малих концентраціях наповнювача (рис. 5). Проте, модель не точно описує зміну електропровідності при концентраціях, вищих за поріг перколяції. При цьому значення електропровідності наповнювача, отримане у результаті фітування, виявилось значно меншим, ніж для вихідних ВНТ.

На рис. 5 представлені результати опису експериментальних даних за допомогою моделі контактуючих волокон, яка окрім вмісту враховує ще й мікроструктурні параметри наповнювача, такі як аспектне відношення та орієнтацію. Основне рівняння моделі контактуючих волокон записується у вигляді:

$$\sigma = \sigma_m + \left[\frac{4d_c l \varphi_p \sigma_f \cos^2 \theta}{\pi d^2} X \right], \quad (3)$$

де σ , σ_m та σ_f – електропровідності композиту, матриці та наповнювача відповідно, d – діаметр волокна, l – довжина волокна, d_c – діаметр області контакту, θ – кут орієнтації волокон, φ_p показує об'ємну частку волокон наповнювача, що беруть участь в утворенні електричних провідних шляхів.

У результаті застосування даної моделі було встановлено, що вона не точно описує експериментальні результати, особливо для системи на основі ППГ-400, яка є аморфною (рис. 5). Можливим поясненням цього факту є те, що при формуванні кристалічної структури полімеру, нанотрубки виштовхуються кристалітами у аморфні шари, при цьому відбувається певна орієнтація нанотрубок, тоді як у аморфних матрицях ВНТ та їх агрегати розміщені випадковим чином. Оскільки структурно-орієнтована модель контактуючих волокон використовується для опису орієнтованих волокон у полімерній матриці вона не може точно описати електропровідність системи з рівномірно розподіленим наповнювачем.

Основа на припущенні існування складених частинок та теорії критичної перколяції, модель тунельної перколяції для розрахунку ефективної електропровідності системи полімер-наповнювач має вигляд:

$$\sigma = \sigma_{eq} \left(\frac{\Phi_{eq} - \Phi_{eq}^c}{1 - \Phi_{eq}^c} \right)^t, \quad (4)$$

де σ_{eq} – еквівалентна електропровідність, яка залежить від електропровідностей ядра частинки та полімерної оболонки, $\Phi_{eq}(\varphi, r, \tau)$ – еквівалентний вміст наповнювача у моделі ядро-оболонка з об'ємним вмістом ядер φ (реальний вміст частинок наповнювача), радіусом ядра r та товщиною оболонки τ , Φ_{eq}^c – критична концентрація наповнювача, при якій утворюється неперервна сітка із частинок наповнювача через всю систему, t – універсальний критичний індекс.

З рис. 5 видно, що модель тунельної перколяції, яка враховує ефекти тунелювання при утворенні перколяційного кластера у наповнених полімерних системах, точно описує експериментальні дані лише в області концентрацій наповнювача вищих за поріг перколяції. Модель застосовна для систем, які містять лише частинки сферичної форми, що утруднює її використання для анізотричних наповнювачів, які не здатні утворювати сферичні структури, наприклад ВНТ. Критичні індекси електропровідності, отримані за допомогою моделювання виявились значно нижчими за універсальні значення.

Рівняння, яке відображає математичний вираз узагальненої моделі МакЛачлана, що базується на об'єднанні підходів теорії ефективного середовища та теорії перколяції, має вигляд:

$$(1 - \varphi) \frac{\sigma_m^{1/s} - \sigma^{1/s}}{\sigma_m^{1/s} + A\sigma^{1/s}} + \varphi \frac{\sigma_f^{1/t} - \sigma^{1/t}}{\sigma_f^{1/t} + A\sigma^{1/t}} = 0, \quad (5)$$

де σ_f , σ_m та σ – електропровідності наноаповнювача, полімерної матриці та нанокомпозиту відповідно, s і t – критичні індекси. φ_c – поріг перколяції, який характеризує перехід від непровідного у провідний стан і визначає коефіцієнт $A = (1 - \varphi_c) / \varphi_c$.

Детальний аналіз експериментальних даних за допомогою моделі МакЛачлана приведений на рис. 5. З графіків видно, що існують області концентрацій наповнювача, які не точно описуються у рамках даної моделі.

Отже, на сьогодні, не існує моделей, які б могли з достатньою точністю описати електропровідність систем на основі матриці з високою власною електропровідністю, наприклад олігоетердіолу. Ще одним важливим фактором, який не враховують більшість моделей є наявність полімерного шару між частинками наповнювача, що створює додатковий контактний опір через зміну механізму переносу заряду із дрейфового на тунельний. Для побудови такої моделі слід детально вивчити особливості переносу зарядів у системах олігоетердіол-ВНТ.

Поблизу порогу перколяції ($\varphi \approx \varphi_c$), частотну залежність електропровідності при змінному струмі, $\sigma_{AC}(\omega, \varphi_c)$, та діелектричної проникності, $\varepsilon(\omega, \varphi_c)$, можна описати, використовуючи наступні степеневі закони:

$$\sigma_{AC}(\omega, \varphi_c) \sim \omega^x \quad (6)$$

$$\varepsilon(\omega, \varphi_c) \sim \omega^{-y} \quad (7)$$

Критичні індекси у рівн. (6) та (7), отримані із частотних залежностей діелектричної проникності та електропровідності при змінному струмі для системи ППГ-400 (рис. 6) та інших досліджуваних систем аналізувати у рамках двох моделей: моделі міжкластерної поляризації та моделі аномальної дифузії всередині кластерів. Ці дві моделі пояснюються положеннями теорії перколяції та дають уявлення про процеси переносу зарядів у системі. Критичні індекси, отримані експериментально та розраховані теоретично, приведені у табл. 2.

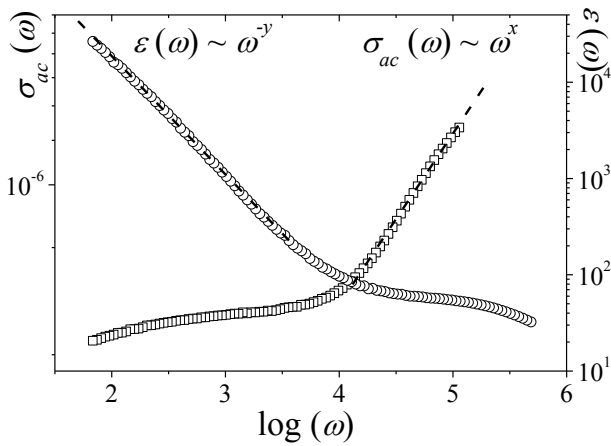


Рис. 6. Залежності діелектричної проникності та електропровідності від частоти у логарифмічних координатах для систем на основі ППГ-400 при ($\varphi = \varphi_c$).

розділеними між собою кластерами ВНТ та інші транспортні ефекти, такі як захоплення та перескок зарядів між кластерами.

У результаті аналізу даних табл. 2 можна зробити висновок, що отримані з експериментальних даних значення критичних індексів x та y значно ближчі до значень, розрахованих у рамках моделі міжкластерної поляризації, ніж до значень, отриманих у рамках моделі аномальної дифузії. Значна відмінність між критичними індексами, отриманими з експериментальних даних та розрахованими згідно з моделлю аномальної дифузії, пояснюється тим фактом, що дана модель не враховує тунельні переходи між

Таблиця 2

Значення критичних індексів x та y для систем олігоетердіол-ВНТ при ($\varphi = \varphi_c$)

Назва системи	Експериментальні значення		Модель міжкластерної поляризації		Модель аномальної дифузії	
	x	y	x	y	x	y
ПЕГ-400 – ВНТ	0,83	0,90	0,63	0,37	0,38	0,62
ПЕГ-10000 – ВНТ	0,72	0,76	0,86	0,14	0,61	0,39
ППГ-400 – ВНТ	0,69	1,06	0,72	0,28	0,37	0,63
ПТМГ-1000 – ВНТ	0,65	0,42	0,71	0,29	0,47	0,53

Встановлено, що модель міжкластерної поляризації краще підходить для опису перколяційної поведінки систем олігоетердіол-ВНТ. Це свідчить про значний вплив поверхневих (міжфазних) шарів на процеси переносу заряду та загальну електропровідність систем на основі олігоетердіолів та ВНТ.

Однак, утворення перколяційної сітки з нанотрубок ще не свідчить про високу електропровідність системи, завдяки існуванню контактного опору, тобто опору, який виникає в точці дотику двох ВНТ. Тому наступним етапом роботи було вивчення і опис контактних явищ у системах олігоетердіол-ВНТ. Встановлено, що у системах олігоетердіол-ВНТ, завдяки змочуванню, між індивідуальними нанотрубками утворюється непровідна полімерна плівка. В результаті цього, окрім транспорту зарядів через прямі контакти між нанотрубками, додатково реалізується механізм тунелювання. Використовуючи теоретичні моделі Холма та Сіммонса розраховано товщину полімерної плівки між нанотрубками у системі ПЕГ-ВНТ, яка становить близько 1 нм. Використовуючи моделювання експериментальних даних, розраховано значення контактного опору між нанотрубками, який для системи ПЕГ-ВНТ

становить 0,3 МОм. Наявність контактної опору та його відносно велике значення пояснює той факт, що електропровідність систем олігоетердіол-ВНТ після порогу перколяції значно нижча за електропровідність нанотрубок у вільному стані.

Отже, виходячи з аналізу існуючих моделей електропровідності, актуальною є проблема побудови моделі, яка б могла описати електропровідність нанопоповнених систем на основі матриць з відносно високою власною електропровідністю, де спостерігається невеликий стрибок електропровідності після проходження порогу перколяції та яка б враховувала внесок від електропровідності поверхневого шару (контактний опір та ефекти тунелювання).

Для побудови такої моделі можна припустити існування у системах типу олігоетердіол-ВНТ трьох основних шляхів та механізмів переносу зарядів: перенос зарядів реалізується через прямі контакти між індивідуальними ВНТ; транспорт носіїв заряду відбувається через перколяційну сітку, яка утворена із розпушених агрегатів; транспорт носіїв заряду відбувається через перколяційну сітку, яка утворена із щільних (компактних) агрегатів.

З урахуванням зроблених припущень загальну електропровідність системи олігоетердіол-ВНТ можна визначити як функцію:

$$\sigma^* = f(\sigma_m, \sigma_{agg}, \sigma_c, \sigma_{surf}), \quad (8)$$

де σ_m та σ_{agg} – електропровідності матриці та агрегатів, при чому електропровідність агрегатів визначається електропровідностями щільних (σ_c) та розпушених агрегатів (σ_{surf}).

Для підтвердження цієї гіпотези були детально вивчені дуже щільні концентраційні ряди досліджуваних у роботі систем та були виявлені наступні закономірності. У випадку рідкої (аморфної) матриці формуються розпушені агрегати, тому внесок від електропровідності поверхневого шару стає співрозмірним із загальною електропровідністю системи після досягнення порогу перколяції і проявляється у вигляді додаткової сходинки на графіках електропровідності. При введенні до складу системи неорганічної солі, яка повністю дисоціює в олігоетердіолі, цей внесок стає більш вираженим, через те, що наявність більшої концентрації зарядів у поверхневому шарі збільшує його тунельну електропровідність.

На рис. 7 приведені залежності електропровідності від вмісту ВНТ для системи на основі ПЕГ-400 та ПЕГ-400, яка містить неорганічну сіль $LiClO_4$ з метою забезпечення різного рівня власної електропровідності матриці. З рис. 7 видно, що на концентраційних залежностях електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ можна виділити три області. В області I ВНТ не утворюють „нескінченного” кластера, тому визначальним фактором є власна електропровідність матриці, внесок якої є співрозмірним із внеском інших провідних фаз. При дослідженні дуже щільного концентраційного ряду та більш детальному вивченні у досліджуваних системах олігоетердіол-ВНТ було виявлено ефекти, пов'язані із подвійною перколяцією (області II та III). Перший

перехід (область II) пов'язаний із формуванням перколяційного кластера із розпушених агрегатів, а другий (область III) – із утворенням більш щільних агрегатів.

