

Є. П. Мамуня, В. В. Левченко, G. Voiteux,
академік НАН України Є. В. Лебедев

Перколяційні ефекти провідності в полімерних нанокompозитах з бінарним наповнювачем

Досліджуються електрофізичні властивості полімерних систем на основі поліпропілену (ПП) і бінарного наповнювача — вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та наночастинок нікелю (Ni). Композити з нанотрубками (ПП/ВНТ) були провідними зі значенням порога перколяції $\varphi_c = 0,7\%$ (об.), тоді як композити з нанонікелем (ПП/Ni) не мали провідності. Додавання нанонікелю в композити ПП/ВНТ знижує поріг перколяції до $\varphi_c = 0,2\%$ (об.) і значно збільшує провідність. Ці зміни пояснюються виникненням бріджинг-ефекту, коли кластери нанотрубок з'єднуються кластерами нанометалу, що підтверджується даними електронної мікроскопії.

Останнім часом великий інтерес викликає створення полімерних нанокompозитів на основі термопластичних та термореактивних полімерів, які вміщують нанорозмірні металеві наповнювачі [1]. Це обумовлено тим, що такі системи можуть проявляти фізико-механічні характеристики, притаманні полімерному компоненту, і, в той же час, мати особливі електрофізичні характеристики завдяки присутності наночастинок металу, зокрема, електропровідність. Однак отримання електропровідних композицій в цьому випадку потребує високого вмісту металевих частинок, які можуть утворити провідний кластер [2], що негативно впливає на механічні і реологічні властивості композита. З іншого боку, якщо як електропровідний наповнювач використовувати вуглецеві нанотрубки (ВНТ), можна отримати провідні властивості при їх надзвичайно малому вмісті в композиті. Так, мінімальна величина перколяційного порогу φ_c при спеціальних умовах формування композитів може досягати 0,002–0,005% (об.) [3, 4], хоча звичайно в термопластичних матрицях при змішуванні в розплаві $\varphi_c = 1,0\text{--}1,5\%$ (об.) [5]. Структура провідної фази, яка утворена вуглецевими нанотрубками, характеризується розгалуженою провідною сіткою, що і забезпечує низьке значення перколяційного порога [6].

З іншого боку, мала кількість провідного нанонаповнювача веде до низької величини питомої провідності композиції. Тому перспективним шляхом отримання композицій з низьким порогом перколяції і високою електропровідністю є комбінування вуглецевих нанотрубок і металевого нанонаповнювача. Одним з способів сполучення нанометалу і нанотрубок є формування ВНТ, декорованих наночастинами металу. Такі гібридні металвуглецеві наповнювачі проявляють нові електричні властивості, не притаманні чистим вуглецевим нанотрубкам [7–9]. Якщо ж вводити в полімер нанотрубки і нанометалевий наповнювач окремо, то при вмісті нанотрубок нижче порога перколяції додавання нанометалу може приводити до виникнення провідності, коли наночастинки металу з'єднують нанотрубки у провідну сітку. В такий спосіб за допомогою бінарного наповнювача можна отримати досить високу провідність композиції при низькій величині порога перколяції.

Композиції готували з поліпропілену (ПП) виробництва Hostalen, багатостінних вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і наночастинок нікелю, які були отримані шляхом розкладання порошку форміату нікелю $\text{Ni}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, методом змішування наповнювача з розпла-

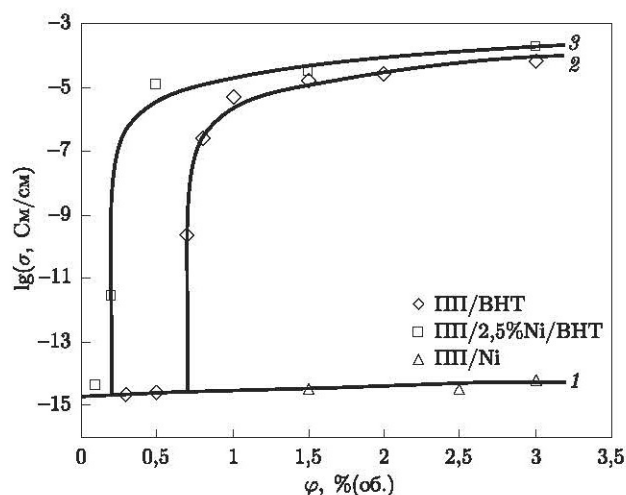


Рис. 1. Перколяційні залежності провідності композицій: 1 — поліпропілен, наповнений нанонікелем (ПП/Ні); 2 — наповнений нанотрубками (ПП/ВНТ); 3 — наповнений бінарним наповнювачем (ПП/Ні/ВНТ). Точки — експериментальні значення, лінії — розрахунок за рівнянням перколяції (1)

