

РЕФЕРАТ

роботи на здобуття щорічної премії

Президента України для молодих вчених:

«ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ЯВИЩА У ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТАХ, ЯКІ МІСТЯТЬ ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ»

Актуальність 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.

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 нанонаповнених полімерних системах є важливим із фундаментальної точки зору, оскільки опис властивостей систем в околі критичної точки є головною задачею фізики критичних явищ.

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.

Метою роботи вивчення структури та функціональних властивостей, а також встановлення особливостей перколяційних явищ у системах на основі поліетерів, наповнених вуглецевими нанотрубками.

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

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

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі *вперше* показано, що системи поліетер-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 перколяційні характеристики (порог перколяції, ширина перколяційного переходу, критичні індекси електропровідності) систем поліетер-ВНТ залежать від фазового стану матриці; 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 поліетер-ВНТ; виявлено, що при досягненні критичної концентрації, яка добре корелює зі значенням порогу перколяції для електропровідності, відбувається зміна теплофізичних, механічних та діелектричних властивостей систем поліетер-ВНТ.

Практична значимість, економічна та соціальна ефективність роботи пов'язана з формулюванням основних принципів регулювання функціональних властивостей полімерних нанокомпозитів, які містять ВНТ, що має практичну направленість. Областю застосування отриманих результатів є полімерна промисловість. Також отримані результати досліджень можуть бути використані у науково-дослідній практиці при вивченні перколяційної поведінки систем з нановключеннями. Автором роботи розроблено спосіб отримання нанокомпозитів на основі поліетеру та вуглецевих нанотрубок зі зниженим порогом електричної перколяції, який захищено патентом на корисну модель та **аналогів якого немає в Україні**. Запропоновані теоретичні моделі опису перколяційного переходу можуть бути використані при прогнозуванні властивостей полімерних наноматеріалів. Встановлені закономірності впливу нанонаповнювачів на структуру та фізичні властивості систем на основі поліетерів створюють наукове підґрунтя для удосконалення технології створення поліфункціональних матеріалів із регульованими властивостями, **що відповідатимуть кращим світовим аналогам**.

Використовуючи розроблені у роботі підходи, було створено полімерний композитний матеріал, наповнений ВНТ, із підвищеною теплопровідністю, де спостерігається перколяційна поведінка теплопровідності. Цей матеріал пройшов **дослідну перевірку та впроваджено компанією «Avrey Commerce Ltd.» (Seychelles)**, що підтверджується актом впровадження.

За результатами наукової роботи **«Перколяційні явища у полімерних нанокомпозитах, які містять вуглецеві нанотрубки»** опубліковано **62 публікації**, з яких розділ у монографії, виданий за кордоном, **48 статей** у міжнародних та вітчизняних журналах та **1 патент** України на корисну модель. Отримані результати доповідалися на 9 наукових конференціях різного рівня за якими було опубліковано 12 тез доповідей. Згідно з базою даних Scopus загальний індекс цитування публікацій автора, що представлені у роботі, складає **108**, **h-індекс** = 7, згідно бази даних Google Scholar загальна кількість посилань – складає **217**, **h-індекс** (за роботою) = 8, згідно бази даних Web of Science загальна кількість посилань – складає **95**, **h-індекс** (за роботою) = 5.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ ПОЛІЕТЕР-ВНТ В ОБЛАСТІ ПЕРКОЛЯЦІЙНОГО ПЕРЕХОДУ

Структура систем поліетер-ВНТ. 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 прямолінійної ділянки кривої МКРРП.

На рис. 1 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. 1 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.

