
УДК 539.2:537.31

Э.А. Лысенков, канд физ.-мат. наук

Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского
(Украина, 54030, Николаев, ул. Никольская, 24,
тел. (0512) 37 88 12, e-mail: ealysenkov@ukr.net),

В.В. Клепко, д-р физ.-мат. наук

Ин-т химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
(Украина, 02160, Киев, Харьковское шоссе, 48,
тел. (044) 559 37 11, e-mail: klepko_vv@ukr.net)

Моделирование электропроводимости систем на основе простых полиэфиров и углеродных нанотрубок

Проанализированы основные теоретические модели электропроводимости полимерных нанокомпозитов и их соответствие экспериментальным результатам для систем простой полиэфир — углеродные нанотрубки (УНТ). Показано, что теоретические модели Скарисбрика, МакКаллуфа и Кеиса хорошо описывают эксперимент лишь в области концентраций, превышающих порог перколяции, а сигмоидальная модель, учитывающая существование порога перколяции, достаточно хорошо описывает экспериментальные данные электропроводимости систем простой полиэфир — УНТ в широком интервале концентраций.

Проаналізовано основні теоретичні моделі електропровідності полімерних нанокомпозитів та їх відповідність експериментальним результатам для систем поліетер — вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Показано, що теоретичні моделі Скарісбріка, МакКаллуфа та Кеїса добре описують експеримент лише в області концентрацій, які перевищують поріг перколяції, а сігмоїdalна модель, яка враховує існування порогу перколяції, досить добре описує експериментальні дані електропровідності систем поліетер — ВНТ у широкому інтервалі концентрацій.

Ключевые слова: перколяционное поведение, полимерные нанокомпозиты, электропроводимость, углеродные нанотрубки.

В настоящее время важным направлением физического материаловедения является создание и исследование полимерных материалов с улучшенными функциональными характеристиками. Основные характеристики полимерных материалов — электрические свойства: диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, прочность на пробой и электропроводимость. Большинство полимеров являются изоляторами и имеют высокое электрическое сопротивление. Основной метод изменения

электрических свойств полимеров — введение в их состав электропроводных наполнителей, в частности нанонаполнителей.

В результате введения электропроводного наноразмерного наполнителя в состав полимерной матрицы создают полимерные нанокомпозиты, которые приобретают свойства полупроводников или проводников. В качестве электропроводных наполнителей обычно используют наночастицы металлов и углеродные нанонаполнители такие как графен, фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ) [1]. Электропроводные нанокомпозиты на основе полимеров и УНТ могут быть использованы в качестве газовых сенсоров, биодатчиков, антистатических и эластичных антакоррозийных электропроводящих покрытий и др. [2, 3].

Большое число научных публикаций посвящено исследованию свойств нанокомпозитов с переколяционным поведением. Переколяционным поведением называют широкий класс явлений в двухфазных системах с контрастными физическими свойствами компонент: например, протекание жидкостей через пористые среды, прохождение электрического тока в композитах проводник-диэлектрик, распространение фронта возбуждения в сильно неоднородных активных средах (эпидемий, лесных пожаров), передачу информации через случайные каналы связи и др. В противоположность обычным фазовым превращениям, где смена фаз происходит при некоторой критической температуре, переколяционный переход является геометрическим фазовым превращением. Основной характеристикой переколяционного перехода в электропроводящих полимерных нанокомпозитах есть порог переколяции (p_c), критическая концентрация наполнителя, ниже которой композит ведет себя как диэлектрик, а выше — приобретает свойства проводника.

Образование переколяционного «бесконечного» кластера из УНТ приводит к резкому изменению функциональных свойств нанокомпозитов. Порог электрической переколяции полимерных нанокомпозитов, наполненных УНТ, вследствие их высокой электропроводимости и величины отношения длины к диаметру (спектрального отношения) обычно намного ниже, чем при наполнении другими углеродными наполнителями (сажа, графит). Однако УНТ способны к образованию агломератов под воздействием ван-дер-ваальсовских сил притяжения, что ограничивает их использование и приводит к большим порогам переколяции [4]. Известно, что распределение УНТ в полимерной матрице и их спектральное отношение существенно влияют на значение порога электрической переколяции. При этом такие факторы, как полярность и кристалличность полимерной матрицы, межфазное взаимодействие между УНТ и полимером, вязкость

полимера во время приготовления нанокомпозита также оказывают на него существенное влияние [5].

