

PACS numbers: 61.41.+e, 61.43.Hv, 61.46.Bc, 61.46.De, 68.37.-d, 73.63.Fg, 82.35.Np

Особливості мікроструктури систем на основі поліетерів і вуглецевих нанотрубок

Е. А. Лисенков*, В. В. Клепко**

**Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомилинського,
вул. Нікольська, 24,
54030 Миколаїв, Україна*

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

Із використанням методи оптичної мікроскопії проведено дослідження особливостей мікроструктури систем на основі поліетерів і вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Встановлено, що структурі систем поліетер–ВНТ притаманна масштабна інваріантність, а їхні властивості можна описати у рамках фрактального або скейлінгового підходу. Показано, що у системах поліетер–ВНТ перебігають подібні процеси агрегації. Виявлено, що введення модифікаторів і функціоналізація ВНТ значно змінюють фрактальну вимірність і ступінь агрегації досліджуваних систем.

The investigation of the microstructure features of systems based on polyethers and carbon nanotubes (CNT) is carried out using the method of optical microscopy. As revealed, in the investigated systems, the typical percolation transition is observed at some threshold CNT concentration (0.45%). During this process, CNT or their aggregates form a net, which permeates all the bulk of the probed material. As discovered, for all the investigated polyether matrices, which are different on the nature, the macrodispersion indexes are almost identical. This fact testifies to the similar aggregation processes, which occur in these systems. As revealed, the maximal size of aggregates changes rapidly in the concentration range from 0.3% to 0.5%. Such effect is related to the percolation transition and is explained by the ‘continuous’ cluster formation in this range of CNT concentrations. The structure of the polyether–CNT systems has the scaling behaviour, and it is possible to describe their property within the scope of fractal or scaling approach. As discovered, the introduction of modifier changes the fractal dimension of the polyether–CNT system considerably. It is routine that the phase structure of CNT aggregates changes depending on the type and time of mixing. If time of the ultrasonic mixing is equal to 30 s, the percolation net of filler is formed as two

'quasi-phases' with the developed and dense surfaces. As shown, the introduction of third component leads to both the increase of fractal dimension of the systems and the loosening of CNT aggregates. As discovered, the CNT functionalization results in higher dispersity of nanotubes in a polymeric matrix, however, it leads to the increase of the percolation threshold.

С использованием метода оптической микроскопии проведены исследования особенностей микроструктуры систем на основе простых полиэфиров и углеродных нанотрубок (УНТ). Установлено, что структуре систем полиэфир-ВНТ присуща масштабная инвариантность, а их свойства можно описать в рамках фрактального или скейлингового подходов. Показано, что в системах полиэфир-ВНТ протекают подобные процессы агрегации. Обнаружено, что введение модификаторов и функционализация ВНТ значительно изменяют фрактальную размерность и степень агрегации исследуемых систем.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, оптична мікроскопія, фрактальні структури, агрегація, поліетери.

Key words: carbon nanotubes, optical microscopy, fractal structures, aggregation, polyethers.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, оптическая микроскопия, фрактальные структуры, агрегация, полиэфиры.

(Отримано 19 червня 2016 р.)

1. ВСТУП

Головною задачею у дослідженні полімерних нанокомпозитів є вивчення властивостей таких систем при переході структурної організації наповнювача від нано- до мікророзмірів. Тому, морфологічна характеристика відіграє фундаментальну роль у розумінні зв'язку між структурою та властивостями полімерних нанокомпозитів. Для встановлення чинників, які поліпшують або погіршують функціональні характеристики полімерних нанокомпозитів, сприяють оптимізації виготовлення таких матеріалів, важливо розвивати методи, методології та інструменти, щоб характеризувати утворені наповнювачем структури та морфологію нанокомпозитів [1].

У полімерних нанокомпозитах, наповнених вуглецевими нанотрубками, дуже важко забезпечити рівномірність розподілу нанотрубок у полімерній матриці, а також стабільність даної дисперсії у часі. Тому у таких системах з часом, завдяки потужним Ван-дер-Ваальсовим силам притягання між окремими нанотрубками, має місце агрегація частинок наповнювача, яка приводить до пе-

реходу від нано- до мікрорівня їх структурної організації [2]. Такий перехід значно впливає на комплекс функціональних властивостей полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ. Отже, дослідження мікроструктури та морфологічних особливостей нанокомпозитів є необхідним для прогнозування їх властивостей.