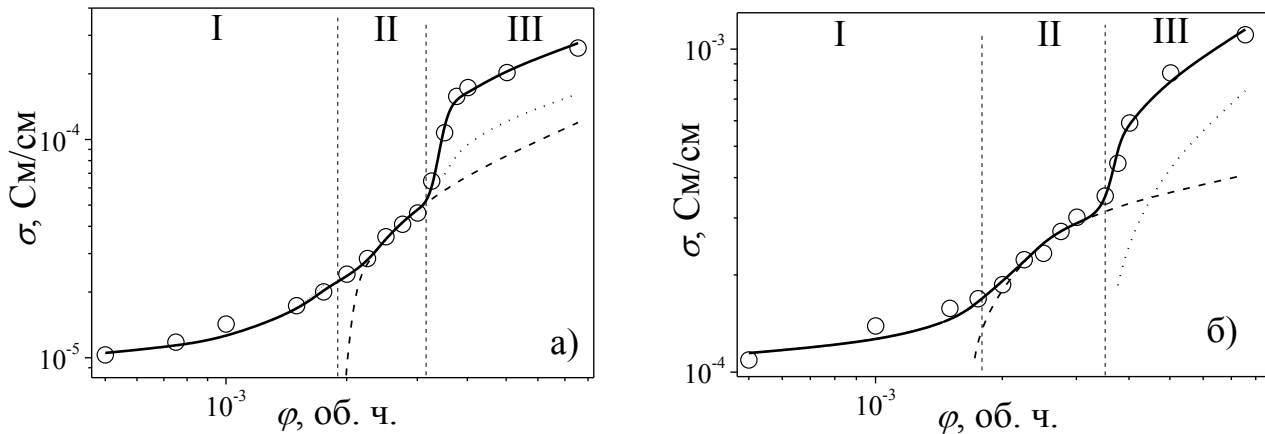


Рис. 7. Залежність електропровідності від вмісту нанотрубок для систем: а) ПЕГ-ВНТ та б) ПЕГ- $LiClO_4$ -ВНТ. Суцільна лінія – запропонована модель. Пунктирні та точкові лінії – внески стандартних перколяційних моделей від різних провідних фаз.

Тому, розроблену модель можна представити у вигляді комбінації внесків від різних провідних фаз, кожна з яких описується у рамках стандартної моделі критичної перколяції. У результаті цього електропровідність (σ) систем олігоетердіол-ВНТ можна описати за допомогою наступного рівняння:

$$\sigma = \sigma_1(\varphi_{c_1} - \varphi)^{-s} + \sigma_2(\varphi - \varphi_{c_1})^{t_1} + \sigma_3(\varphi - \varphi_{c_2})^{t_2}, \quad (9)$$

де σ_1 , σ_2 , σ_3 – константи, які характеризують електропровідність матриці, розпушених та щільних агрегатів, відповідно, φ – об'ємна частка нанопоповнювача, φ_{c_1} та φ_{c_2} – пороги перколяції, t_1 , t_2 та s – критичні індекси електропровідності.

На рис. 7 приведені концентраційні залежності електропровідності систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ- $LiClO_4$ -ВНТ промодельовані за допомогою запропонованої моделі (рівн. (9)). З рис. 7 видно, що для досліджуваних систем на основі олігоетердіолів, запропонована модель з високим ступенем точності описує експериментальні дані. У результаті моделювання були отримані наступні параметри. Електропровідність полімерного шару через який заряди переносяться за допомогою механізму тунелювання для системи на основі ПЕГ становила $2 \cdot 10^{-5}$ См/см, а для системи на основі ПЕГ- $LiClO_4$ – $2 \cdot 10^{-4}$ См/см. Поріг перколяції композитного поповнювача для обох систем досягається при 0,0022 об.ч. ВНТ.

Критична концентрація, при якій утворюються прямі контакти між ВНТ для систем на основі ПЕГ та ПЕГ- $LiClO_4$ становив 0,0035 об.ч. та 0,0032 об.ч. відповідно. Такі значення порогів перколяції виявилися значно вищими за значення, отримані за допомогою класичної перколяційної моделі. Цей факт пояснюється тим, що теорія критичної перколяції не враховує внески від непрямих контактів (тунелювання) між ВНТ та власної електропровідності матриці у загальну електропровідність системи, тому поріг перколяції

визначається із розрахунку утворення у системі лише прямих контактів між частинками наповнювача.

Отже, враховуючи аналіз існуючих теоретичних моделей та фактори, які впливають на загальну електропровідність полімерних систем, наповнених анізотричним нанонаповнювачем, була розроблена модель, яка дозволяє розділити внески полімерної матриці, поверхневих шарів та прямих контактів між ВНТ у загальну електропровідність системи олігоетердіол-ВНТ. Використовуючи запропоновану модель можна з високою точністю описати електропровідність систем на основі олігоетердіолів, наповнених ВНТ.

У розділі 5 детально вивчається вплив різних факторів на електропровідність у системах на основі олігоетердіолів та ВНТ.

Характер агрегації частинок наповнювача в об'ємі матриці значною мірою впливає на будову перколяційного кластера, кількість контактів та, відповідно, на властивості системи в цілому. Змінюючи умови формування, структуру та просторове розташування кластерів можна суттєво впливати на перколяційну поведінку нанонаповнених систем. Основними факторами, які визначають перколяційну поведінку є взаємодія між матрицею та наповнювачем, особливості наповнювача та зовнішній вплив (температура, тиск, фізичні поля, умови приготування). Для вивчення ролі цих факторів проведено дослідження впливу зовнішнього електричного поля, тиску, модифікаторів та кінцевих груп олігоетерної матриці на перколяційну поведінку електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ.

Вплив електричного поля. Постійне електричне поле (ПЕП) суттєво впливає на перколяційну поведінку систем олігоетердіол-ВНТ. На рис. 8 наведено залежність $\sigma(\varphi)$ для систем ПЕГ-1000-ВНТ, сформованих у ПЕП і без нього. З наведених графіків видно, що для досліджуваних наноккомпозитів спостерігається перколяційна поведінка.

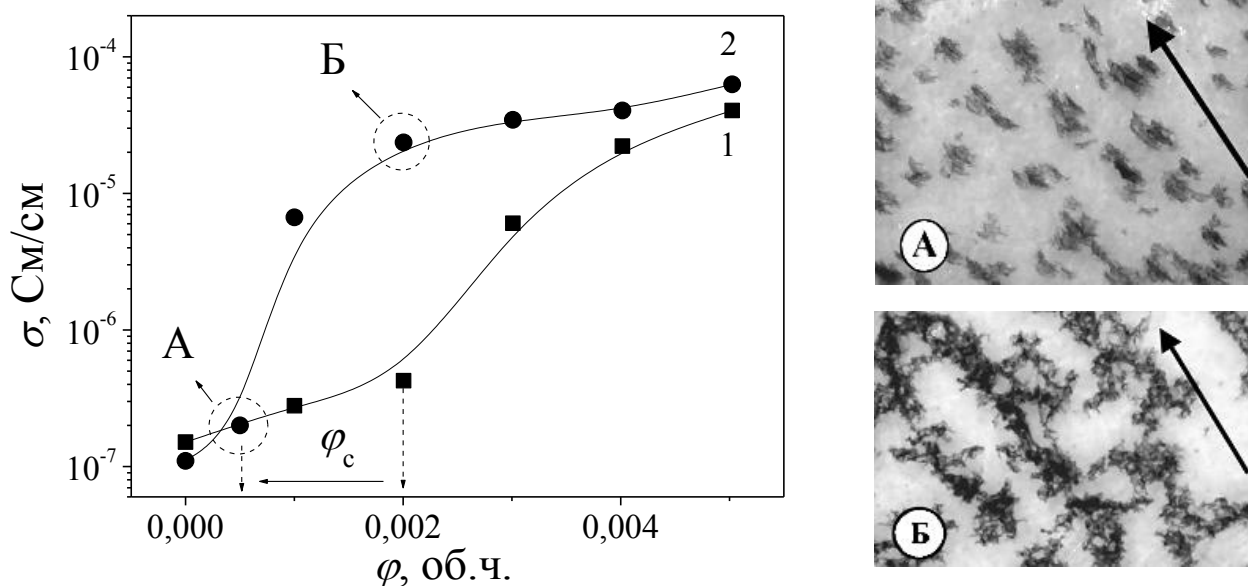


Рис. 8. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем ПЕГ-ВНТ, сформованих без дії ПЕП (1) та під дією ПЕП (2). Мікрофотографії для систем, сформованих у ПЕП. Стрілкою вказаний напрямок дії ПЕП.

Використовуючи рівн. (1) проведено аналіз перколяційних кривих у рамках скейлінгового підходу. Для системи ПЕГ-ВНТ, сформованої без дії ПЕП, $\varphi_c = 0,002$ об.ч., а $t = 1,93 \pm 0,1$, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок. При апроксимації експериментальних залежностей $\sigma(\varphi)$ для систем, сформованих у ПЕП, отримали $\varphi_c = 0,0005$ об.ч., а $t = 1,25 \pm 0,07$. З отриманих результатів видно, що при формуванні систем у ПЕП перколяційний електропровідний кластер утворюється при набагато меншій концентрації ВНТ, ніж при формуванні зразків без дії поля. Це відбувається завдяки орієнтації ВНТ та їх кластерів у електричному полі. Про орієнтування та зміну структури кластерів нанотрубок свідчать величини критичних індексів електропровідності. Для систем, сформованих без поля, можна говорити про тривимірну структуру кластерів і рівномірний розподіл ВНТ, натомість під дією електричного поля утворюється квазидвовимірна структура орієнтованих агрегованих кластерів.

З рис. 8 також видно, що електропровідність зразків, сформованих у ПЕП, після досягнення порога перколяції більша за електропровідність зразків, сформованих без поля. Це свідчить про те, що під час формування перколяційної сітки з нанотрубок між ними утворюється більше прямих контактів, що зменшує дисипацію електричної енергії при переносі зарядів і забезпечує вищу електропровідність.

Вплив зовнішнього тиску. У роботі було встановлено, що значний вплив на електропровідність та перколяційну поведінку нанонаповнених систем на основі олігоетердіолів має зовнішній тиск, під дією якого кластери з ВНТ змінюють свою структуру. Для встановлення особливостей впливу тиску на перколяційну поведінку було проведено дослідження електропровідності систем на основі ПЕГ-10000 та ВНТ при дії зовнішнього тиску від 0,1 до 150 МПа.

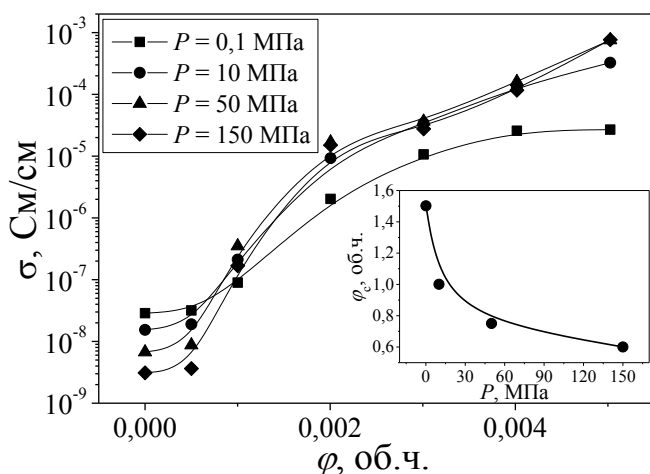


Рис. 9. Перколяційні криві для систем ПЕГ-10000-ВНТ при різних значеннях зовнішнього тиску.

відбувається ущільнення агрегатів ВНТ. При цьому відстані між ВНТ

На рис. 9 приведені перколяційні криві для систем ПЕГ-ВНТ під дією зовнішнього тиску, які проаналізовано у рамках скейлінгового підходу теорії перколяції. У результаті апроксимації були визначені пороги перколяції. Виявлено, що значення порогу перколяції обернено-пропорційні до величини прикладеного тиску і зі збільшенням тиску до 150 МПа зменшуються з 0,0018 об.ч. до 0,0006 об.ч. Такий ефект вказує на те, що при збільшенні зовнішнього тиску відбувається ущільнення агрегатів ВНТ.