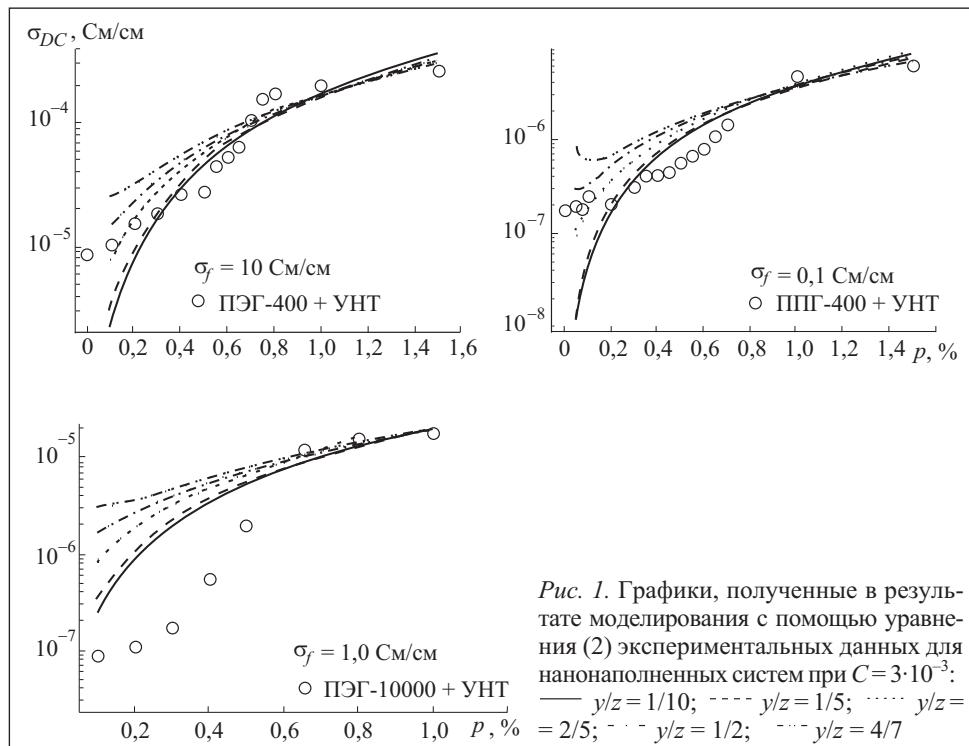
Кроме того, для производства электропроводных нанокомпозитных материалов важным является прогнозирование их электрических свойств. Существует большое число моделей, с помощью которых можно описать электрическое поведение полимерных нанокомпозитов, однако не существует единой универсальной модели электропроводимости, и для каждой отдельной нанонаполненной полимерной системы надо подбирать наиболее точную модель. Поэтому представляется целесообразным проанализировать основные теоретические модели электропроводимости полимерных нанокомпозитов и рассмотреть возможность их применения для описания экспериментальных данных на примере модельных систем с использованием простых полиэфиров и УНТ. Для установления соответствия теоретических моделей и экспериментальных данных использованы экспериментальные результаты, полученные для систем на основе полиэтиленгликоля-400 (ПЭГ-400-УНТ) [6], полипропиленгликоля-400 (ППГ-400-УНТ) [7] и полиэтиленгликоля-10000 (ПЭГ-10000-УНТ) [8].

Модель Скарисбика и ее анализ. Модель Скарисбика основана на предположении вероятности образования электропроводной сетки, имеющей омическую природу, в результате межмолекулярного контакта проводящего наполнителя в полимерной матрице [9]. Данная модель используется для описания двухфазной системы, в которой одна фаза — полимерная матрица, другая — электропроводный наполнитель. В модели предусмотрено равномерное распределение частиц электропроводного наполнителя по полимерной матрице. Согласно этой теоретической модели вероятность возникновения электропроводимости σ_{DC} / σ_f в проводящей сетке является комплексной функцией объемной доли электропроводного наполнителя p_f . Уравнение, описывающее эту модель, имеет вид

$$\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_f} = C^2 p_f [p_f (\exp(p_f^{-2/3}))], \quad (1)$$

где C_2 — геометрический фактор электропроводных цепей и их окружения, $C_2 = 1 \div 3 \cdot 10^{-3}$; σ_{DC} — электропроводимость полимерного нанокомпозита; σ_f — электропроводимость наполнителя.