Для характеристики рівномірності розподілу ВНТ у полімерній матриці та мікроструктури нанокомпозитів використовують різні методи. Мікроскопічні методи найбільш широко використовуються для дослідження рівня розподілу нанотрубок та дослідження морфології нанокомпозитів. Для таких задач найчастіше використовуються оптична мікроскопія, сканувальна (СЕМ) та просвітлювальна (ПЕМ) електронні мікроскопії [3–5].

У роботі [6] автори досліджували мікроструктуру систем гліцерин–ВНТ. Встановлено, що, незважаючи на інтенсивну ультразвукову гомогенізацію, вже при малих концентраціях ВНТ у системі виникають агрегати, що мають досить великий розмір, а саме, 100 мкм і вище. При підвищенні концентрації «первинні» агрегати починають об'єднуватися, при цьому утворюються більші агрегати, а при концентрації у 0,2% виникає перколяційний кластер, що проникає через весь простір. У роботі [7] автори досліджували вплив агрегації на перколяційну поведінку систем на основі полісульфону, наповненого ВНТ, у двох станах: рівномірного розподілу нанотрубок та агрегованому. Встановлено, що для системи з рівномірно розподіленими нанотрубками поріг електричної перколяції становив 0,11%, тоді як для агрегованої системи поріг перколяції дорівнював 0,068%. Автори пояснювали таку поведінку тим, що у агрегованому стані утворювалися більш щільні електропровідні канали у результаті взаємодії ВНТ–ВНТ, а для рівномірно розподілених нанотрубок існує низька ймовірність утворення контактів.

Однак деякі автори стверджують, що зниження агрегації призводить до покращення функціональних характеристик нанонаповнених систем. Так, наприклад, введення шаруватого лапоніту приводить до більш рівномірного розподілу нанотрубок, зростання електропровідності та зниження порогу перколяції для систем на основі поліпропіленгліколю [8] та рідких кристалів E7 [9].

Отже, мікроструктура є одним із ключових чинників, які визначають властивості нанонаповнених полімерних систем. Тому метою даної роботи є вивчення особливостей мікроструктури модельних систем на основі поліетерів і ВНТ, а також вплив різних чинників на структурну організацію ВНТ у поліетерній матриці.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували різні серії модельних систем на

основі поліетерів і вуглецевих нанотрубок. Для приготування зразків як полімерні матриці використовували наступні поліетери.

Поліпропіленгліколь ППГ-400 $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{H}$ ($n \approx 9$) молекулярної маси $M_w=400$, виробництва компанії Aldrich при $T=298$ К є рідиною з густиною $\rho=1010$ кг/м³ та в'язкістю $\eta \approx 100$ мПа·с. Поліетиленгліколь ПЕГ-400 $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$ ($n \approx 9$) молекулярної маси $M_w=400$, виробництва компанії Aldrich при $T=298$ К є рідиною з густиною $\rho=1225$ кг/м³ та в'язкістю $\eta \approx 120$ мПа·с. Поліетиленгліколь ПЕГ-10000 $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$ ($n \approx 225$) молекулярної маси $M_w=10000$, виробництва компанії Aldrich був обраний полімерною матрицею; при $T=298$ К ПЕГ-10000 є твердою речовиною з густиною $\rho=1070$ кг/м³. Температура топлення $T_{\text{пл}} \approx 335\text{--}338$ К. Перед використанням поліетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом чотирьох годин при $353\text{--}373$ К при залишковому тиску у 300 Па.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) були виготовлені з етилену методом хемічного осадження парів (CVD), використовуючи FeAlMo-каталізатор [10]. Вміст мінеральних домішок складав не більше 0,1%. Питома поверхня — 190 м²/г, зовнішній діаметр — 20 нм, довжина — 5–10 мкм, аспектне відношення — $L/d \approx 250 \pm 170$ [11]. Густина ВНТ дорівнює густині чистого графіту і становить $\rho = 2045$ кг/м³.

Наноккомпозити готували методом ультразвукового змішування у рідкому стані (для ПЕГ-10000 у розтопі при температурі 80°C) за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Диспергація тривала неперервно протягом 3 хв. на частоті у 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст ВНТ варіювали у межах 0,1–1 мас.% (далі — %).