вом полімеру в двошнековому міні-екструдері Micro 15 Twin-Screw DSM. Нанотрубки мали зовнішній діаметр D близько 12–20 нм, а їх довжина L становила близько десятків мікрометрів, в результаті чого співвідношення L/D дорівнювало 100–1000. Середній розмір отриманих наночастинок нікелю становив 60 нм. Концентрація φ ВНТ в композиціях ПП/ВНТ і ПП/Ні/ВНТ варіювалася в діапазоні від 0,1 до 3% (об.). Вміст нанонікелю φ в композиціях ПП/Ні був у межах 3% (об.), а в композиціях з бінарним наповнювачем ПП/Ні/ВНТ становив постійну величину 2,5% (об.).

Електропровідність зразків вимірювалася на постійному струмі двохелектродною схемою за допомогою тераомметра Е6–13 А. Значення електропровідності σ (См/см) обраховували із співвідношення

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S},$$

де R (ом) — опір зразка, виміряний тераомметром; l (см) — товщина зразка; S (см²) — площа зразка.

Дослідження процесів плавлення і кристалізації проводилися на обладнанні TA Instruments DSC Q2000. Зразки нагрівалися до температури від 25 до 200 °С в атмосфері азоту зі сталою швидкістю нагріву 10 °С/хв, витримувалися при 200 °С протягом однієї хвилини і далі охолоджувалися до 25 °С з такою ж швидкістю, як і при нагріві.

На рис. 1 показана залежність електропровідності для композицій ПП з нанонікелем (пряма 1), нанотрубками (крива 2) та бінарним наповнювачем Ni/ВНТ (крива 3). Видно, що композиції, наповнені ВНТ, проявляють перколяційну поведінку, при цьому величина порогу перколяції $\varphi_c = 0,7\%$ (об.). В той же час композиції, що містять нанонікель, є непровідними в усьому діапазоні досліджуваних концентрацій. Однак у системі з бінарним наповнювачем величина перколяційного порогу значно менша, а саме, $\varphi_c = 0,2\%$ (об.). Крім того, величина провідності в системі ПП/Ні/ВНТ перевищує провідність композицій ПП/ВНТ в чотири рази при 1,5% (об.) і в два рази при 3% (об.) вмісту нанотрубок, тобто нанонікель надає додаткову провідність, хоча сам перебуває в непровідному стані.

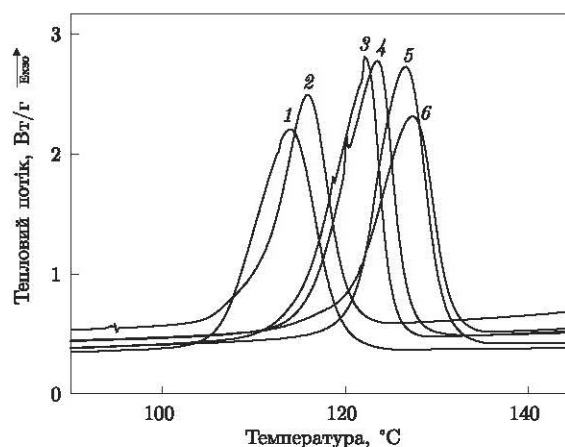


Рис. 2. Піки кристалізації чистого ПП та композицій ПП/ВНТ, ПП/Ні, ПП/Ні/ВНТ з різним вмістом наповнювача:

1 — ПП; 2 — ПП/2,5Ні; 3 — ПП/0,5ВНТ/2,5Ні; 4 — ПП/0,5ВНТ; 5 — ПП/1,5ВНТ; 6 — ПП/1,5ВНТ/2,5Ні

Розрахунок провідності, згідно з перколяційним рівнянням, має вигляд

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t, \quad (1)$$

де σ_0 — параметр, що має розмірність провідності; t — критичний індекс. Розрахункова залежність наведена на рис. 1 і демонструє добру узгоджуваність з експериментальними даними. Критичний індекс $t \approx 1,8$ для обох систем, тобто має значення, яке збігається з теоретичною величиною $t_{\text{теор}} = 1,7-2,0$, що свідчить про статистичний розподіл вузлів у провідній сітці, сформованій нанотрубками. Низький поріг перколяції в композиціях ПП/ВНТ обумовлений високою анізотропією розмірів нанотрбок, в яких відношення довжина/діаметр становить ~ 1000 . При умові рівномірного розподілу по об'єму полімерної матриці нанотрубки формують розгалужену сітку і для утворення безперервного провідного кластера досить невеликого вмісту ВНТ.