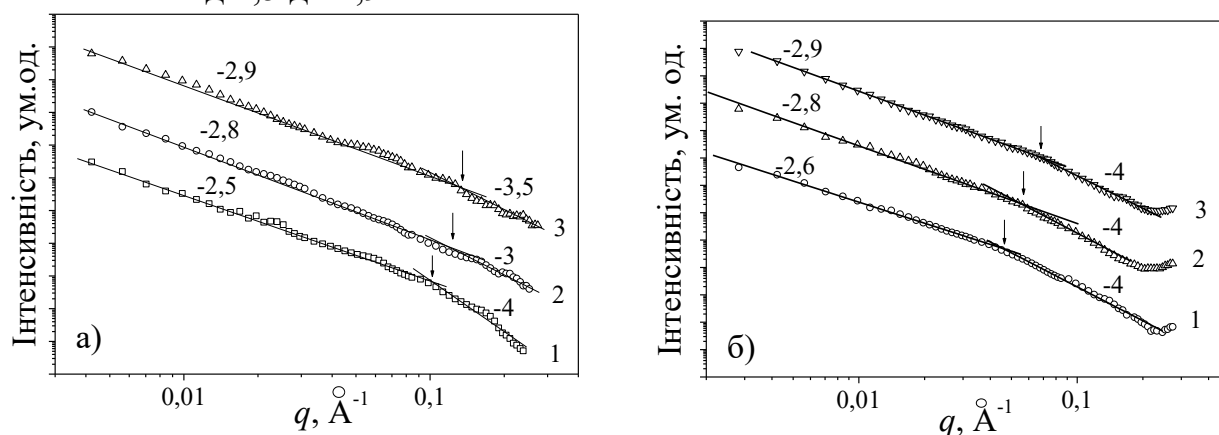


Рис. 1. Криві МКРРП у подвійних логарифмічних координатах, які відображають внесок ВНТ у розсіяння систем на основі (а) ППГ, які містять ВНТ: 1 – 0,0025 об.ч.; 2 – 0,005 об.ч.; 3 – 0,0075 об.ч. та (б) ПТМГ, які містять ВНТ: 1 – 0,0025 об.ч.; 2 – 0,004 об.ч.; 3 – 0,005 об.ч.

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 поведуть 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 поліетерів, 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.

Механічні властивості систем поліетер-ВНТ. Для вивчення впливу ВНТ на акустичні характеристики систем на основі ПЕГ вивчали особливості проходження ультразвуку через досліджувані зразки (рис. 2). З рис. 2 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. На рис. 2 приведено залежність коефіцієнта затухання ультразвуку від вмісту нанотрубок. З рис. 2 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.

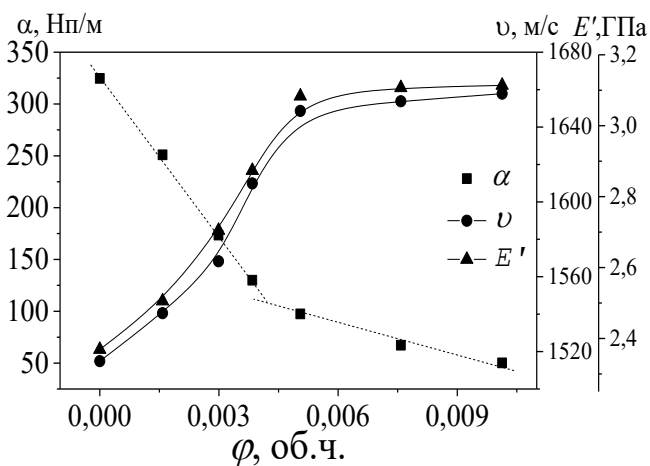


Рис. 2. Залежність швидкості поширення ультразвуку та коефіцієнта затухання від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ-1000.

Використовуючи акустичні характеристики досліджуваних зразків розраховували значення модуля Юнга (E'). З рис. 2 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 відбувається різка зміна модуля Юнга для системи ПЕГ-ВНТ становить 0,0032 об.ч.

Теплопровідність систем поліетер-ВНТ. Варто відмітити, що аномальна поведінка в області порогу перколяції проявляються і на теплопровідності.

На рис. 3 приведені експериментальні результати залежності коефіцієнта теплопровідності від вмісту наповнювача для системи ПЕГ-10000-ВНТ. З рис. 3 видно, що концентраційна залежність коефіцієнта теплопровідності має нелінійний характер. Залежність на рис. 3 можна умовно розділити на дві області: I – область (від 0 до 0,004 об.ч. ВНТ), де теплопровідність наноконструктури залежить лише від структури полімерної 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.

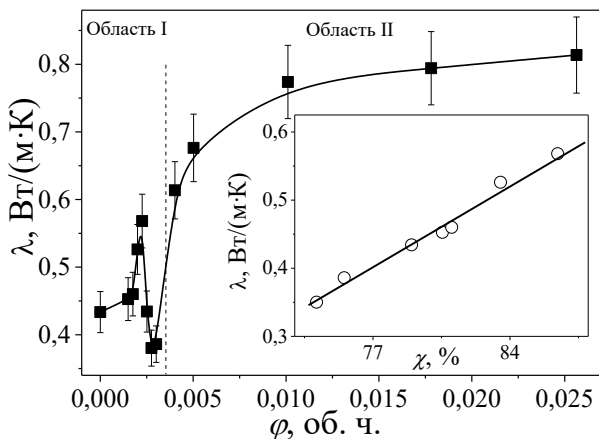


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ-10000. На вкладці приведена кореляція між теплопровідністю та кристалічністю системи в області I. ($T = 293$ К).