Мікрознімки систем поліетер–ВНТ «на просвіт» були одержані з використанням оптичного мікроскопа ХУ-В2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 і системою оброблення зображення АМСАР/VIDCAP (Microsoft). Досліджувані зразки поміщали у скляну комірку товщиною у 80 мкм. Мікроструктуру композитів характеризували шляхом аналізу бінарних (чорно-білих) двоцифрових зображень за допомогою програми ImageJ v1.41. Функцію розподілу кластерів за розмірами $F(r)$ і розмір кластерів r визначали методом аналізу бінарних зображень. Аналізу було виконано з використанням алгоритма Хошена–Копельмана для ідентифікації різних кластерів [12].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Загальна характеристика мікроструктури систем поліетер–ВНТ

Для більшості полімерних наноккомпозитів, наповнених ВНТ, зі

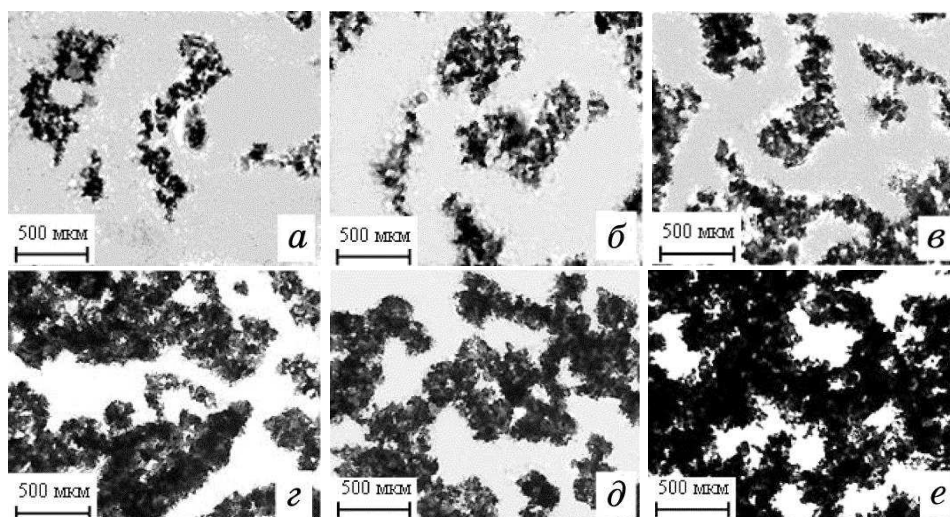


Рис. 1. Мікрофотографії системи на основі ППГ та ВНТ при збільшенні $\times 20$. Вміст нанотрубок: а) 0,075%; б) 0,1%; в) 0,3%; г) 0,4%; д) 0,5%; е) 0,75%.¹

збільшенням вмісту наповнювача взаємодії між індивідуальним нанотрубками стають сильнішими за взаємодії полімер–ВНТ. В результаті у таких системах при деякій пороговій концентрації ВНТ спостерігається типовий перколяційний перехід із непровідного стану у провідний. При цьому ВНТ або їх агрегати утворюють сітку, яка пронизує весь об'єм досліджуваного матеріалу. На рисунку 1 наведено мікроскопічні зображення нанокомпозитів на основі ППГ з різними концентраціями ВНТ у діапазоні від 0,075% до 0,75% при $T = 393$ К. З рисунку 1 видно, що при вмісті ВНТ до порогу перколяції ($C_{\text{ВНТ}} = 0,075\text{--}0,4\%$) нанотрубки утворюють поодинокі кластери, які не з'єднуються між собою. При концентраціях поблизу порогу перколяції ($C_{\text{ВНТ}}^c \approx 0,45\%$) ВНТ починають формувати великі агрегати. При досягненні перколяційної концентрації утворюється неперервний перколяційний кластер. При концентраціях, більших за $C_{\text{ВНТ}}^c$ ($C_{\text{ВНТ}} = 0,5\text{--}0,75\%$), кластери ВНТ починають рости, утворюючи все більше неперервних провідних каналів (перколяційну сітку). Таке низьке значення порогу перколяції є типовим для систем полімер–ВНТ та пояснюється екстремально високим аспектним відношенням $r = l/d$ ($r \approx 100\text{--}1000$) [11, 13].