В работе [10] проанализированы границы применения данной модели. Теоретический расчет электропроводимости выполнен для двух граничных значений C^2 . При этом результаты расчета имели значительные отклонения от экспериментальных данных. Поэтому было принято допущение, что для полного соответствия между результатами теоретических рас-



четов и экспериментальными данными в модели должны быть два переменных параметра: C^2 и показатель степени p_f , который может принимать любые значения вида $-y/z$ при условии, что $y < z$. С учетом предложенных поправок основное уравнение модифицированной модели Скарисбира можно записать в виде

$$\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_f} = C^2 p_f [p_f (\exp(p_f^{-y/z}))]. \quad (2)$$

На рис. 1. представлены результаты моделирования с помощью (2) экспериментальных данных по электропроводимости систем простой полимер — УНТ с помощью модифицированной модели Скарисбира. Как видим, при значениях $y/z > 1/2$, форма графиков не соответствует классическому изменению электропроводимости в зависимости от содержания наполнителя для систем полимер — наполнитель. Согласно данным работы [10] модель хорошо коррелирует с результатами эксперимента. Однако, из рис. 1 видно, что модифицированная модель Скарисбира плохо соответствует экспериментальным данным. Это объясняется существенным ограничением данной модели, которая не учитывает существования порога пер-

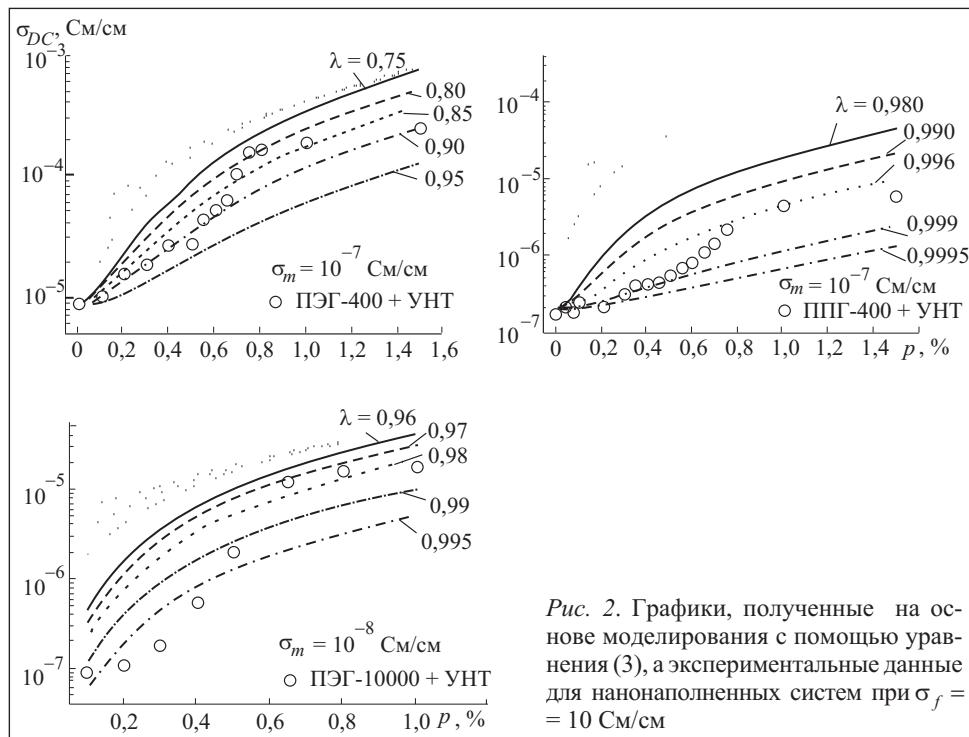


Рис. 2. Графики, полученные на основе моделирования с помощью уравнения (3), а экспериментальные данные для нанонаполненных систем при $\sigma_f = 10 \text{ См/см}$

коляции. Следовательно, с помощью данной модели можно описать электропроводимость нанонаполненных систем только после порога переколяции. Неясен также физический смысл показателя степени y/z .