зменшуються, що приводить до зростання ймовірності тунелювання електронів між нанотрубками.

Значення критичного індексу t значно залежали від вибору інтервалу апроксимації. Так при аналізі перколяційних кривих у рамках рівн. (1) у всьому інтервалі концентрацій ВНТ, t змінювався зі зростанням тиску від 1,55 до 2,73, а при визначення критичного індексу у флуктуаційній області, t не залежав від тиску та становив $1,6 \pm 0,2$.

Варто відмітити, що прикладання зовнішнього тиску впливає на характер перенесення заряду у досліджуваних системах. При дії зовнішнього тиску має місце руйнування перколяційних кластерів за рахунок порушення прямих контактів між ВНТ. За відсутності безпосереднього електричного контакту між частинками наповнювача електропровідність може реалізовуватись за рахунок тунельних переходів носіїв заряду від однієї частинки до іншої.

В п л и в м о д и ф і к а т о р і в . Введенням структурних модифікаторів, наприклад, шаруватих нанонаповнювачів, у систему олігоетердіол-ВНТ можна суттєво впливати на її перколяційні характеристики. При введенні в систему органомодифікованого лапоніту (ОЛП), який повністю ексfolіює, спостерігається „розпушування” кластерів та значна зміна перколяційної поведінки електропровідності.

На рис. 10 зображена залежність електропровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем олігоетердіол-ВНТ із додаванням 0,1 % наночастинок ОЛП. Введення 0,1 % лапоніту до складу систем олігоетердіол-ВНТ приводить до зменшення значень порогу перколяції більш ніж удвічі: для систем на основі ПЕГ-400 з 0,0025 до 0,0011 об.ч., а для систем на основі ППГ з 0,0024 до 0,001 об.ч. 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. Варто відмітити, що при такому ступені покриття залишається ймовірність для утворення прямих контактів між ВНТ.

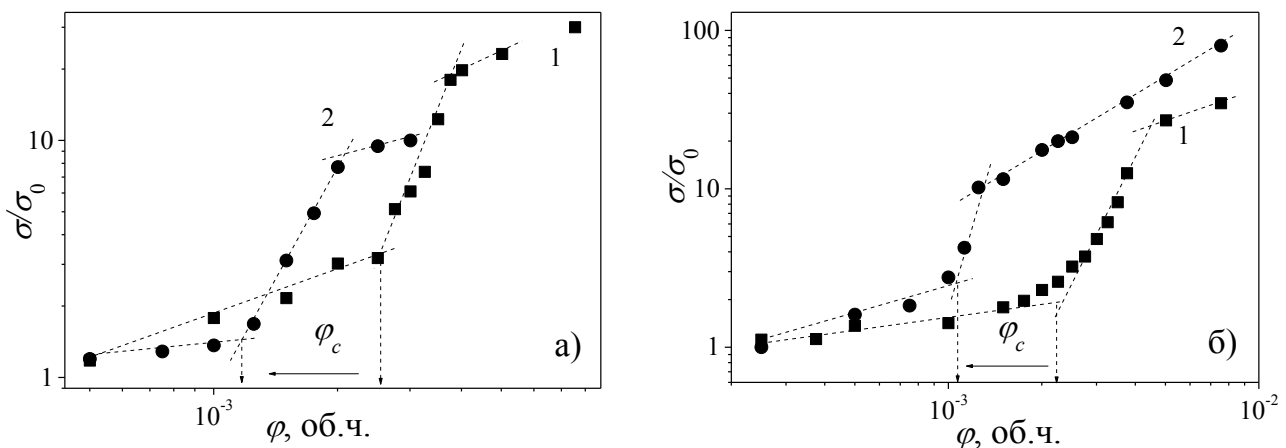


Рис. 10. Залежність приведенної електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ-400 (а) та ППГ (б): 1 – олігоетердіол-ВНТ; 2 – олігоетердіол-ВНТ-ОЛП.

Вплив кінцевих груп макромолекул олігоетерної матриці. Одним із факторів, які значно впливають на структуроутворення кластерів із ВНТ є міжфазна взаємодія між полімерною матрицею та наповнювачем. Оскільки досліджувані матриці є олігомерами, для яких провідну роль відіграє наявність кінцевих груп, відкритим залишається питання про вплив цих груп на взаємодію полімер-наповнювач та особливості формування кластерів із ВНТ, які, в свою чергу, визначають перколяційну поведінку таких систем. Для дослідження цього впливу використовували композити на основі двох типів ПЕГ-400, які містили кінцеві гідроксильні групи (ПЕГ-ОН) та які містили кінцеві ацетатні групи (ПЕГ-Ас).

Перколяційні криві для досліджуваних систем приведені на рис. 11. З рис. 11 видно, що загальний рівень електропровідності системи на основі ПЕГ-ОН є вищим ніж для системи на основі ПЕГ-Ас. Такий ефект пояснюється зміною значення електропровідності матриці ПЕГ внаслідок її ацилювання. При цьому в одиниці об'єму знижується кількість фрагментів $-CH_2-CH_2-O-$, які у олігоетерах є і джерелом зарядів, і створюють шляхи їх переносу.

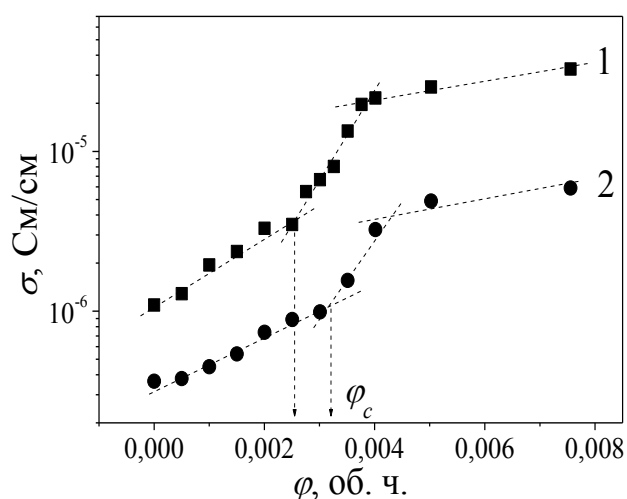


Рис. 11. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ-ОН (1) та ПЕГ-Ас (2).

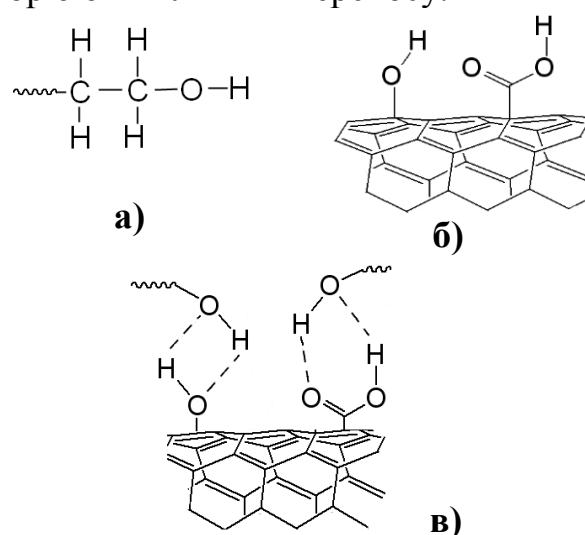


Рис. 12. Схематичне зображення структурної формули ПЕГ-ОН (а), поверхні ВНТ (б) та утворення водневих зв'язків у системі ПЕГ-ОН-ВНТ (в).

З рис. 11 видно, що для системи ПЕГ-Ас-ВНТ значення порогу перколяції становить 0,003 об.ч. і є більшим за ϕ_c для системи ПЕГ-ОН-ВНТ (0,0023 об.ч.). Таку відмінність можна пояснити різним характером взаємодії між полімерною матрицею та ВНТ. На поверхні ВНТ є залишкові гідроксильні, карбоксильні та лактонні групи (рис. 12б), які вступають у диполь-дипольні взаємодії з олігоетером. Крім цього поверхневі групи здатні до формування сильних водневих зв'язків з кінцевими гідроксильними групами ПЕГ-ОН (рис. 12в), що сприяє адсорбції олігомеру на поверхні ВНТ. У результаті таких взаємодій макромолекули ПЕГ частково покривають поверхню нанотрубки, що приводить до утворення розпушених кластерів із ВНТ. Блокування гідроксильних груп ПЕГ ацилюванням виключає можливість їх участі в утворенні водневих зв'язків з поверхневими функціональними групами ВНТ.

При цьому ВНТ більш інтенсивно агрегують, що приводить до утворення більш щільних кластерів.

Отже, проведені комплексні дослідження впливу різних факторів на перколяційну поведінку систем на основі олігоетердіолів та ВНТ показали, що використання різного роду модифікаторів та дія зовнішніх полів приводить до значного зниження порогів перколяції. Ці ефекти дозволяють напрямлено регулювати електропровідність систем, наповнених ВНТ.

Розділ 6 присвячений вивченню особливостей структури та властивостей системи олігоетердіол-ВНТ в області перколяційного переходу.

Структура систем олігоетердіол-ВНТ. Для з'ясування відмінностей у значеннях φ_c та t для досліджуваних систем розглянемо особливості агрегації ВНТ та утворення перколяційного кластера. Інформацію про побудову агрегатів наповнювача, які переважно мають фрактальну структуру, можна отримати з величини фрактальної розмірності, яка визначається з нахилу прямолинійної ділянки кривої МКРРП. При цьому інтенсивність розсіяння змінюється за законом Порода:

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \quad (10)$$

Фрактальна розмірність масового фракталу ($\alpha = D_f$) змінюється у межах $1 < D_f < 3$. Чим більшим є значення D_f , тим компактніший фрактальний об'єкт. Фрактальна розмірність поверхневого фракталу (D_s) змінюється у межах $2 < D_s < 3$ і знаходиться за формулою: $D_s = 6 - \alpha$. Чим вище значення D_s , тим грубішою є поверхня фрактального об'єкту.

На рис. 13 представлені криві малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних систем ППГ-ВНТ (а) та ПТМГ-ВНТ (б) у подвійних логарифмічних координатах для їхнього аналізу з точки зору фрактально-кластерної організації структури. З рис. 13 видно, що досліджувані системи характеризуються дворівневою фрактальною організацією частинок. Можна припустити, що першим структурним рівнем агрегації є індивідуальні ВНТ, а на другому рівні утворюються їх кластери (масові фрактали). Значення фрактальної розмірності для структуроутворень другого ієрархічного рівня змінюється від 2,5 до 2,9.

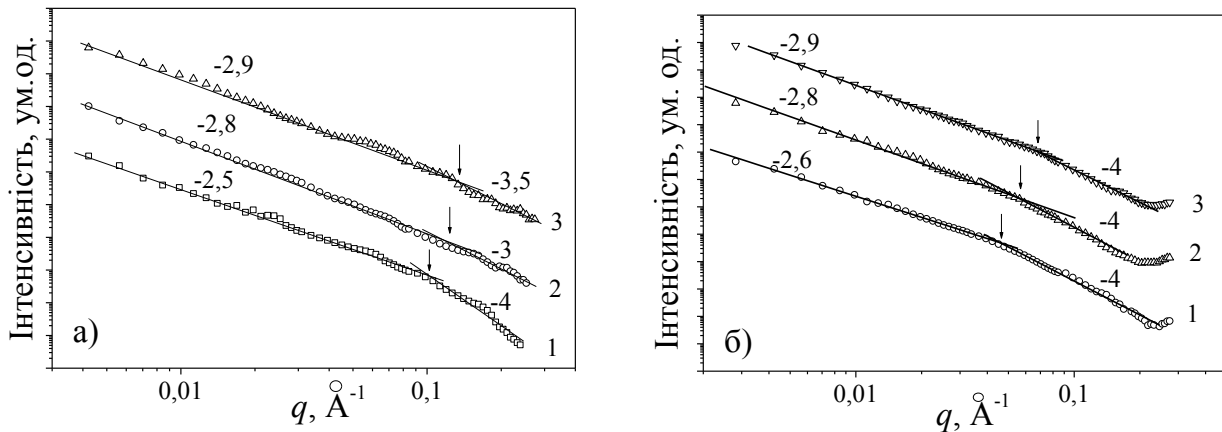


Рис. 13. Криві МКРРП у подвійних логарифмічних координатах, які відображають внесок ВНТ у розсіяння систем на основі (а) ППГ, які містять ВНТ: 1 – 0,0025 об.ч.; 2 – 0,005 об.ч.; 3 – 0,0075 об.ч. та (б) ПТМГ, які містять ВНТ: 1 – 0,0025 об.ч.; 2 – 0,004 об.ч.; 3 – 0,005 об.ч.