3.2. Фрактальна вимірність систем поліетер–ВНТ

Із мікроскопічних знімків можна оцінити фрактальну вимірність

d_f , яка відображає морфологію кластерів із ВНТ у двовимірній проекції. Фрактальну вимірність d_f було розраховано шляхом підрахунку числа комірок, необхідних для покриття периметру агрегатів, N залежно від розміру комірки L [14]:

$$N \propto L^{d_f}. \quad (1)$$

Для оцінки фрактальної вимірності всі зображення переводили у бінарний (чорно-білий) формат. Методика розрахунку d_f , приведена на рис. 2, а, а залежність фрактальної вимірності від вмісту ВНТ у системі на рис. 2, б. З рисунку 2, б видно, що зі збільшенням ВНТ у системі відбувається немонотонне зростання d_f . Так поведінку також спостерігалася для різного типу систем, наповнених нанотрубками, наприклад, ПЕГ-1000-ВНТ [15], гліцерин-ВНТ [16] та вода-1-циклогексил-2-пірролідон-ВНТ [17]. Значення d_f лежить у межах від 1 (випадок лінійних агрегатів) та 2 (випадок щільних агрегатів). Для переходу до фрактальної вимірності тривимірних агрегатів можна скористатися наступною формулою [14]:

$$d_f^3 = d_f^2 + 1, \quad (2)$$

де d_f^3 — фрактальна вимірність тривимірних агрегатів; d_f^2 — фрактальна вимірність двовимірних агрегатів.

З рисунку 2, б, видно що найбільш інтенсивне зростання фрактальної вимірності спостерігається в області порогу перколяції для системи ППГ-ВНТ, який становить 0,45% [18]. При цій концентрації утворюється перколяційний кластер, який, при збі-

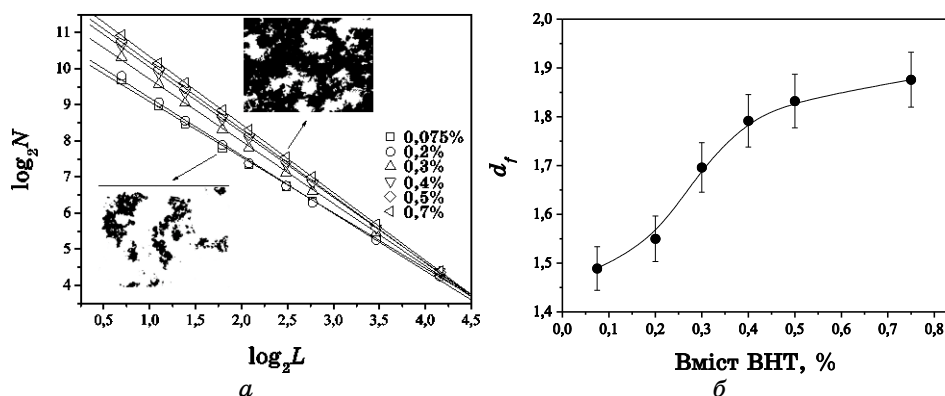


Рис. 2. Залежність числа комірок, необхідних для покриття периметру агрегатів, N від розміру комірки L (а) та залежність фрактальної вимірності від вмісту ВНТ (б).²

льшенні кількості ВНТ у системі, ущільнюється; при цьому значення d_f зростає до 1,85. При цьому поверхня агрегатів із ВНТ змінюється із гладкої до звивистої та шорсткої.

3.3. Ступінь макродисперсності систем поліетер–ВНТ

Для полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ, важливою характеристикою є дисперсність нанотрубок, тобто стан системи, коли ВНТ не утворюють агрегатів, а існують окремо одна від одної у полімерній матриці. Для кількісної характеристики дисперсності вводять параметр D , який називається ступенем макродисперсності, що визначається співвідношенням об'ємної частки ВНТ, які перебувають у неагрегованому (вільному) стані (V_D) та загальної об'ємної частки ВНТ (V_T) [19]:

$$D = \frac{V_D}{V_T}. \quad (3)$$

За умови $D = 1$ всі ВНТ перебувають у індивідуальному стані, а агрегати — повністю відсутні або менші за величину роздільної здатності мікроскопа. На відміну від V_T , величину V_D визначити експериментально дуже важко.

Автори роботи [20] запропонували підхід для визначення ступеня макродисперсності без врахування величину V_D . Запропонована формула для визначення величини D записується як [20]:

$$D = f \frac{S/S_0}{\phi}, \quad (4)$$

де ϕ — об'ємна частка ВНТ у системі; f — коефіцієнт, пов'язаний з ефективним об'ємом наповнювача. Для розрахунків величини D для систем поліетер–ВНТ використовували результати аналізу морфології чистих ВНТ, для яких коефіцієнт $f = 0,25$ [20]. Величина S/S_0 — це відносна площа агрегатів, тобто відношення площі всіх агломератів, яких зображено на мікрофотографії до її загальної площі. Ця величина пов'язана з часткою агрегатів у системі і часто використовується як кількісна характеристика дисперсності [21].