Модель МакКаллуфа и ее анализ. Модель МакКаллуфа была получена для описания транспортных свойств гомогенных материалов. Ее можно также использовать для прогнозирования электропроводимости бинарных полимерных композитных систем [11]. Основное уравнение, описывающее эту модель, имеет вид

$$\sigma_{DC} = \sigma_m p_m + \sigma_f p_f - \left[\frac{\lambda p_m p_f (\sigma_f - \sigma_m)^2}{N_f \sigma_f + N_m \sigma_m} \right]. \quad (3)$$

Здесь σ_{DC} — электропроводимость полимерного композита; σ_m и σ_f — электропроводимость полимерной матрицы и частиц наполнителя; p_f и p_m — объемная доля наполнителя и полимерной матрицы; $N_f = (1-\lambda)p_f + p_m\lambda$, $N_m = (1-\lambda)p_m + p_f\lambda$, где λ — структурный фактор, указывающий на протяженность образующейся электропроводной цепи и сетки в полимерной матрице, $\lambda = 0 \div 1$.

Теоретическая величина электропроводимости в значительной мере зависит от значения λ , которое, в свою очередь, зависит от формы, размера, коэффициента сжатия и концентрации частиц наполнителя. Определение точного значения λ — очень сложный процесс, поэтому в данной модели значение λ подбирается индивидуально для каждой исследуемой системы.

Результаты применения модели МакКаллуфа с использованием уравнения (3) приведены на рис. 2, из которого видно, что при условии $\lambda = 0$ общую электропроводимость следует рассчитывать в соответствии с аддитивным правилом смешивания. Это правило применимо к тем системам, где разница в электропроводимости между матрицей и наполнителем незначительна. Для систем простой полимер — УНТ высокая электропроводимость нанотрубок по сравнению с электропроводимостью полимерной матрицы приводит к большой разнице между теоретическими расчетами и результатами экспериментов, особенно при низких концентрациях наполнителя.

Фактически электропроводимость ненаполненной полимерной матрицы очень мала по сравнению с электропроводимостью УНТ. При условии $\lambda = 1$ наибольший вклад в электропроводимость системы вносит проводимость полимерной матрицы, в результате чего теоретически рассчитанная по уравнению (3) общая электропроводимость системы смещается в область менее проводящей матрицы. Полученные значения λ близки к единице, что свидетельствует о значительном вкладе электропроводимости полимерной матрицы в общую электропроводимость системы. Однако в модели МакКаллуфа неучтен порог перколяции, что является основным ее недостатком.

Модель Кеиса и ее анализ. В работе [12] предложена аддитивная модель, в которой учтено влияние перколяции, структуры и поверхностной энергии на электропроводимость наполненной системы. При условии $p < p_c$, $\sigma_{DC} = \sigma_m$, а при $\bar{p} > \bar{p}_c$ выражение для аддитивной модели имеет вид [12]

$$\log(\sigma_{DC}) = \log(\sigma_m) + D \log(\sigma_F)(p - p_c)^k + f_{ct} + f_{\pi_3}. \quad (4)$$

Здесь D — произвольная константа; σ_F — электропроводимость системы при максимально возможном содержании наполнителя F ; f_{ct} — структурный вклад, $f_{ct} = h(a) \cos \theta$, где θ — угол ориентации наполнителя; $h(a)$ — функция аспектного отношения частиц наполнителя [12]; f_{π_3} — вклад, связанный с поверхностной энергией, $f_{\pi_3} = -C\gamma_{mf}$; k — показатель