Для коректної інтерпретації результатів, отриманих із аналізу нахилів кривих розсіяння та розрахованих значень фрактальної розмірності для досліджуваних олігомерних систем, наповнених ВНТ, скористаємося ще однією аналогією. Оскільки ВНТ не є жорсткими стержнями, а поводять себе аналогічно до макромолекул у розчиннику, то вони можуть перебувати у різних „конформаціях”, які визначають ймовірність утворення контактів між нанотрубками, а отже і загальну електропровідність системи. Про правомірність даної аналогії свідчить певна звивистість нанотрубки. Характеристикою такої звивистості або гнучкості виступає персистентна довжина, яка для ВНТ становить від 100 нм до 1 мкм. Гнучкість нанотрубок визначає як ймовірність утворення контактів між ними так і ймовірність утворення „мертвих кінців”. Значення фрактальної розмірності для систем на основі олігоетердіолів, наповнених 0,0025 об.ч. ВНТ (область перколяційного переходу) становить $2,5 \div 2,6$. Згідно із класифікацією, запропонованою Г. Бьюкейджем, ці значення дуже близькі до значення $D_f = 2,5$, отриманого для перколяційного кластера, сформованого макромолекулами та значення $D_f = 2,29$, отриманого для розгалужених макромолекул у розчині.

Альтернативним підходом для знаходження фрактальної розмірності є її розрахунок, використовуючи зв'язок між критичними індексами. Припускаючи, що перенос зарядів у системі реалізується згідно моделі міжкластерної поляризації ($R-C$ модель), критичні індекси електропровідності t та s зв'язані з фрактальною розмірністю наступним співвідношенням:

$$D_f = d - \frac{\beta(2 + \theta)}{t + s}, \quad (11)$$

де d – евклідова розмірність простору, β – критичний індекс параметра порядку, який для тривимірної системи рівний 0,42, θ – критичний індекс, який для тривимірної системи рівний 1,5.

Для систем олігоетердіол-ВНТ, для яких критичні індекси $t = 1,6$ та $s = 0,7$, значення D_f , розраховане за рівн. (11) становить 2,36, що є дуже близьким до макромолекулярних фрактальних розмірностей, отриманих Г. Бьюкейджем. Це підтверджує коректність запропонованої аналогії „полімер-розчинник” – „полімер-ВНТ” для пояснення процесів структуроутворення у системах олігоетердіол-ВНТ.

Із подальшим зростанням вмісту наповнювача у системі, фрактальна розмірність зростає і при високому вмісті ВНТ наближається до значення $D_f = 3$. Більші, у порівнянні із отриманими Г. Бьюкейджем значення D_f пояснюються тим, що критична область, де спостерігаються великі флуктуації та утворюється перколяційний кластер, є дуже вузька і при концентраціях більших за 0,0075 об.ч. структурування наповнювача уже не описується у рамках фрактальної геометрії. Дослідження ж менших концентрацій ВНТ, які б дали інформацію про процеси структуроутворення перколяційного кластеру, обмежені через низький контраст між розсіянням матриці та наповнювача.

Наступним етапом роботи було дослідження кінетики неізотермічної кристалізації. Як матрицю обрали ПЕГ-10000, ступінь кристалічності якого становить 75 %. Типові термограми для системи ПЕГ-ВНТ при критичному вмісті наповнювача приведено на рис. 14а.

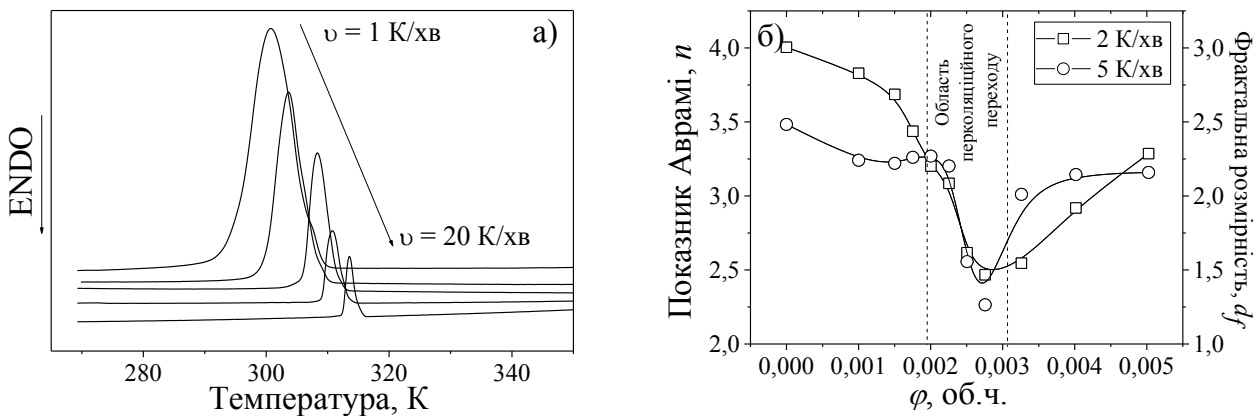


Рис. 14. Термограми ДСК для ПЕГ-10000, наповненого 0,0025 об.ч. ВНТ (а) та залежності характеристик кристалізації від вмісту ВНТ (б).

Для визначення кінетичних параметрів процесу неізотермічної кристалізації використовували модифіковане рівняння Аврамі:

$$1 - X_c(t) = \exp(-Kt^n), \quad (12)$$

де K – константа швидкості росту кристалів, n – показник Аврамі, який вказує на механізм кристалізації. Показник Аврамі пов'язаний з фрактальною розмірністю (d_f) кристалів, що ростуть співвідношенням: $n = d_f + 1$.

Залежність показника Аврамі та фрактальної розмірності кристалів, що ростуть, від вмісту наповнювача приведена на рис. 14б. Показник Аврамі та фрактальна розмірність значно залежить від вмісту нанотрубок, проявляючи при цьому екстремальну поведінку. Таку поведінку можна пояснити вирішальним впливом поверхні нанотрубок. При малому вмісті ВНТ ($< 0,002$ об.ч.), наявність розвиненої поверхні наповнювачів утруднює процеси теплового руху молекул і, тим самим, обмежує ріст кристалів ПЕГ. При досягненні критичної концентрації (0,002 об.ч.–0,003 об.ч.), спостерігається мінімальні значення показника Аврамі та фрактальної розмірності кристалів, що ростуть. В області таких концентрацій, ВНТ утворюють найбільш розгалужену структурну сітку, поверхня взаємодії якої з полімерною матрицею є максимальною. Тому ймовірність тривимірного росту кристалів значно знижується завдяки значним просторовим обмеженням, які створюють ВНТ, а фрактальна розмірність кристалів, що ростуть знижується до 1,5. Це значення d_f свідчить про те, що кристали ПЕГ ростуть вздовж нанотрубок, які утворюють розгалужену фрактальну структуру. При концентраціях наповнювача більших ніж 0,003 об.ч., ВНТ починають утворювати агрегати (можливо не змочені матрицею), що призводить до зменшення поверхні наповнювача, яка здатна до взаємодії з матрицею.

Механічні властивості систем олігоетердіол-ВНТ. Для вивчення впливу ВНТ на акустичні характеристики систем на основі ПЕГ вивчали

особливості проходження ультразвуку через досліджувані зразки (рис. 15). З рис. 15 видно, що швидкість поширення ультразвуку зростає зі збільшенням вмісту наповнювача, проявляючи аномальну поведінку, при цьому швидкість звуку зростає від 1520 м/с (для чистого ПЕГ-1000) до майже 1660 м/с (для ПЕГ + 0,0075 об.ч. ВНТ). Значення критичної концентрації, при якій відбувається різка зміна в'язкопружних характеристик системи ПЕГ–ВНТ, становить 0,003 об.ч. Таке значення добре корелює зі значеннями критичної концентрації для електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ. На рис. 15 приведено залежність коефіцієнта затухання ультразвуку від вмісту нанотрубок. З рис. 15 видно, що дана концентраційна залежність також проявляє нелінійну поведінку. В області концентрацій від 0,002 об.ч. до 0,005 об.ч. відбувається різка зміна коефіцієнта затухання з 200 Нп/м до 50 Нп/м. Таке падіння пов'язане з утворенням перколяційного кластера з ВНТ. При формуванні перколяційного кластера утворюються провідні шляхи передачі фононів, через які останні рухаються не розсіюючись. При цьому різко знижується дисипація енергії ультразвукових хвиль.

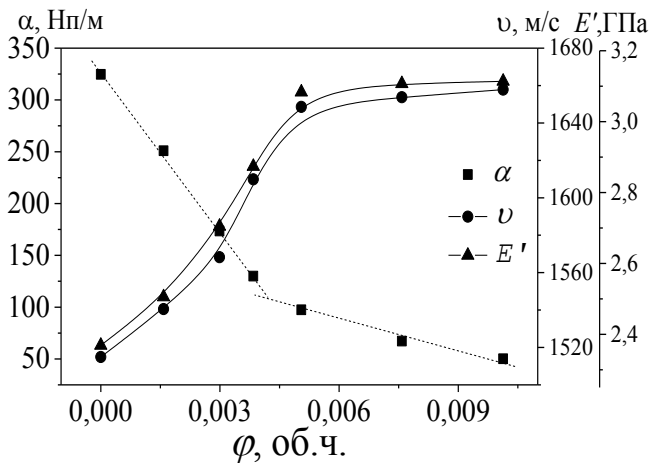


Рис. 15. Залежність швидкості поширення ультразвуку та коефіцієнта затухання від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ-1000 ($T = 293$ К).

відбувається різка зміна модуля Юнга для системи ПЕГ-ВНТ становить 0,0032 об.ч., що добре корелює зі значеннями порогів перколяції, визначених із результатів електропровідності для олігоетердіолвмісних систем, наповнених ВНТ.

Теплопровідність систем олігоетердіол-ВНТ. Варто відмітити, що аномальна поведінка в області порогу перколяції проявляються і на інших властивостях олігоетерних систем, наповнених анізотричним нанонаповнювачем, зокрема на теплопровідності.

На рис. 16 приведені експериментальні результати залежності коефіцієнта теплопровідності від вмісту наповнювача для системи ПЕГ-10000–ВНТ. З рис. 16 видно, що концентраційна залежність коефіцієнта теплопровідності має нелінійний характер. Залежність на рис. 16 можна умовно розділити на дві області: I – область (від 0 до 0,004 об.ч. ВНТ), де теплопровідність наноконструкції залежить лише від структури полімерної

Використовуючи акустичні характеристики досліджуваних зразків розраховували значення модуля Юнга (E'). Результати розрахунків приведені на рис. 15. З рис. 15 видно, що модуль Юнга досліджуваних систем ПЕГ-ВНТ зростає зі збільшенням вмісту наповнювача, проявляючи поведінку, яка подібна до перколяційної, при цьому E' зростає від 2,3 ГПа (для чистого ПЕГ-1000) до майже 3,1 ГПа (для ПЕГ, який містить 0,001 об.ч. ВНТ). Значення критичної концентрації, при якій

матриці; II – область (від 0,004 до 0,026 об.ч. ВНТ), де зростання теплопровідності пов'язане з внеском ВНТ у теплопровідність системи, які характеризуються набагато більшим коефіцієнтом теплопровідності у порівнянні з полімерною матрицею.