Використовуючи алгоритм Хошена–Копельмана [12] для ідентифікації кластерів на мікрофотографіях для досліджуваних систем, визначали площу агрегатів для розрахунку величини S/S_0 . За формулою (4) розраховували ступінь мікродисперсності. Результати розрахунків наведено на рис. 3. З рисунку 3 видно, що для систем на основі поліетерів та ВНТ, величина D нелінійно спадає зі зростанням вмісту нанотрубок. Така поведінка D вказує

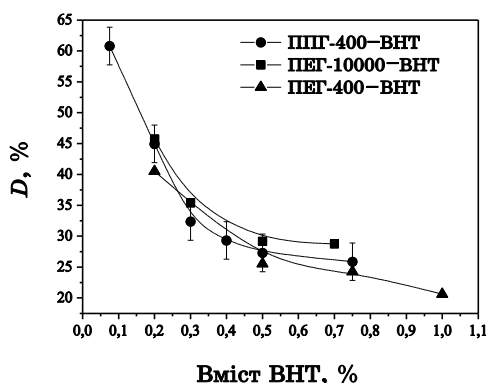


Рис. 3. Залежність ступеня макродисперсності від вмісту ВНТ для систем поліетер-ВНТ.³

на високу ступінь агрегації ВНТ у поліетерних матрицях. Варто відмітити, що для всіх досліджуваних поліетерних матриць, які є різними за своєю природою (наприклад, кристалічна й аморфна), ступінь макродисперсності є майже однаковим і змінюється лише у межах похибки. Цей факт свідчить про подібні процеси агрегації, які перебігають у даних системах.

3.4. Характеристики агрегатів у системах поліетер-ВНТ

Розмір агрегатів ВНТ у системі є важливою характеристикою, яка значно впливає на функціональні властивості матеріалів. У роботах [9, 22] було запропоновано підхід для визначення розмірів агрегатів ВНТ та їх розподілу за розмірами із аналізу бінарних мікрофотографій. Відповідно до цього підходу, за допомогою алгоритма Хошена-Копельмана [12] на мікроснімку ідентифікували окремі кластери ВНТ та помічали їх відповідними мітками, а радіус кластера з міткою k розраховували як радіус гірації:

$$R_k = \sqrt{\frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_m^k)^2}, \quad (5)$$

де $\mathbf{r}_i^k \equiv \{x_i^k, y_i^k\}$ визначає положення пікселя із координатами x_i^k та y_i^k , N_k — число пікселів, а значення

$$\mathbf{r}_m^k = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{r}_i^k, \quad (6)$$

визначає положення центру кластера із міткою k .