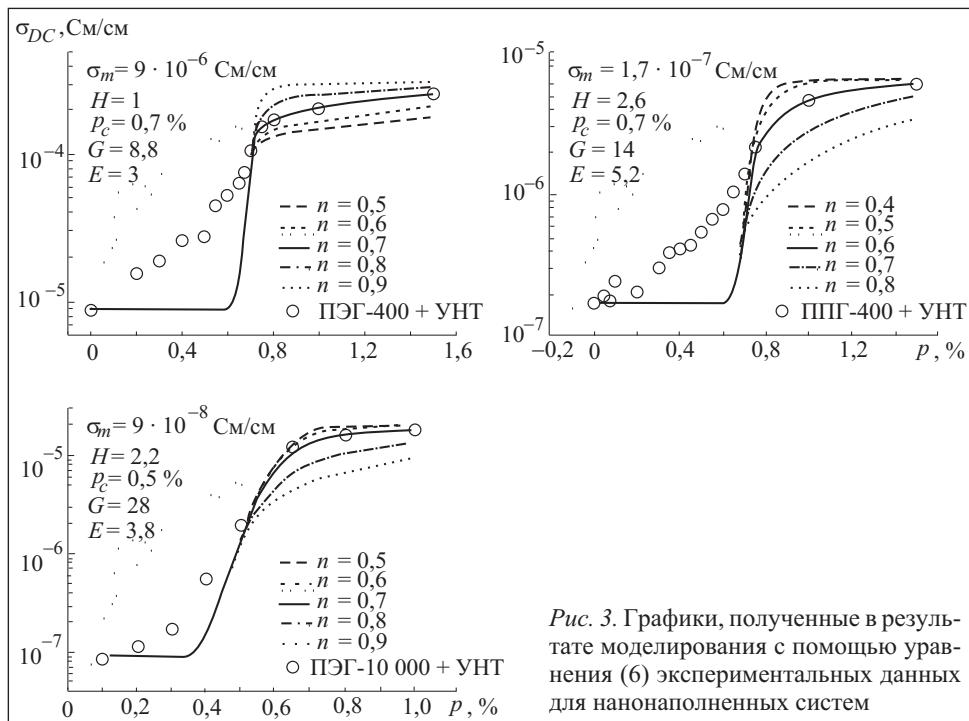


Рис. 3. Графики, полученные в результате моделирования с помощью уравнения (6) экспериментальных данных для нанонаполненных систем

степени, зависящий от объемной доли наполнителя, порога перколяции и межфазного натяжения на границе полимер-наполнитель,

$$k = \frac{Kp_c}{(p - p_c)^n}, \quad (5)$$

где K и n — произвольные константы; p — объемная доля наполнителя; p_c — порог перколяции.

Для модификации аддитивной модели, предложенной в [12], авторы работы [13] сделали следующие предположения. Поскольку аспектное отношение и угол ориентации являются постоянными величинами для данного наполнителя, то и произведение $h(a) \cos\theta$ — постоянная величина. Вклад, связанный с поверхностной энергией, прямо пропорционален межфазному натяжению, которое для данной комбинации полимера и наполнителя является также постоянной величиной. Поэтому вклады структуры и поверхностной энергии могут быть объединены в одном произвольном параметре E .

Согласно допущению, принятому в работе [13], зависимости (4) и (5) могут быть упрощены до двух произвольных констант, обозначенных G и