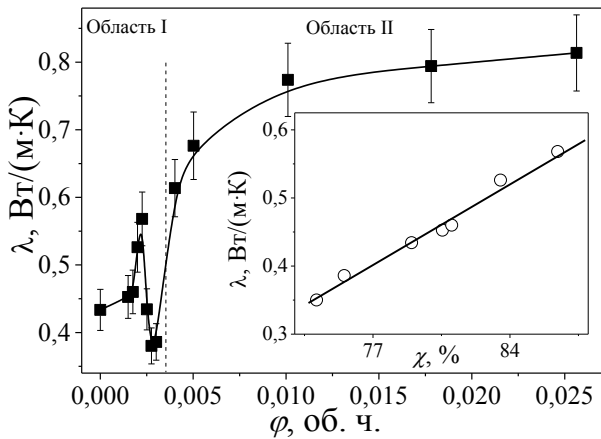


Рис. 16. Залежність коефіцієнта теплопровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ-10000. На вкладці приведена кореляція між теплопровідністю та кристалічністю системи в області I. ($T = 293$ К).

ми при концентраціях наповнювача 0,0025-0,003 об.ч. пояснюється розсіюванням фонових на межі розділу „нанотрубка-олігомер”.

Підвищення теплопровідності при подальшому збільшенні вмісту наповнювача (область II, рис. 16) пов'язано з внеском ВНТ, які є більш теплопровідною складовою наноконструкції. Графік концентраційної залежності коефіцієнта теплопровідності при вмісті ВНТ вищому за 0,003 об.ч. є перколяційноподібним, що, можливо, пов'язано з тим, що нанотрубки формують у олігоетерній матриці теплопровідну сітку.

Діелектричні властивості систем олігоетердіол-ВНТ.

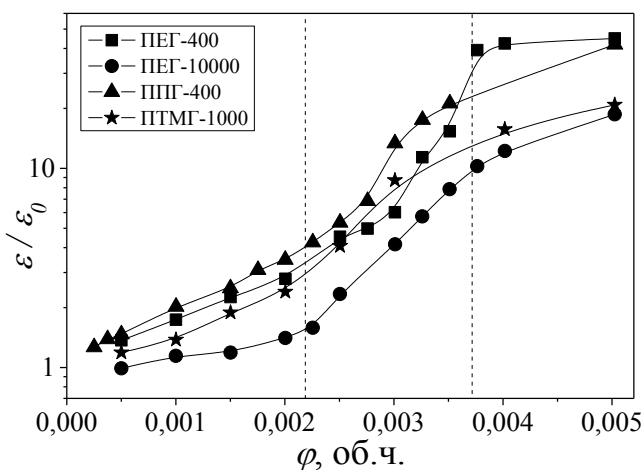


Рис. 17. Залежності діелектричної проникності від вмісту ВНТ у приведених координатах для систем на основі олігоетердіолів з різним типом матриць. ($T = 293$ К).

Зміни теплопровідності при малих концентраціях наповнювачів (область I, рис. 16) пов'язані, і добре корелюють зі зміною ступеня кристалічності ПЕГ-10000 (вкладка рис. 16). Подальше збільшення концентрації наповнювача призводить до зменшення теплопровідності з синхронним зменшенням ступеня кристалічності, оскільки значне збільшення вмісту наповнювача перешкоджає процесу кристалізації та навпаки, збільшує концентрацію аморфного олігомеру на границі розділу з наповнювачем. Ефект зменшення теплопровідності системи

при концентраціях наповнювача 0,0025-0,003 об.ч. пояснюється розсіюванням фонових на межі розділу „нанотрубка-олігомер”. Підвищення теплопровідності при подальшому збільшенні вмісту наповнювача (область II, рис. 16) пов'язано з внеском ВНТ, які є більш теплопровідною складовою наноконструкції. Графік концентраційної залежності коефіцієнта теплопровідності при вмісті ВНТ вищому за 0,003 об.ч. є перколяційноподібним, що, можливо, пов'язано з тим, що нанотрубки формують у олігоетерній матриці теплопровідну сітку.

Діелектричні властивості систем олігоетердіол-ВНТ. Діелектрична проникність (ϵ) є одним із ключових параметрів композиційних матеріалів, яка визначає їх функціональні характеристики і дає можливість застосовувати такі системи як основу для створення конденсаторів змінної ємності. На рис. 17 представлені залежності приведеної діелектричної проникності від вмісту ВНТ для систем на основі олігоетерів. З рис. 17 видно, що в області концентрацій наповнювача 0,002-0,004 об.ч., ϵ різко зростає, що пов'язано із утворенням перколяційного кластера.

З рис. 17 видно, що для систем на основі ПЕГ-400 та ППГ-400 зростання діелектричної проникності є більшим ніж для систем на основі ПЕГ-10000 та ПТМГ-1000. Така розбіжність у поведінці діелектричної проникності пов'язана з різною кристалічністю даних систем, а також з різними механізмами утворення перколяційного кластера. Для систем на основі кристалічних матриць, завдяки зростанню кристалічної фази і виштовхуванню ВНТ на границі між кристалітами, перколяційний кластер формується дуже щільним, що збільшує кількість контактів між нанотрубками, але знижує його поверхню взаємодії з полімерною матрицею. Для систем на основі аморфних матриць утворення кластерів із ВНТ відбувається по всьому об'єму, що приводить до більш розгалуженої структури перколяційного кластера, який має більшу площу поверхні.

Отже, для систем на основі олігоетердіолів та ВНТ у певному критичному інтервалі спостерігається стрімка зміна більшості властивостей, таких як теплопровідність, діелектрична проникність, швидкість проходження звуку тощо. Такі ефекти створюють підґрунтя для розробки нових нанокompозитних матеріалів із поліпшеними функціональними характеристиками.

У розділі 7 розглянуто властивості полімерних нанокompозитів на основі сітчастих поліетеруретанів та ВНТ, вивчено вплив різних факторів на їх перколяційну поведінку, окреслено потенціальні області застосування досліджуваних матеріалів. На прикладі олігоетердіолів та СПЕУ показано, що закономірності впливу наповнювача на властивості модельних систем простежуються і для олігоетердіолвмісних матеріалів. Детальне вивчення перколяційної поведінки олігомерних композитів, наповнених ВНТ, які, по суті, є модельними для такого типу систем, дозволило прогнозовано синтезувати на їх основі сітчасті поліетеруретани із поліпшеними функціональними характеристиками.

Електричні властивості систем СПЕУ–ВНТ. Системи на основі

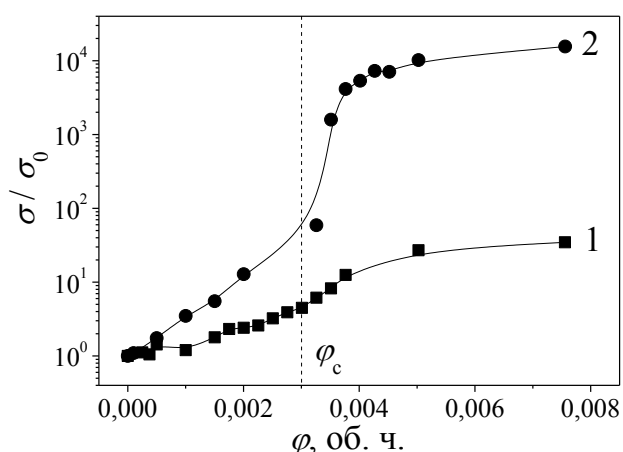


Рис. 18. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для системи ППГ–ВНТ (1) та СПЕУ–ВНТ (2).

олігоетердіолів та СПЕУ, наповнених ВНТ, характеризуються подібною перколяційною поведінкою. На рис. 18 приведені концентраційні залежності електропровідності для систем ППГ-ВНТ та СПЕУ-ВНТ. З рис. 18 видно, що для двох систем при зростанні вмісту ВНТ електропровідність системи повільно зростає до концентрації наповнювача 0,003 об.ч., після чого спостерігається стрибок, пов'язаний з утворенням перколяційного кластеру.

Застосовуючи скейлінговий підхід та рівн. (1) для опису експериментальних даних електропровідності (рис. 18), визначили значення

порогу перколяції та критичного індексу t . Значення порогу перколяції для системи СПЕУ-ВНТ, становить 0,003 об.ч., а $t = 2,03$. Системи ППГ-ВНТ та СПЕУ-ВНТ характеризуються дуже близькими значеннями порогу перколяції, проте значення критичних індексів значно відрізняються (φ_c та t для ППГ-ВНТ приведені у табл. 1). Таку відмінність у значеннях критичних індексів можна пояснити трьома основними факторами: по-перше, різною власною електропровідністю матриць, яка пояснює різні стрибки електропровідності при перколяційному переході (рис. 18); по-друге, різною структурою кластерів із ВНТ, які у випадку СПЕУ утворюють свою структуру під впливом макромолекулярної сітки, яка формується у процесі синтезу; по-третє, вибором різних інтервалів апроксимації для визначення t .

Отже, системи олігоетердіол-ВНТ та СПЕУ-ВНТ проявляють подібну перколяційну поведінку електропровідності. Для створення матеріалів на основі СПЕУ та ВНТ із покращеними функціональними характеристиками використовували два методи модифікації: введення нанорозмірних шаруватих силікатів та формування системи у постійному електричному полі. Ці методи значно впливають на структуру кластерів із ВНТ, що у свою чергу, приводить до зміни перколяційних характеристик системи.

Вплив шаруватих силікатів. Як і у випадку систем на основі олігоетердіолів та ВНТ, введення до складу системи СПЕУ-ВНТ частинок ОЛП суттєво впливає на її перколяційну поведінку.

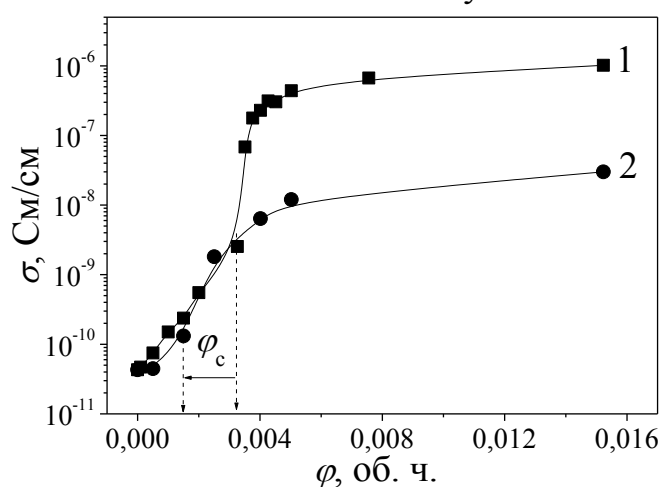


Рис. 19. Залежність електропровідності від вмісту наповнювача для систем СПЕУ-ВНТ (1) та СПЕУ-ВНТ-0,1% ОЛП (2).

виявився значно нижчим ніж для системи СПЕУ-ВНТ, яка не містить ОЛП (рис. 19). При вмісті ВНТ 0,006 об.ч., електропровідність системи з лапонітом майже на два порядки нижча за електропровідність системи без ОЛП. Найбільш ймовірно, що явище зниження електропровідності пояснюється тим, що через перешкоди, які створюють нанопластинки ОЛП, ВНТ не можуть контактувати між собою так, як у системі без лапоніту. Це приводить до неможливості утворити провідний кластер навіть при забезпеченні рівномірного розподілу ВНТ у системі.