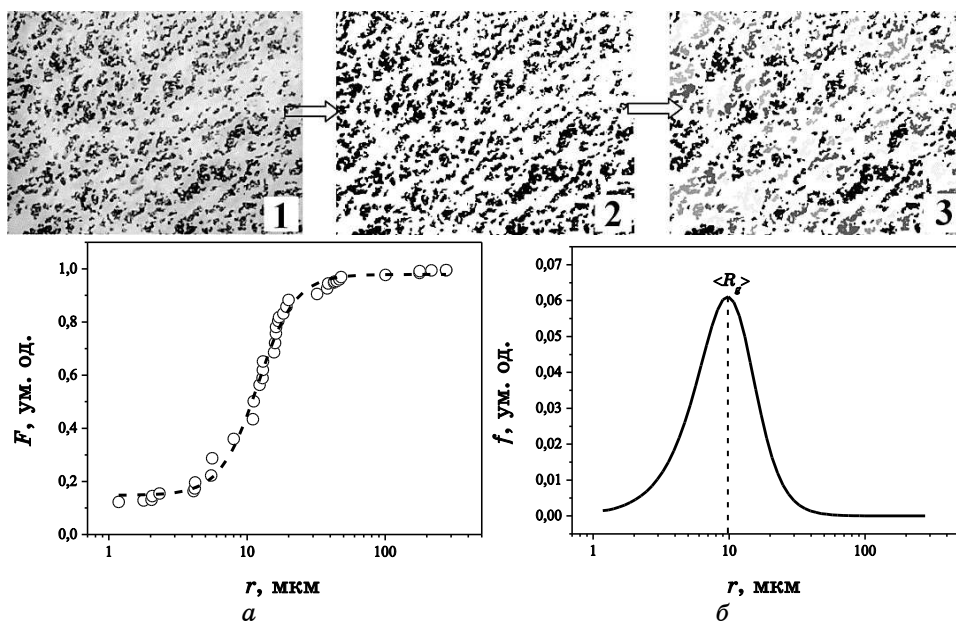


Рис. 4. Мікрофотографія нанокompозиту на основі ПЕГ-400, який містить 0,2% ВНТ при збільшенні $\times 4$ у звичайному вигляді (1), її бінарне зображення (2) та зображення (3) із виділеними (різними відтінками) кластерами за допомогою алгоритма Хошена–Копельмана. Інтегральна (а) та диференціальна (б) функції розподілу кластерів ВНТ за розмірами.⁴

На рисунку 4 наведено приклад визначення характеристик агрегатів нанотрубок для системи ПЕГ-400 + 0,2% ВНТ. Варто відмітити, що така форма кривих розподілу спостерігається не тільки для систем поліетер–ВНТ, а й є типовою для багатьох систем, наповнених ВНТ [9, 17, 22]. З максимуму на диференціальній кривій розподілу кластерів за розмірами (рис. 4, б) можна визначити середній радіус гірації $\langle R_g \rangle$, який для досліджуваної системи становить ≈ 10 мкм.

Використовуючи даний підхід провели обробку мікрофотографій для системи ППГ–ВНТ, приведених на рис. 1. Із одержаних функцій розподілу визначали максимальні розміри агрегатів (r_{\max}) для досліджуваних концентрацій ВНТ у системі. Результати розрахунків наведено на рис. 5.

З рисунку 5 видно, що максимальний розмір агрегатів змінюється стрибкоподібно в області концентрацій ВНТ від 0,3% до 0,5%. Такий ефект пов'язаний із перколяційним переходом і утворенням «неперервного» кластеру у цій області концентрацій ВНТ. Поріг перколяції для системи ППГ–ВНТ становить 0,45% [18]. При цьому переході r_{\max} зростає майже на порядок від 250

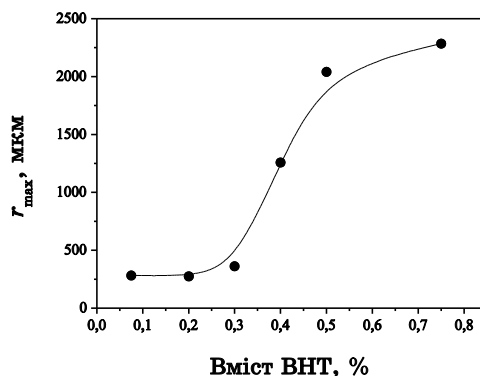


Рис. 5. Залежність максимальних розмірів агрегатів від концентрації нанотрубок у системі ППГ–ВНТ.⁵

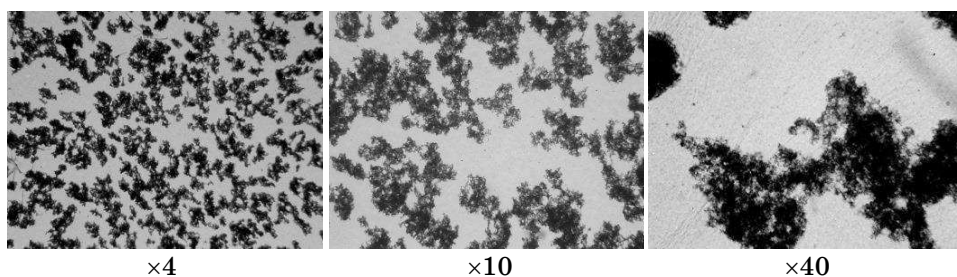


Рис. 6. Мікрофотографії систем ПЕГ-10000–ВНТ (0,3%) при різному збільшенні.⁶

мкм до 2,1 мм.