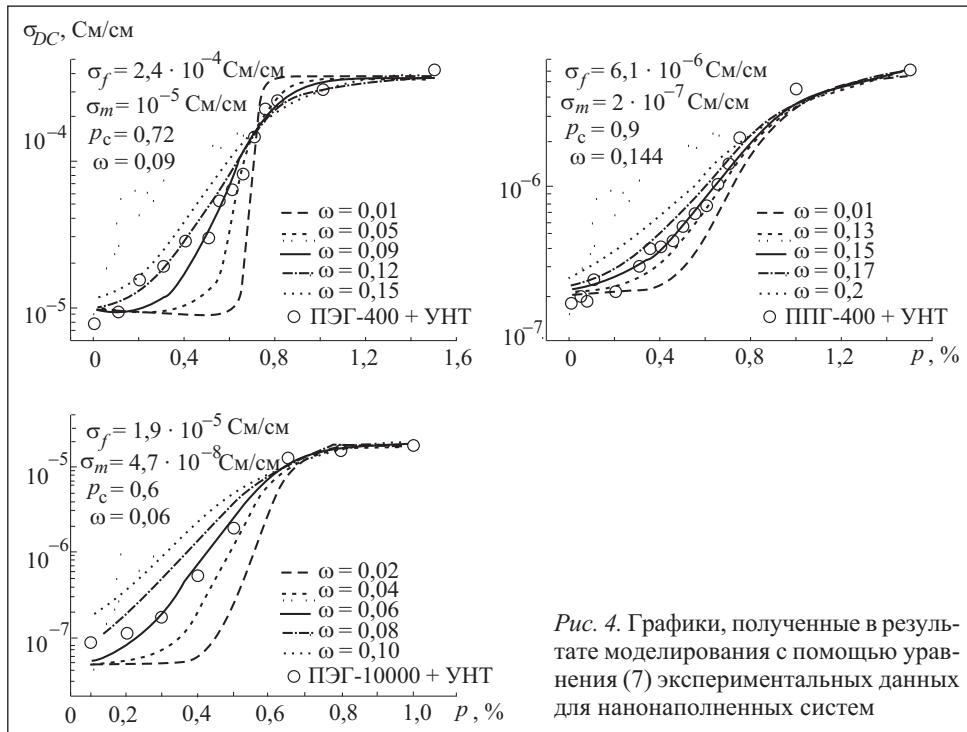


Рис. 4. Графики, полученные в результате моделирования с помощью уравнения (7) экспериментальных данных для нанонаполненных систем

Н. Тогда уравнения (4) и (5) для упрощенной аддитивной модели можно записать в виде [13]

$$\log(\sigma_{DC}) = \log(\sigma_m) + G(p - p_c)^{G/(p - p_c)} + E. \quad (6)$$

Преимуществом модели Кеиса, как и большинства термодинамических моделей, является учет большого числа факторов, влияющих на положение и форму переколяционной кривой. К таким факторам относится структурный вклад, учитывающий аспектное отношение и угол ориентации, а также вклад поверхностной энергии, учитывающий межфазное натяжение на границе полимер-наполнитель. Однако, выполнив моделирование экспериментальных данных по электропроводности для систем простой полиэфир — УНТ (рис. 3), видим, что модель Кеиса может корректно описать эксперимент лишь в области концентраций больше порога переколяции. Еще одним существенным недостатком данной модели является большое число параметров, которые для различных моделей определяются по-разному. Кроме того, в данной модели некоторые произвольные константы не имеют физического смысла и потому могут принимать любое значение, существенно изменения форму теоретической кривой.

Сигмоидальная модель и ее анализ. Сигмоидальная функция является математической логистической функцией, которая имеет форму латинской буквы S и в общем определяется так [14]:

$$S(t) = \frac{a}{1 + \exp(-bt + c)}. \quad (7)$$

Данную функцию можно использовать для описания электропроводимости наполненных полимерных композитов [15, 16]:

$$\sigma_{DC} = \sigma_m + \frac{\sigma_f - \sigma_m}{1 + \exp[-(p - p_c)/\omega]}, \quad (8)$$

где ω — ширина области переколяции.

Сигмоидальная модель наиболее корректно описывает экспериментальные результаты по электропроводимости систем простой полиэфир — УНТ (рис. 4). Форма сигмоидальной кривой существенно зависит от ее параметров [15]. Постепенное изменение порога переколяции приводит к изменению электропроводимости при низких концентрациях наполнителя. На максимальную электропроводимость системы существенно влияют объемная доля и электропроводимость наполнителя. С увеличением проводимости наполнителя возрастает и проводимость системы. На рис. 4. показано влияние ширины области переколяции на форму и положение теоретической кривой. При увеличении значения ω уменьшается наклон сигмоидальной кривой. Однако на максимальное значение электропроводимости системы значение ω не влияет.