На рис. 19 приведена залежність електропровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем СПЕУ-ВНТ та СПЕУ-ВНТ-ОЛП. Із введенням лапоніту у систему СПЕУ-ВНТ значення порогу перколяції зменшується утричі з 0,003 до 0,001 об.ч. Такий ефект пов'язаний зі утворенням більш розпушених агрегатів із ВНТ. При введенні лапоніту до складу системи СПЕУ-ВНТ, загальний рівень електропровідності після досягнення порогу перколяції

Вплив електричного поля. Постійне електричне поле суттєво впливає на структуроутворення кластерів із ВНТ шляхом їх орієнтації, а отже і на властивості як систем олігоетердіол-ВНТ, так і систем СПЕУ-ВНТ. Як і у випадку систем на основі олігоетердіолів та ВНТ, ПЕП суттєво впливає на перколяційну поведінку систем СПЕУ-ВНТ (рис. 20).

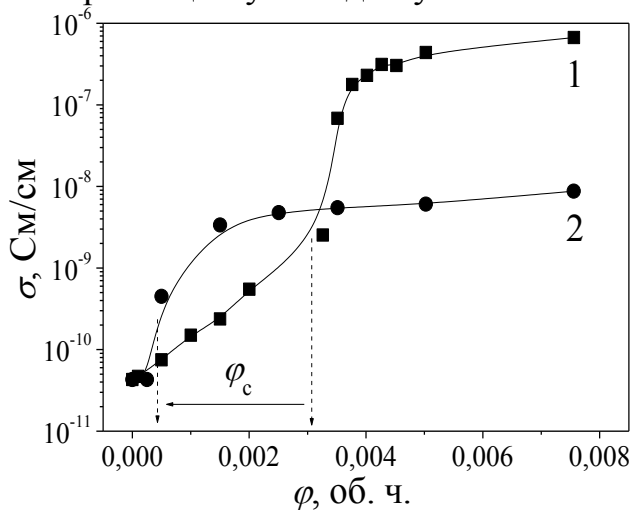


Рис. 20. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі СПЕУ, сформованих без дії (1) та під дією (2) ПЕП.

перколяційну поведінку систем на основі олігоетердіолів.

Механічні властивості систем СПЕУ-ВНТ. Окрім електропровідності, нелінійна поведінка проявляються і на інших функціональних характеристиках олігоетердіолвмісних систем, наповнених анізотричним нанонаповнювачем, наприклад на механічних властивостях та теплопровідності.

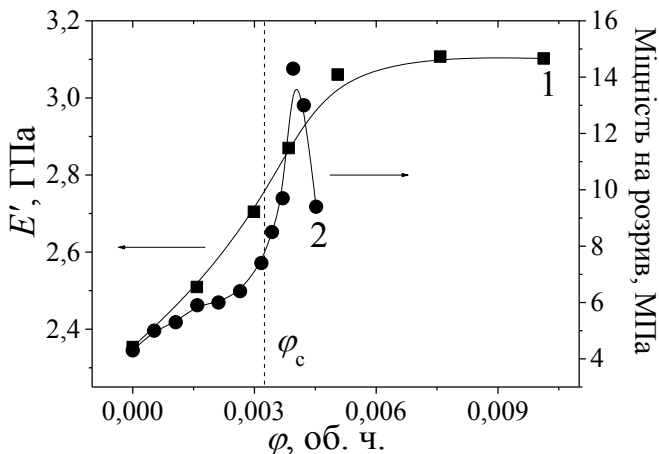


Рис. 21. Залежність механічних характеристик від вмісту ВНТ для систем ПЕГ-1000-ВНТ (1) та СПЕУ-ВНТ (2).

(рис. 21). Зростання міцності на розрив в області концентрацій наповнювача від 0 до 0,004 об.ч. (рис. 21) пояснюється армувальним впливом ВНТ. Максимум спостерігається при вмісті ВНТ 0,004 об.ч., при цьому міцність на розрив зростає у 3,5 рази у порівнянні з ненаповненою матрицею СПЕУ. Різке зростання міцності матеріалу в області концентрацій від 0,003 об.ч. до 0,004 об.ч. пов'язане із утворенням нанотрубок перколяційного кластеру. Однак,

З отриманих результатів видно, що при формуванні систем у ПЕП перколяційний електропровідний кластер утворюється при набагато меншій концентрації ВНТ, ніж при формуванні зразків без дії поля. Значення порогу перколяції для систем, сформованих у ПЕП становить 0,0006 об.ч., тоді як для систем, сформованих без поля – 0,003 об.ч. Це відбувається завдяки орієнтації ВНТ та їх кластерів у електричному полі. Такий ефект свідчить про універсальність впливу ПЕП на

В області критичної концентрації наповнювача спостерігається нелінійна зміна механічних характеристик як систем на основі олігоетердіолів, так і систем на основі СПЕУ. На рис. 21 приведені механічні характеристики для обох типів систем. Як і у випадку модуля Юнга, розрахованого із акустичних даних для системи ПЕГ-ВНТ, міцність на розрив, визначена для системи СПЕУ-ВНТ поводить себе подібно у даній області концентрацій наповнювача

при наповненні ВНТ більше ніж 0,004 об.ч., міцність на розрив різко знижується. На нашу думку, цей ефект пояснюється тим, що при такій концентрації ВНТ, завдяки потужним ван-дер-ваальсівським силам, формують щільні агрегати, на границі поділу фаз яких виникають дефекти, що призводить до утворення мікротріщин.

Теплопровідність систем СПЕУ-ВНТ. Як і у випадку системи олігоетердіол-ВНТ, формування СПЕУ у присутності ВНТ значно змінює його

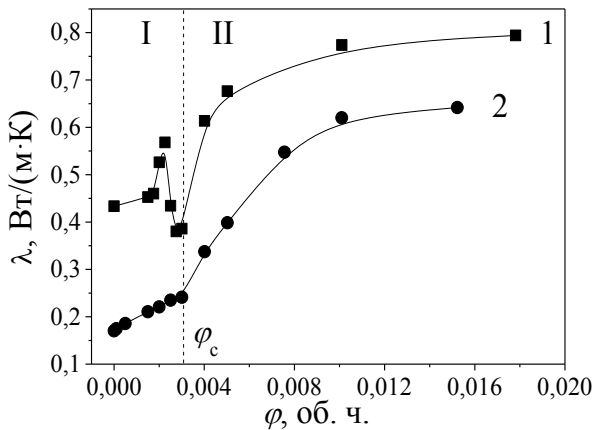


Рис. 22. Залежність коефіцієнта теплопровідності від вмісту ВНТ для систем ПЕГ-10000-ВНТ (1) та СПЕУ-ВНТ (2).

теплопровідність. З рис. 22 видно, що концентраційна залежність коефіцієнта теплопровідності має нелінійний характер, проявляючи перколяційно-подібну поведінку. Оскільки матриця СПЕУ є аморфною, то суттєвих змін теплопровідності в концентраційній області I рис. 22 не спостерігається. Проте в концентраційній області II спостерігається підвищення теплопровідності при збільшенні вмісту наповнювача, яке пов'язано з внеском ВНТ.

Як і у випадку системи ПЕГ-ВНТ, концентрація, при якій спостерігається стрибок властивостей для системи СПЕУ-ВНТ, становить 0,003 об.ч, що свідчить про аналогічні механізми формування перколяційних кластерів як у модельних системах на основі олігоетердіолів, так і у складних системах на основі СПЕУ.

Потенційні області застосування систем СПЕУ-ВНТ. Залежність властивостей систем СПЕУ-ВНТ від вмісту нанотрубок, а також від способу виготовлення, різноманітних добавок тощо, робить дані поліфункціональні матеріали перспективними для застосування у різних областях виробництва.

Завдяки суттєвій залежності електропровідності від температури матеріали СПЕУ-ВНТ є перспективними активними матеріалами для створення температурних сенсорів, які можуть характеризуватись низьким енергетичним споживанням, високою чутливістю та швидким відгуком.

На рис. 23а приведені залежності електропровідності від температури для систем на основі СПЕУ та ВНТ з різним вмістом наповнювача, який перевищує поріг перколяції. Для всіх досліджуваних систем спостерігається зростання електропровідності з ростом температури. Електропровідність у інтервалі температур від 340 К до 400 К зростає більш ніж у 40 разів. Така поведінка електропровідності робить досліджувані системи СПЕУ-ВНТ перспективними в області створення сенсорів температури.

Для електропровідних композиційних полімерних матеріалів на основі СПЕУ, наповнених ВНТ характерна п'єзорезистивність (рис. 23б). З аналізу властивостей та характеристик серії матеріалів на основі СПЕУ, наповнених різним вмістом ВНТ (рис. 23б), видно, що зразок СПЕУ-ВНТ, який містить

0,0035 об.ч нанотрубок є перспективним для його використання як середовища для сенсорів тиску або різного роду тензодатчиків. Цей матеріал при зміні тиску від 0,1 до 20 МПа змінює електропровідність майже у 12 разів з $5,1 \cdot 10^{-8}$ См/см до $5,8 \cdot 10^{-7}$ См/см.

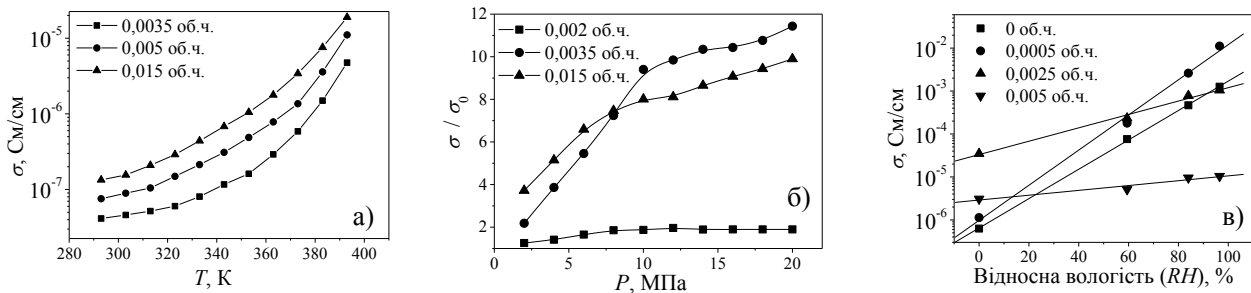


Рис. 23. Залежності електропровідності від температури (а), тиску (б) та вологості (в) для систем на основі СПЕУ з різним вмістом ВНТ.

На рис. 23в представлена залежність електропровідності від відносної вологості для досліджуваних систем з різним наповнення ВНТ. Видно, що для всіх досліджуваних систем залежність $\sigma(RH)$ різко змінюється, що дає можливість використовувати такі матеріали для створення сенсорів контролю вологості середовища. З рис. 23в видно, що найбільшу чутливість (зміну електропровідності зі зміною вологості) демонструє матеріал, який містить 0,0005 об.ч. ВНТ, при цьому зі збільшенням відносної вологості від 0 до 96,5 %, електропровідність зростає більш ніж на чотири порядки. Ці результати свідчать про дуже високі сенсорні характеристики даного матеріалу.

ВИСНОВКИ

1. Проведені комплексні дослідження особливостей перколяційної поведінки систем на основі аліфатичних олігоетердіолів наповнених вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Виявлено наявність перколяційного переходу в області низьких концентрацій наповнювача, що є типовим для систем, які містять частинки анізотричної форми.

2. Встановлено, що поведінка систем олігоетердіол-ВНТ в області перколяційного переходу може бути описана у рамках теорії критичної перколяції. Значення критичного індексу електропровідності, визначеного в „критичній області”, становить $t = (1,6 \pm 0,2)$, що відрізняється від значення $t = 2$, яке передбачає модель випадкової перколяції, але близьке до теоретичних значень моделі кластера із „мертвими кінцями” ($t = 1,76$) та моделі зв’язків, вузлів та крапель ($t = 1,8$).

3. Виявлено, що тип матриці, її фазовий та агрегатний стан не змінюють значення критичного індексу електропровідності у „критичній області”, що свідчить про універсальність перколяційного переходу для систем олігоетердіол-ВНТ. Універсальність для електропровідності в області перколяційного переходу зберігається і для більш складніших систем на основі сітчастих поліетеруретанів (СПЕУ) та ВНТ.