Зниження порога перколяції в присутності бінарного наповнювача можна пояснити двома причинами. По-перше, частинки нанонікелю можуть розміщуватися між нанотрубками і утворювати провідні містки між ними (так званий бріджинг-ефект), що створює умови для формування провідного кластера при значно меншій концентрації нанотрбок. По-друге, можливо частинки нанонікелю впливають на структуроутворення і формування морфологічної структури в полімерній матриці, що змінює просторовий розподіл нанотрбок, збільшуючи їх локальну концентрацію в окремих областях. Це сприяє утворенню провідного кластера.

Аналіз процесів плавлення і кристалізації дає можливість прояснити вплив нанонаповнювачів на структуроутворення в полімерній матриці. Як видно з рис. 2, температури кристалізації T_k всіх композицій зсунуті до більш високих температур порівняно з чистим ПП, що демонструє роль поверхні наповнювачів як центрів кристалізації, внаслідок чого процес кристалізації починається раніше, ніж в ненаповненому ПП в процесі охолодження розплаву. З даних щодо температур плавлення і кристалізації, наведених в табл. 1, випливає, що введення нанотрбок в ПП істотно не впливає на температуру плавлення T_m , тоді як спостерігається значна відмінність у температурах кристалізації T_k чистого ПП і наповнених систем. Тобто процес кристалізації є більш чутливим, ніж плавлення до наявності

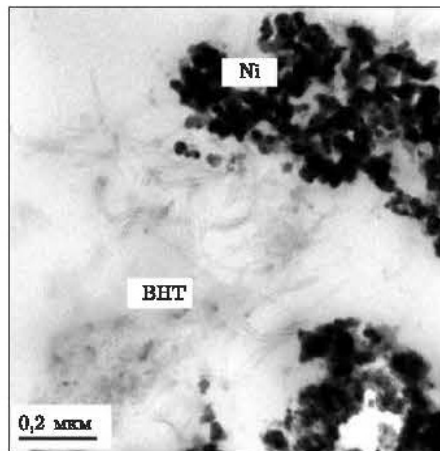


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення структури композиції ПП/Ні/ВНТ

включень, які впливають на формування кристалічної структури. Такий же ефект відзначається в роботі [10].

Інтервал між температурами плавлення і кристалізації, що визначається як температура переохолодження $\Delta T = T_p - T_k$, яка зумовлена кінетикою кристалізації, а саме, співвідношенням між швидкостями кристалізації та охолодження матеріалу в процесі вимірювання. Оскільки швидкість охолодження однакова для всіх композитів, то зміна ΔT визначатиметься швидкістю кристалізації. Присутність наповнювачів прискорює процес кристалізації, тому значення ΔT нижче для наповнених систем порівняно з чистим ПП. Для композитів ПП/ВНТ та ПП/Ні/ВНТ із зростанням вмісту ВНТ (від 0,5 до 1,5% (об.)), значення ΔT зменшується (на $\sim 7^\circ\text{C}$), що вказує на підсилення процесу нуклеації ВНТ у кристалізаційному процесі. Головним фактором є те, що як температури кристалізації, так і температури переохолодження є майже ідентичними для систем ПП/ВНТ і ПП/Ні/ВНТ з однаковим вмістом нанотрубок, тобто присутність добавки нанонікелю не впливає на кристалізаційні процеси в полімерній матриці, яка містить нанотрубки. Звідси випливає, що процеси структуроутворення в системі ПП/Ні/ВНТ з бінарним наповнювачем не змінюють просторового розподілу нанотрубок, отже не впливають на провідність, а ефект зменшення перколяційного порога провідних композицій ПП/ВНТ добавками нанонікелю обумовлений виключно бріджинг-ефектом. Автори [11] також спостерігали зменшення порога перколяції в присутності частинок срібла в композиціях, наповнених нанотрубками.