Недостатком сигмоидальной модели является ее симметричность относительно середины переколяционного перехода. Переколяционные кривые для реальных систем асимметричны.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что наилучшее соответствие экспериментальным данным показала сигмоидальная модель. В ней учтено не только существование порога переколяции, но и его ширина, которая влияет на форму и положение сигмоидальной кривой. Следовательно, с помощью сигмоидальной модели можно прогнозировать электропроводимость и описывать экспериментальные результаты для систем полимер — УНТ в широком интервале концентраций частиц наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mittal G., Dhand V., Rhee K.Y. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites // J. of Indust. and Engin. Chem. — 2015. — Vol. 21. — P. 11—25.
2. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotubes polymer composites // Compos. Sci. Technol. — 2009. — Vol. 69. — P. 1486—1498.
3. McNally T., Pötschke P. Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications. — Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. — 820 p.
4. Zhang J., Mine M., Zhu D., Matsuo M. Electrical and dielectric behaviours and their composites with low percolation threshold // Carbon. — 2009. — Vol. 47, No 5. — P. 1311—1320.
5. Bao H.-D., Sun Y., Xiong Z.-Y. et al. Effects of the dispersion state and aspect ratio of carbon nanotubes on their electrical percolation threshold in a polymer // J. Appl. Polym. Sci. — 2013. — Vol. 128, No 1. — P. 735—740.
6. Лысенков Е.А., Клепко В.В. Особливості переносу зарядів у системі поліетиленгліколь / вуглецеві нанотрубки // Журнал нано- та електронної фізики. — 2013. — № 5, № 3. — С. 03052-1—03052-6.
7. Lysenkov E.A., Yakovlev Y.V., Klepko V.V. Percolative properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes // Ukr. Phys. J. — 2013. — Vol. 58, No 4. — P. 378—384.
8. Лысенков Е.А., Клепко В.В., Яковлев Ю.В. Вплив особливостей полімерної матриці на перколяційну поведінку нанокомпозитів поліетер — вуглецеві нанотрубки // Наноструктурне матеріалознавство. — 2013. — № 3—4. — С. 46—54.
9. Scarisbrick R.M. Electrically conducting mixtures // J. Phys. D. Appl. Phys. — 1973. — Vol. 6. — P. 2098—2110.
10. Ram R., Rahaman M., Khastgir D. Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/ multi-walled carbon nanotube (MWCNT) semi-transparent composites: Modelling of DC conductivity // Composites: Part A. — 2015. — Vol. 69. — P. 30—39.
11. McCullough R.L. Generalized combining rules for predicting transport properties of composite materials // Compos. Sci. Technol. — 1985. — Vol. 22. — P. 3—21.
12. Clingerman M.L., Weber E.H., King J.A., Schulz K.H. Development of an additive equation for predicting the electrical conductivity of carbon-filled composites // J. Appl. Polym. Sci. — 2003. — Vol. 88. — P. 2280—2299.
13. Keith J.M., King J.A., Barton R.L. Electrical Conductivity Modeling of Carbon-Filled Liquid-Crystalline Polymer Composites // J. Appl. Polym. Sci. — 2006. — Vol. 102. — P. 3293—3300.
14. Tjorve E. Shapes and functions of species-area curves: a review of possible models // J. of Biogeography. — 2003. — Vol. 30, No 6. — P. 827—835.
15. Vargas-Bernal R., Herrera-Perez G., Calixto-Olalde M.E., Tecpoyotl-Torres M. Analysis of DC electrical conductivity models of carbon nanotube-polymer composites with potential application to nanometric electronic devices // J. of Electric. and Comput. Engin. — 2013. — Vol. 2013. — P. 1—14.
16. Taherian R. Development of an equation to model electrical conductivity of polymer-based carbon nanocomposites // ECS J. of Solid State Sci. and Technol. — 2014. — Vol. 3, No 6. — P. M26—M38.

E.A. Lysenkov, V.V. Klepko

MODELLING OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE SYSTEMS
BASED ON POLYETHERS AND CARBON NANOTUBES

The basic theoretical models of electrical conductivity of polymeric nanocomposites and their accordance to experimental results are analyzed for the polyether-carbon nanotubes (CNT) systems using the methods of mathematical simulation. It is shown that the theoretical Scarisbrick, McCullough and Keith models well describe an experiment only in the area of concentrations larger than the percolation threshold. It is discovered that a sigmoidal model, which takes into account the existence of percolation threshold, well describes experimental data of electrical conductivity of the polyether-CNT systems in the wide range of concentrations.

Ключевые слова: percolation behavior, polymer nanocomposites, electrical conductivity, carbon nanotubes.