4. Показано, що на ширину „критичної області” та значення критичної концентрації перколяційного переходу систем олігоетердіол-ВНТ впливає тип олігоетерної матриці, її фазовий стан та умови диспергації вуглецевих нанотрубок, що пов’язано з мікроструктурними ефектами дисперсного середовища та кластерів нанонаповнювача. В залежності від умов диспергування вуглецевих нанотрубок можуть формуватись кластери різного типу: від щільних компактних агрегатів „глобулярного типу” до розгалужених з великою площею поверхні агрегатів „фрактального типу”.

5. Запропоновано модель для опису електропровідності в системах типу олігоетердіол-ВНТ в широкому концентраційному діапазоні. В рамках даної моделі виділено три концентраційні області, які характеризуються різними механізмами переносу заряду. Розроблено підхід, що дозволяє розділити внески полімерної матриці (область до порогу перколяції), поверхневого шару („критична область” область порогу перколяції) та прямих контактів між ВНТ (область після порогу перколяції) у загальну електропровідність системи олігоетердіол-ВНТ.

6. Вивчено вплив структурних та функціональних модифікаторів на особливості структуроутворення та перколяційну поведінку в системах ПЕГ-400-ВНТ та ППГ-400-ВНТ.

Встановлено, що введення структурних модифікаторів зменшує агрегацію вуглецевих нанотрубок і призводить до зміщення порогу перколяції у бік менших концентрацій.

Для системи ПЕГ-400-ВНТ виявлено, що в області перколяційного переходу спостерігається ефект подвійної перколяції. Перший перехід зв’язаний із формуванням „нескінченного” перколяційного кластера із розгалужених агрегатів, в якому контакти реалізуються через тонкі полімерні прошарки між вуглецевими нанотрубками, а приріст електропровідності відбувається завдяки внеску ефектів тунелювання. Другий перехід зв’язаний з утворенням переважно прямих контактів між більш щільними агрегатами. При введенні в систему літєвої солі ефект подвійної перколяції підсилюється.

7. Виявлено, що накладання зовнішнього електричного поля під час приготування наповнених вуглецевими нанотрубками систем олігоетердіол-ВНТ і СПЕУ-ВНТ приводить до суттєвого зниження (у декілька разів) порогів перколяції, що зв’язано з орієнтацією нанотрубок і формуванням упорядкованих структур. Ефект зниження порогу перколяції (менш виражений) спостерігається і при накладанні зовнішнього тиску.

8. Для оцінки характеру агрегації та мікроструктурних ефектів досліджено особливості структуроутворення в системі олігоетердіол-ВНТ. З використанням фрактального підходу зроблено оцінку значень фрактальної розмірності D_f , яка характеризує розподіл наповнювача в матриці, та персистентної довжини, яка характеризує ступінь звивистості вуглецевих нанотрубок. Одержані експериментальні значення D_f близькі до теоретичних значень для „перколяційного кластера” ($D_f = 2,5$) та для клубків розгалужених

макромолекул у розчині ($D_f = 2,29$). Зроблено припущення, що ВНТ у олігоетерному середовищі поведуть себе по аналогії із жорстколанцюговою макромолекулою, що підтверджується оцінкою їх персистентної довжини.

У рамках сейлінгового підходу отримано співвідношення між критичними індексами електропровідності t і s та фрактальною розмірністю D_f . Оцінки D_f підтверджують кореляцію між особливостями перколяційної поведінки та мікроструктурними ефектами.

9. Встановлено, що в області перколяційного переходу спостерігається аномальна поведінка теплопровідності. В області до порогу перколяції, теплопровідність добре корелює зі зміною ступеня кристалічності матриці у системах олігоетердіол-ВНТ, тоді як для системи СПЕУ-ВНТ, яка є аморфною, зміна теплопровідності у цій області не спостерігається. В області після порогу перколяції теплопровідність системи зростає, що пов'язано із внеском більш теплопровідних ВНТ, однак це зростання, на відміну від електропровідності, є незначним через інтенсивне розсіяння фононів на межі полімер-ВНТ.

10. Встановлено, що виявлені ефекти, пов'язані із впливом ВНТ на структуру, властивості та перколяційну поведінку модельних систем на основі олігоетердіолів простежується і для більш складних сітчастих поліетеруретанів. При цьому ефекти зниження порогу перколяції під дією постійного електричного поля та структурних модифікаторів є більш вираженими.

Показано, що матеріали на основі СПЕУ та ВНТ є перспективними для створення на їх основі електропровідних, теплопровідних та демпфувальних покриттів, а також сенсорів температури, тиску та вологості.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Lebovka N.I., Lysenkov E.A., Goncharuk A.I., Gomza Yu.P., Klepko V.V., Boiko Yu.P. Phase behavior, microstructure and percolation of PEG-1000 filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite. *Journal of Composite Materials*. 2011. V. 45, № 24. P. 2555–2566.
2. Klepko V.V., Kolupaev B.B., Lysenkov E.A., Voloshyn M.O. Viscoelastic properties of filled polyethylene glycol in the megahertz frequency band. *Materials Science*. 2011. V. 47, №1. P. 14–20.
3. Lysenkov E.A., Lebovka N.I., Yakovlev Y.V., Klepko V.V., Pivovarova N.S. Percolation behaviour of polypropylene glycol filled with multiwalled carbon nanotubes and Iaponite. *Composites Science and Technology*. 2012. V. 72., №10. P. 1191–1195.
4. Лисенков Е.А., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. Особливості релаксаційних процесів у системі ППГ–КНТ поблизу порога перколяції. *Полімерний журнал*. 2012. Т. 34, №4. С. 345–352.
5. Лисенков Е.А., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. Вплив солі LiClO_4 на перколяційну поведінку систем на основі поліпропіленгліколю та карбонанотрубок. *Журнал фізичних досліджень*. 2013. Т. 17, №1. С. 1703–1709.

6. Lysenkov E.A., Yakovlev Y.V., Klepko V.V. Percolative properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes. *Ukrainian Journal of Physics*. 2013. V. 58, №4. P. 378–384.
7. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Features of charge transfer in the polyethylene glycol / carbon nanotubes system. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013. V. 5, № 3. P. 03052-1–03052-6.
8. Лисенков Е.А., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. Електрична та оптична перколяція в системах на основі поліпропіленгліколю та вуглецевих нанотрубок. *Полімерний журнал*. 2013. Т.35, №3. С. 259–264.
9. Лисенков Е.А., Клепко В.В., Яковлев Ю.В. Вплив особливостей полімерної матриці на перколяційну поведінку наноккомпозитів поліетер – вуглецеві нанотрубки. *Наноструктурне матеріалознавство*. 2013. №3-4. С. 46–54.
10. Яковлев Ю.В., Клепко В.В., Лисенков Е.А. Особливості перколяційної поведінки в системі ПЕГ400/КНТ: вплив режимів змішування. *Полімерний журнал*. 2014. Т. 36, № 1. С. 53–56.
11. Лисенков Е.А., Клепко В.В., Яковлев Ю.В. Вплив температури на перколяційну поведінку систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2014. Т. 12, № 3. С. 495–508.
12. Лисенков Е.А., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. Вплив функціоналізації наповнювача на перколяційну поведінку систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 1. С. 31–38.
13. Lysenkov E.A., Klepko V.V., Golovanets V.M., Demchenko V.L. Electric field effect on the percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes. *Ukrainian Journal of Physics*. 2014. V. 59, №9. P. 906–914.
14. Лисенков Е.А., Клепко В.В., Голованець В.М. Кінетика неізотермічної кристалізації систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок. *Полімерний журнал*. 2014. Т. 36, №3. С. 269–275.
15. Лисенков Е.А., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. Вплив методу приготування на перколяційну поведінку систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 2. С. 223–231.
16. Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М., Клепко В.В. Вплив методу введення наповнювача на теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів та вуглецевих нанотрубок. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 4. С. 446–453.
17. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. Вплив шаруватих наноаповнювачів на перколяційні властивості систем на основі поліпропіленгліколю та карбонанотрубок. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2014. № 3. С. 111–117.
18. Lysenkov E.A., Stryutskiy O.V., Gomza Yu.P., Klepko V.V. The influence of carbon nanotubes on the sensitivity of humidity sensors based on organic-inorganic polymer materials. *Functional materials*. 2015. V. 22, №1. P. 40–46.

19. Лисенков Е.А., Клепко В.В., Яковлев Ю.В. Вплив розмірів наповнювача на перколяційну поведінку системи поліетиленгліколь/вуглецеві нанотрубки. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7, № 1. С. 01031-1–01031-6.
20. Лисенков Е.А., Клепко В.В., Бохван С.І., Яковлев Ю.В., Гомза Ю.П., Несін С.Д. Вивчення структурних особливостей багатошарових вуглецевих нанотрубок методом рентгеноструктурного аналізу. *Фізична інженерія поверхні*. 2015. Т. 13, № 1. С. 61–66.
21. Гаголкіна З.О., Лобко Є.В., Яковлев Ю.В., Лисенков Е.А., Клепко В.В. Електричні та механічні властивості систем на основі сітчастих поліуретанів, модифікованих багатошаровими вуглецевими нанотрубками. *Полімерний журнал*. 2015. Т. 37, № 2. С. 157–161.
22. Лисенков Е.А., Клепко В.В., Бохван С.І., Яковлев Ю.В., Міненко М.М., Рухайло М.В. Структурні особливості полімерних нанокомпозитів на основі поліпропіленгліколю та вуглецевих нанотрубок. *Полімерний журнал*. 2015. Т. 37, № 3. С. 287–292.
23. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Characteristic features of the thermophysical properties of a system based on polyethylene oxide and carbon nanotubes. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2015. V. 88, № 4. P. 1008–1014.
24. Булавін Л.А., Мельник І.А., Гончарук А.І., Клепко В.В., Лебовка М.І., Лисенков Е.А. Вплив молекулярної маси на властивості поліетиленгліколей допованих багатошаровими вуглецевими нанотрубками. *Доповіді НАН України*. 2015. №8. С. 72–78.
25. Клепко V.V., Lysenkov E.A. Features of percolation transition in systems on the basis of oligoglycols and carbon nanotubes. *Ukrainian Journal of Physics*. 2015. V. 60, № 9. P. 944–949.
26. Lysenkov E.A., Gagolkina Z.O., Lobko E.V., Yakovlev Yu.V., Nesin S.D., Klepko V.V. Structure-property relationships in polymer nanocomposites based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes. *Functional materials*. 2015. V. 22, №3. P. 342–349.
27. Lysenkov E., Melnyk I., Bulavin L., Klepko V., Lebovka N. Structure of Polyglycols Doped by Nanoparticles with Anisotropic Shape. *Physics of liquid matter: modern problems, Springer Proceedings in Physics 171*. 2015. Chapter 7. P. 165–198.
28. Лысенков Э.А., Клепко В.В. Моделирование электропроводимости систем на основе простых полиэфиров и углеродных нанотрубок. *Електронне моделювання*. 2016. Т. 38, № 1. С. 115–126.
29. Лисенков Е.А., Клепко В.В. Аналіз перколяційної поведінки електропровідності систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8, № 1. С. 01017-1–01017-7.
30. Lysenkov E.A., Klepko V.V., Yakovlev Yu.V. Specifics of percolation behavior in the polyether–carbon nanotube systems doped with LiClO₄. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. V. 52, № 2. P. 186–192.