розсіюванням фононів на межі розділу „нанотрубка-олігомер”.

Підвищення теплопровідності при подальшому збільшенні вмісту наповнювача (область II, рис. 3) пов'язано з внеском ВНТ, які є більш теплопровідною складовою наноконструктури. 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 олігоестерній матриці теплопровідну сітку.

Отже, для систем на основі поліетерів 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 наноконструктивних матеріалів із поліпшеними функціональними характеристиками.

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ СИСТЕМ ПОЛІЕТАР-ВНТ В ОБЛАСТІ ПЕРКОЛЯЦІЙНОГО ПЕРЕХОДУ

На рис. 4 зображені залежності електропровідності при постійному струмі (далі електропровідність σ) від вмісту наповнювача для досліджуваних систем поліетер-ВНТ різної морфології та фазового стану.

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

Зміни теплопровідності при малих концентраціях наповнювачів (область I, рис. 3) пов'язані, і добре корелюють зі зміною ступеня кристалічності ПЕГ-10000 (вкладка рис. 3). 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

систем приведено у табл. 1, утворюється кластер, який пронизує весь об'єм системи, що приводить до стрибкоподібного зростання її електропровідності.

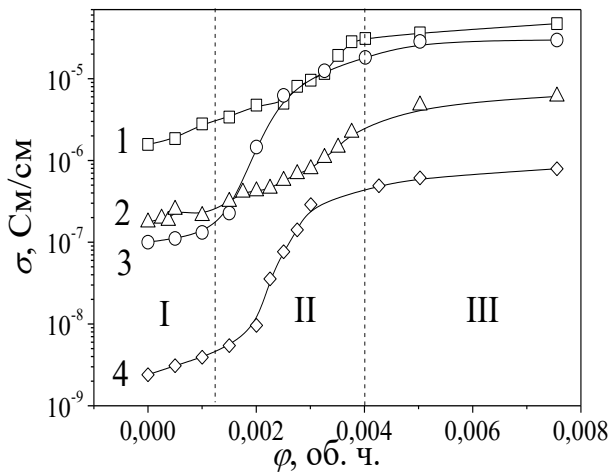


Рис. 4. Залежності електропровідності від вмісту ВНТ у напівлогарифмічних координатах для систем на основі поліетерів: 1 – ПЕГ-400; 2 – ППГ-400; 3 – ПЕГ-10000; 4 – ПТМГ-1000 при $T = 293 \text{ К}$.

Варто відмітити, що значення порогів перколяції для систем поліетер, 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).

Таблиця 1

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

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.	$1,8 \pm 0,1$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \varphi_c$	$1,46 \pm 0,18$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,85 \varphi_c$	$1,6 \pm 0,05$

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 – масова частка провідного нанонаповнювача, φ_c – критична масова 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.

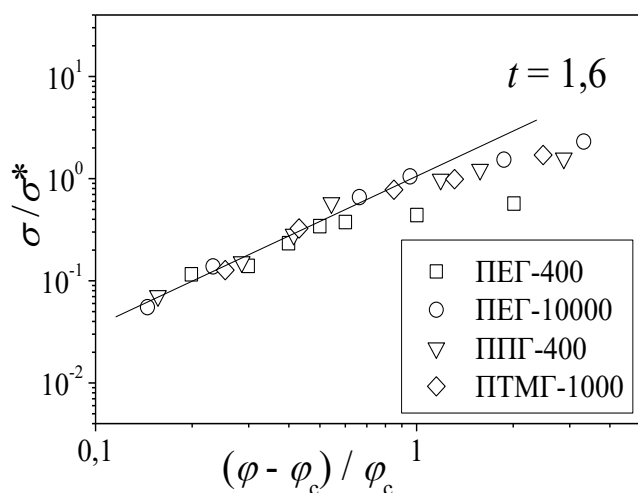


Рис. 5. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів у приведених координатах.

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. Для зручності визначення флуктуаційних інтервалів для концентраційних залежностей електропровідності побудуємо дані рис. 1 у приведених координат σ / σ^* від $(\varphi - \varphi_c) / \varphi_c$, де σ^* – підгоночний параметр.

Як видно з рис. 5 всі експериментальні криві концентраційної 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, використовуючи ідеї теорії критичних явищ для опису перколяційної поведінки нанонаповнених систем можна показати, що існує 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.