REFERENCES

1. Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K.Y., Park, S.-J. and Lee, W.R. (2015), “A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites”, *J. of Industrial and Engin. Chem.*, Vol. 21, pp. 11-25.
2. Bauhofer, W. and Kovacs, J.Z. (2009), “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotubes polymer composites”, *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 69, pp. 1486-1498.
3. McNally, T. and Pötschke, P. (2011), *Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK.
4. Zhang, J., Mine, M., Zhu, D. and Matsuo, M. (2009), “Electrical and dielectric behaviours and their composites with low percolation threshold”, *Carbon*, Vol. 47, no. 5, pp. 1311-1320.
5. Bao, H.-D., Sun, Y., Xiong, Z.-Y., Guo, Z.-X. and Yu, J. (2013), “Effects of the dispersion state and aspect ratio of carbon nanotubes on their electrical percolation threshold in a polymer”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 128, no. 1, pp. 735-740.
6. Lysenkov, E.A. and Klepko, V.V. (2013), “Features of charge transfer in the polyethylene glycol / carbon nanotubes system”, *Zhurnal nano- ta elektronnoyi fizyky*, Vol. 5, no. 3, pp. 03052-1–03052-6.
7. Lysenkov, E.A., Yakovlev, Y.V. and Klepko, V.V. (2013), “Percolative properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes”, *Ukr. J. Phys.*, Vol. 58, no. 4, pp. 378-384.
8. Lysenkov, E.A., Klepko, V.V. and Yakovlev, Y.V. (2013), “Influence of the features of polymer matrix on percolation behaviour of the polyether-carbon nanotubes nanocomposites”, *Nanostrukturne materialoznavstvo*, no. 3-4, pp. 46-54.
9. Scarisbrick, R.M. (1973), “Electrically conducting mixtures”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, Vol. 6, pp. 2098-2110.
10. Ram, R., Rahaman, M. and Khastgir, D. (2015), “Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) semi-transparent composites: Modelling of DC conductivity”, *Composites: Part A.*, Vol. 69, pp. 30-39.
11. McCullough, R.L. (1985), “Generalized combining rules for predicting transport properties of composite materials”, *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 22, pp. 3-21.
12. Clingerman, M.L., Weber, E.H., King, J.A. and Schulz, K.H. (2003), “Development of an additive equation for predicting the electrical conductivity of carbon-filled composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 88, pp. 2280-2299.

13. Keith, J.M., King, J.A. and Barton, R.L. (2006), “Electrical conductivity modeling of carbon-filled liquid-crystalline polymer composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 102, pp. 3293-3300.
14. Tjorve, E. (2003), “Shapes and functions of species-area curves: a review of possible models”, *J. of Biogeography*, Vol. 30, no. 6, pp. 827-835.
15. Vargas-Bernal, R., Herrera-Perez, G., Calixto-Olalde, M.E. and Tecpoyotl-Torres, M. (2013), “Analysis of DC electrical conductivity models of carbon nanotube-polymer composites with potential application to nanometric electronic devices”, *J. of Electrical and Comput. Engin.*, Vol. 2013, pp. 1-14.
16. Taherian, R. (2014), “Development of an equation to model electrical conductivity of polymer-based carbon nanocomposites”, *ECS J. of Solid State Sci. and Technol.*, Vol. 3, no. 6, pp. M26-M38.

Поступила 16.11.15,
после доработки 08.12.15

ЛЫСЕНКОВ Эдуард Анатольевич, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики Николаевского национального университета им. В.А. Сухомлинского, который окончил в 2008 г. Область научных исследований — структура, электрические и теплофизические свойства полимерных нанокомпозитов, процессы перколяции в нанонаполненных полимерных системах.

КЛЕПКО Валерий Владимирович, д-р физ.-мат. наук, профессор, зам. директора по научной работе, зав. отделом физики полимеров Ин-та химии высокомолекулярных соединений НАН Украины. В 1985 г. окончил Киевский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко. Область научных исследований — процессы перколяции в полимерных гелях и нанонаполненных полимерных системах, критические явления в полимерных растворах, фрактальные структуры в физике полимеров.