31. Лисенков Е.А., Клепко В.В. Теоретичний аналіз електропровідності полімерних наноккомпозитів на основі олігогліколів та вуглецевих нанотрубок. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2016. Т.1, № 1. С. 17–26.
32. Лисенков Е.А., Лобко Є.В., Гаголкіна З.О., Баклан Д.А., Клепко В.В. Пр'єзорезистивна поведінка систем на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2016. Т. 13, № 2. С. 59–68.
33. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Pressure effects on the percolation behavior of systems based on polyethylene oxide and carbon nanotubes. *Ukrainian Journal of Physics*. 2016. V. 61, № 8. P. 747–752.
34. Лисенков Е.А., Клепко В.В. Особливості мікроструктури систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, № 2. С. 203–219.
35. Лисенков Е.А., Клепко В.В. Моделювання частотних залежностей електричних та діелектричних властивостей систем на основі поліетерів. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2016. Т. 1, № 3. С. 255–262.
36. Лисенков Е.А., Клепко В.В. Вплив органомодифікованого лапоніту на перколяційну поведінку систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2016. Т. 8, № 4. С. 04040-1–04040-6.
37. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Influence of the external pressure on conductivity of the systems based on polyethylene oxide and carbon nanotubes. *Functional materials*. 2016. V. 23, № 4. P. 1–6.
38. Лисенков Е.А., Клепко В.В. Особливості перколяційного переходу в наноккомпозитах на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. *Журнал фізичних досліджень*. 2016. Т. 20, № 3. С. 3702-1–3702-6.
39. Лысенков Э.А., Клепко В.В. Комбинированная модель для описания электропроводимости систем на основе простых полиэфиров и углеродных нанотрубок. *Електронне моделювання*. 2016. Т. 38, № 6. С. 107–117.
40. Lysenkov E.A., Naholkina Z.O., Lobko E.V., Tkalich M.H., Klepko V.V. Influence of carbon nanotubes on the mechanical properties of cross-linked polyurethanes. *Materials Science*. 2017. V. 53, № 1. P. 14–21.
41. Лисенков Е.А., Стрюцький О.В., Бохван С.І., Клепко В.В. Вплив кінцевих гідроксильних груп на перколяційну поведінку систем на основі олігоетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39. № 2. С. 75–82.
42. Lysenkov E.A., Klepko V.V., Lysenkova I.P. Influence of modification of carbon nanotubes on microstructure and percolation behavior of the systems based on polyethylene glycol. *Journal of Physical Studies*. 2017. V. 21, № 4. P. 4701-1–4701-6.
43. Lysenkov E.A., Klepko V.V., Lysenkova I.P. Features of Microstructure and Percolation Behavior of Polypropylene Glycol, Filled by Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9, № 5. P. 05021-1–05021-6.

44. Лисенков Е.А., Клепко В.В. Особливості перколяційної поведінки систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. *XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук «ВМС-2013»* (7-12 жовтня, 2013). Київ. 2013. С. 79–81 (очна участь).
45. Yakovlev Yu.V., Klepko V.V., Lysenkov E.A. Percolation phenomena in the polypropylene-glycol/CNT system. *VI International Conference «Modern problems of physical chemistry»* (9-12 September, 2013). Donetsk. 2013. P. 162 (очна участь).
46. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Percolation Behavior In Polyethylene Glycol-Carbon Nanotubes System. *The 2nd CEEP Workshop On Polymer Science* (24-25 October, 2014) Iasi, Romania. 2014. P. 163–165 (дистанційна участь).
47. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Percolation phenomena in the system based on liquid polypropylene glycol and carbon nanotubes. *6th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems* (24-27 May, 2014). Kyiv. 2014. P. 157 (очна участь).
48. Lysenkov E.A., Bohvan S.I., Klepko V.V. Structural features of polyethylene glycol-carbon nanotubes nanocomposites. *The 3rd CEEP Workshop On Polymer Science* (23-26 October, 2015). Iasi, Romania. 2015. P. 173–175 (дистанційна участь).
49. Lysenkov E.A., Klepko V.V., Lebovka M.I. Percolation phenomena in polyglycol-carbon nanotubes systems. *7th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems* (27-31 May, 2016). Kyiv. 2016. P. 97 (очна участь).
50. Лисенков Е.А., Клепко В.В., Лебовка М.І. Вплив органомодифікованого лапоніту на перколяційну поведінку систем поліетер–вуглецеві нанотрубки. *VIII відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук* (20-21 жовтня, 2016). Київ. 2016. С. 94–95 (очна участь).
51. Патент на корисну модель №91248, (UA) Україна, C08J 3/00, C08K 3/00, G01N 27/00. Спосіб отримання нанокомпозитів на основі поліетеру та вуглецевих нанотрубок. Лисенков Е.А., Клепко В.В., Демченко В.Л., Рябов С.В. опубл. 25.06.2014, бюл. № 12.

АНОТАЦІЯ

Лисенков Е. А. Перколяційні явища у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2018.

Дисертація присвячена дослідженню перколяційних явищ у системах на основі аліфатичних олігоетердіолів та вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Головна увага приділяється дослідженню процесів формування перколяційних кластерів та аномальної поведінки електричних, теплофізичних та механічних властивостей нанопоповнених олігоетерних систем безпосередньо поблизу

порогу перколяції. Використовуючи підходи теорії критичних явищ для опису електропровідності систем олігоетердіол-ВНТ, встановлено, що критичні індекси електропровідності набувають значень, які відповідають теоретичним, лише у дуже вузькому інтервалі концентрацій поблизу порогу перколяції. Розроблено підхід для опису перколяційної поведінки електропровідності, які дозволяють розділити внески полімерної матриці, поверхневого шару та прямих контактів між ВНТ у загальну електропровідність системи. Показано, що додавання різного роду модифікаторів та дія зовнішніх фізичних полів приводить до значного зниження порогу перколяції у системах олігоетердіол-ВНТ. На прикладі олігоетердіолів та сітчастих поліетеруретанів показано, що закономірності впливу наповнювача на властивості модельних систем простежуються і для олігоетервмісних матеріалів. Детальне вивчення перколяційної поведінки олігомерних композитів, наповнених ВНТ, які, присуті, є модельними для такого типу систем, дозволило прогнозовано синтезувати на їх основі сітчасті поліетеруретани із поліпшеними функціональними характеристиками.

Ключові слова: перколяційна поведінка, олігоетердіол, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, критичні явища, фрактальна агрегація, скейлінг.

АННОТАЦІЯ

Лысенков Э. А. Перколяционные явления в системах на основе алифатических олигоэфирдиолов и углеродных нанотрубок. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.19 – физика полимеров. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертация посвящена исследованию перколяционных явлений в системах на основе алифатических олигоэфирдиолов и углеродных нанотрубок (УНТ). Главное внимание уделяется исследованию процессов формирования перколяционных кластеров и аномального поведения электрических, теплофизических и механических свойств наноуполненных олигоэфирных систем непосредственно вблизи порога перколяции. Используя подходы теории критических явлений для описания электропроводности систем олигоэфирдиол-УНТ, установлено, что критические индексы электропроводности принимают значения, которые соответствуют теоретическим, только в очень узком интервале концентраций вблизи порога перколяции. Разработан подход для описания перколяционного поведения электропроводности, которые позволяют разделить вклады полимерной матрицы, граничного слоя и прямых контактов между УНТ в общую электропроводность системы. Показано, что добавление различного рода модификаторов и действие внешних физических полей приводит к значительному снижению порога перколяции в системах олигоэфирдиол-УНТ. На примере олигоэфирдиолов и сетчатых полиэфируретанов показано, что

закономерности влияния наполнителя на свойства модельных систем наблюдаются и для олигоэфирсодержащих материалов. Детальное изучение перколяционного поведения олигомерных композитов, наполненных УНТ, которые, по сути, является модельными для такого типа систем, позволило прогнозируемо синтезировать на их основе сетчатые полиэфируретаны с улучшенными функциональными характеристиками.

Ключевые слова: перколяционное поведение, простой олигоэфирдиол, углеродные нанотрубки, электропроводность, критические явления, фрактальная агрегация, скейлинг.

SUMMARY

Lysenkov E. A. Percolation phenomena in systems based on aliphatic oligoetherdiols and carbon nanotubes. – Manuscript.

Thesis for the Doctor's of Physical and Mathematical Sciences Degree by speciality 01.04.19 – physics of polymers. – Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the study of percolation phenomena in systems based on aliphatic oligoetherdiols and carbon nanotubes (CNT). The main attention is paid to the study of processes of formation of percolation clusters and anomalous behavior of the properties of nano-filled systems based on oligoetherdiols near the percolation threshold.

The features of percolation behavior of electrical conductivity for systems based on oligoetherdiols with different morphology and phase state are investigated in the thesis. It is shown that the determining factor is the phase state of the polymer matrix (amorphous or crystalline), which affects the distribution of CNT and determines the conditions for the formation of clusters of different structures. Using the approaches of the theory of critical phenomena to describe the electrical conductivity of oligoetherdiol-CNT systems, it is established that the critical electrical conductivity indices assume values that correspond to the theoretical ones only in a very narrow range of concentrations near the percolation threshold. A scaling function for electrical conductivity was first obtained for the neglecting of the influence of microstructural factors on the behavior of nano-filled polymer systems near the percolation threshold. The scaling function allowed to show the independence of percolation processes and the structure of percolation clusters on the type of matrix, the conditions of preparation and the influence of external factors, and the oligoetherdiol-CNT system can be attributed to one class of universality.

The model approach were developed for describing the percolation behavior of electric conductivity, which allow to divide the contributions of the polymer matrix, the boundary layer, and direct contacts between CNT in the total electrical conductivity of the oligoetherdiol-CNT system.

Complex investigations of the influence of different factors on the electrical conductivity of systems based on oligoetherdiols and CNT near the percolation threshold have been carried out. It was found that the value of the percolation threshold is inversely proportional to the value of the applied pressure and with an

increase in pressure to 150 MPa decreases from 0.0016 to 0,0007. It was established that with the introduction of organomodified laponite into the oligoetherdiol-CNT system, the value of the percolation threshold is shifted to the region of lower concentrations from 0.0025 to 0.0011. This effect is associated with a change in the distribution of CNT in the volume of the oligomeric matrix. The electric field greatly affects the structure and percolation behavior of nano-filled polymer systems. It has been shown that the electric field influences the behavior of nanostructures dispersed in a polymeric matrix that is in a liquid state. It was found that when forming nano-filled systems in a constant electric field the percolation threshold is reduced fourfold. This fact allows us to use this method of orientation of CNT in the production of conductive polymer nanocomposites with a reduced percolation threshold.

To study the peculiarities of the manifestation of percolation phenomena on another properties of oligoetherdiol-CNT systems, their thermal conductivity, the speed of sound, the Young modulus, the damping coefficient, and dielectric permeability is investigated. It is shown that for systems based on oligoeterdiols and CNT, a certain change in the majority of properties (thermal conductivity, speed of sound, Young's modulus, damping coefficient, dielectric permittivity) is rapidly changing due to the formation of an "infinite" cluster from nanotubes.

For example oligoetherdiols and crosslinked polyetheruretan (CPEU) was shown, that regularities of the filler's influence on the properties of model systems demonstrate on the compound materials. A detailed study of the percolation behavior of oligomer composites filled with nanostructures, which are, in fact, model for such a type of systems, predicted to synthesize on their basis crosslinked polyetherurethanes with improved functional characteristics. It was established that the electro-, thermal conductivity, tensile strength, speed of sound and damping coefficient for both CPEU-CNT and oligoetherdiol-CNT systems, exhibit anomalous behavior near the percolation threshold.

The influence of different factors on the percolation behavior of CPEU-CNT systems was studied in the thesis. It is shown that a constant electric field significantly influences percolation behavior of CPEU-CNT systems. The value of the percolation threshold for systems formed in the electric field is 0.0006, whereas for systems formed without a field it is 0.003. This effect is due to the orientation of the CNT and their clusters in the electric field. It was established that with the introduction of laponite into the CPEU-CNT system, the value of the percolation threshold decreases more than threefold from 0.003 to 0.001. Such an effect is associated with a change in the distribution of the nanotubes in the volume of the polymer matrix.

It is shown that CPEU-CNT systems, as compared with the functional characteristics of other materials described in the literature, are promising and can be used as polyfunctional, namely, electro-, thermal and dampening (vibro-insulating) coatings, and sensors of temperature, pressure and humidity.

Keywords: percolation behavior, oligoetherdiol, carbon nanotubes, electrical conductivity, critical phenomena, fractal aggregation, scaling.