ТЕОРЕТИЧНІ ПІДХОДИ ДЛЯ ОПИСУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В СИСТЕМАХ ПОЛІЕТАР–ВНТ

Отже, на сьогодні, не існує моделей, які б могли з достатньою точністю описати електропровідність систем на основі матриці з високою власною електропровідністю, наприклад поліетеру.

Складність для опису електропровідності за допомогою скейлінгових рівнянь, яка приводить до розбіжності експериментально (табл. 1) та теоретично ($t = 2$) 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

Для побудови такої моделі можна припустити існування у системах типу поліетер-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 поліетер-ВНТ можна визначити як функцію:

$$\sigma^* = f(\sigma_m, \sigma_{agg}, \sigma_c, \sigma_{surf}), \quad (2)$$

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 поліетері, цей внесок стає більш вираженим, через те, що наявність більшої концентрації зарядів у поверхневому шарі збільшує його тунельну електропровідність.

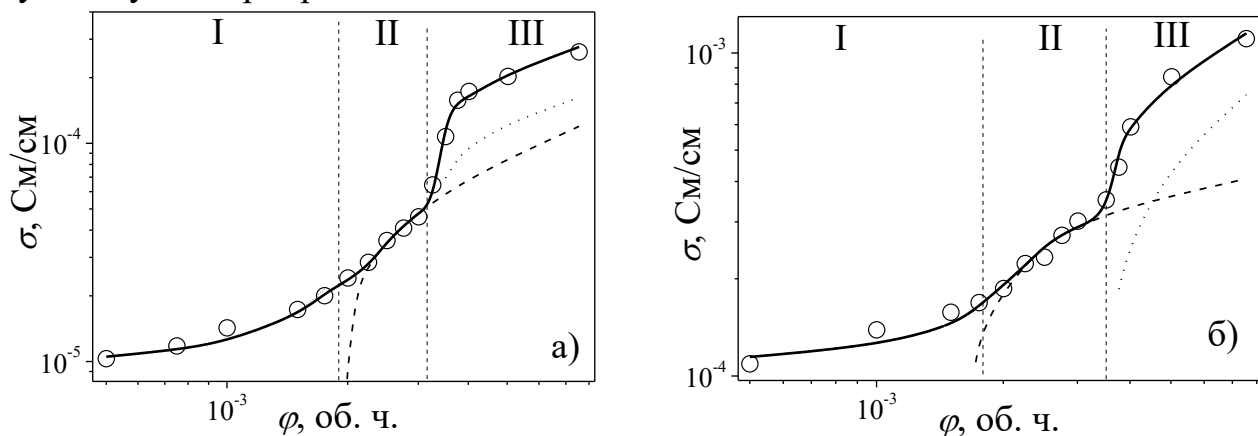


Рис. 6. Залежність електропровідності від вмісту нанотрубок для систем: а) ПЕГ-ВНТ та б) ПЕГ- $LiClO_4$ -ВНТ. Суцільна лінія – запропонована модель. Пунктирні та точкові лінії – внески стандартних перколяційних моделей від різних провідних фаз.

На рис. 6 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. 6 видно, що на концентраційних залежностях електропровідності систем поліетер-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 поліетер-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.

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 поліетер-ВНТ можна описати за допомогою наступного рівняння:

$$\sigma = \sigma_1(\varphi_{c_1} - \varphi)^{-s} + \sigma_2(\varphi - \varphi_{c_1})^{t_1} + \sigma_3(\varphi - \varphi_{c_2})^{t_2}, \quad (3)$$

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

На рис. 6 приведені концентраційні залежності електропровідності систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ- $LiClO_4$ -ВНТ промодельовані за допомогою запропонованої моделі (рівн. (9)). З рис. 6 видно, що для досліджуваних систем на основі поліетерів, запропонована модель з високим ступенем точності описує експериментальні дані.

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 поліетер-ВНТ. Використовуючи запроповану модель можна з високою точністю описати електропровідність систем на основі поліетерів, наповнених ВНТ.

ВИСНОВКИ

1. Проведені комплексні дослідження особливостей перколяційної поведінки систем на основі аліфатичних поліетерів 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 поліетер-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 поліетер-ВНТ.

4. Показано, що на ширину „критичної області” та значення критичної концентрації перколяційного переходу систем поліетер-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 поліетер-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 поліетер-ВНТ.

8. Для оцінки характеру агрегації та мікроструктурних ефектів досліджено особливості структуроутворення в системі поліетер-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.

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 поліетер-ВНТ. 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.

Доцент кафедри інтелектуальних
інформаційних систем
Чорноморського національного
університету імені Петра Могили
доктор фізико-математичних наук, доцент



Е. А. Лисенков