Результати структурних досліджень методом електронної мікроскопії наведено на рис. 3. В полімерній матриці видно присутність нікелевих агрегатів, які розподілені між агре-

Таблиця 1. Температури плавлення і кристалізації для композицій ПП/Ні, ПП/ВНТ і ПП/Ні/ВНТ

Композиція	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta T = T_p - T_k$	$T_p, ^\circ\text{C}$
ПП	113,9	52,8	166,7
ПП/2,5Ni	115,9	44,4	160,3
ПП/0,5ВНТ	123,5	43,5	167,0
ПП/0,5ВНТ/ 2,5Ni	122,1	44,8	166,9
ПП/1,5ВНТ	126,6	36,8	163,4
ПП/1,5ВНТ/2,5Ni	127,3	37,2	164,5

Примітка. Цифри біля позначень компонентів означають їх вміст у композиції в % (об.).

гатами нанотрубок і контактують з ними, тобто ці дані підтверджують наявність бріджинг-ефекту.

Таким чином, добавки нанометалів в полімерні системи, які містять вуглецеві нанотрубки, істотно знижують величину перколяційного порога і підвищують електропровідність композицій внаслідок прояву бріджинг-ефекту.

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
2. Mamunya Ye. P., Muzychenko Yu. V., Pissis P. et al. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron // Polymer. Eng. Sci. – 2002. – 42, No 1. – P. 90–100.
3. Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites // Polymer. – 2003. – 44. – P. 5893–5899.
4. Mamunya Ye. P., Lebovka N. I., Lisunova M. O. et al. Conductive polymer composites with ultralow percolation threshold containing carbon nanotubes // J. Nanostr. Polym. Nanocomp. – 2008. – 4, No 1. – P. 21–27.
5. Potschke P., Dudkin S. M., Alig I. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites // Polymer. – 2003. – 44. – P. 5023–5030.
6. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В. та ін. Електроактивні полімерні матеріали. – Київ: Альфареклама, 2013. – 398 с.
7. Georgakilas V., Gournis D., Tzitzios V. et al. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles // J. Mater. Chem. – 2007. – 17. – P. 2679–2694.
8. Guo D. J., Li H. L. Highly dispersed Ag nanoparticles on functional MWNT surfaces for methanol oxidation in alkaline solution // Carbon. – 2005. – 43. – P. 1259–1264.
9. Luo J., Xing Y., Zhu J. et al. Structure and electrical properties of Ni nanowire/multiwalled carbon nanotube/amorphous carbon nanotube heterojunctions // Adv. Funct. Mater. – 2006. – 16. – P. 1081–1085.
10. Seo M.-K., Lee J.-R., Park S.-J. Crystallization kinetics and interfacial behaviors of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes // Mater. Sci. Eng. – 2005. – A404. – P. 79–84.
11. Liang G. D., Bao S. P., Tjong S. C. Microstructure and properties of polypropylene composites filled with silver and carbon nanotube nanoparticles prepared by melt-compounding // Mater. Sci. Eng. – 2007. – B142. – P. 55–61.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 15.08.2013

Е. П. Мамуня, В. В. Левченко, G. Voiteux,
академик НАН Украины Е. В. Лебедев

Перколяционные эффекты проводимости в полимерных нанокомпозитах с бинарным наполнителем

Исследуются электрофизические свойства полимерных систем на основе полипропилена (ПП) и бинарного наполнителя – углеродных нанотрубок (УНТ) и наночастиц никеля (Ni). Композиты с нанотрубками (ПП/ВНТ) были проводящими со значением порога перколяции $\varphi_c = 0,7\%$ (об.), тогда как композиты с наноникелем (ПП/Ni) не имели проводимости. Добавление наноникеля в композиты ПП/УНТ снижает порог перколяции до $\varphi_c = 0,2\%$ (об.) и существенно увеличивает проводимость. Эти изменения объясняются возникновением бріджинг-эффекта, когда кластеры нанотрубок соединяются кластерами нанометалла, что подтверждается данными электронной микроскопии.

Ye. P. Mamunya, V. V. Levchenko, G. Boiteux,
Academician of the NAS of Ukraine E. V. Lebedev

Percolation effects of conductivity in polymer nanocomposites filled with a binary filler

Electrophysical properties of polymer systems based on polypropylene (PP) and the binary filler, carbon nanotubes (CNTs) and nanoparticles of nickel (Ni), are investigated. Composites with nanotubes (PP/CNTs) were conductive with the value of percolation threshold equal to $\varphi_c = 0.7$ vol.%, while the composites with nanonickel (PP/Ni) are not conductive. The addition of nanonickel in composites PP/CNTs reduces the percolation threshold to $\varphi_c = 0.2$ vol.% and significantly increases the conductivity. These changes are explained by the emergence of the bridging effect, where the clusters of nanotubes are connected by the clusters of the nanometal, which is confirmed by electron microscopy.