3.5. Вплив різних чинників на мікроструктуру систем поліетер–ВНТ

У дослідженні мікроструктури важливу роль відіграють експериментальні чинники, такі як умови дослідження, геометричні розміри зразків, якість їх поверхні тощо. Мікрофотографії, одержані методом оптичної мікроскопії, яку використовували для дослідження систем поліетер–ВНТ, мають свої особливості і потребують ґрунтовної аналізи. Підбір умов зйомки вносить деякий суб'єктивізм у загальну картину дослідження систем поліетер–ВНТ. На рисунку 6 наведено мікрофотографії для системи на основі ПЕГ-10000, яка містить 0,3% ВНТ, при різних збільшеннях.

Аналізуючи рис. 6, важко судити про подібність структурної організації або про масштабну інваріантність агрегатів із ВНТ. Проте, універсальною характеристикою, яка дає уявлення про

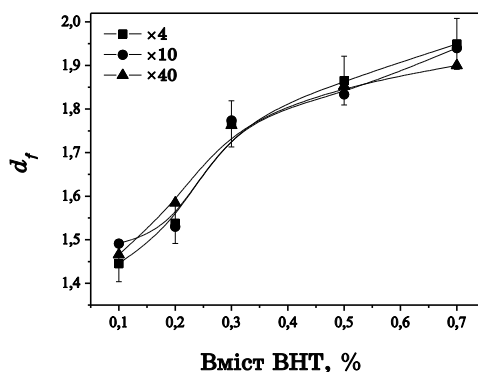


Рис. 7. Залежність фрактальної вимірності від вмісту ВНТ для системи ПЕГ-10000–ВНТ при різних збільшеннях мікроскопа.⁷

фрактальну природу структур із ВНТ, є фрактальна вимірність. При фрактальній аналізі передбачається, що фрактальний об'єкт, який вивчається, незалежно від масштабу його представлення, володіє властивістю самоподібності, яка полягає у тому, що в будь-якому масштабі його структурі властиві одні й ті ж геометричні особливості. Використовуючи методику, описану вище (рис. 2, *a* та рівняння (1)), було розраховано d_f для широкого діапазону концентрацій ВНТ у системі на основі ПЕГ-10000 і для різних умов зйомки. Результати розрахунків наведено на рис. 7. З рисунку 7 видно, що для всіх збільшень поведінка фрактальної вимірності є подібною: при всіх досліджуваних збільшеннях у межах похибки залишається незмінною зі зростанням ВНТ у системі. Отже, для агрегатів з ВНТ, які є реальними природними фракталами, при невеликих збільшенні або зменшенні масштабу властивість самоподібності зберігається. Тому структурі систем поліетер–ВНТ притаманна масштабна інваріантність, а її властивості можна описати у рамках фрактального або скейлінгового підходу.

Значний вплив на мікроструктуру систем поліетер–ВНТ мають умови приготування досліджуваних зразків [23]. На рисунку 8 наведено мікрофотографії для системи на основі ПЕГ із вмістом ВНТ поблизу порогу перколяції при різних умовах змішування. Як методи змішування, використовували ультразвукове змішування (УЗ) при різному часі оброблення та механічне змішування (МЗ).

З рисунку 8 видно, що фазова структура агрегатів ВНТ змінюється залежно від типу та часу змішування. При часі ультразвукового змішування, який становить 30 с, утворюється перколяційна сітка наповнювача у вигляді двох «квазифаз»: розпушеної з добре розвинутою (сірі області фази наповнювача) та щільною (темні області) поверхнями [23]. За допомогою програми ImageJ

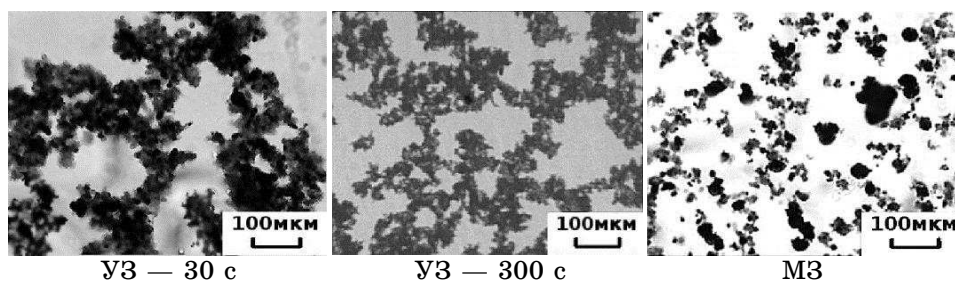


Рис. 8. Мікрофотографії систем на основі ППГ із вмістом 0,5% ВНТ.⁸

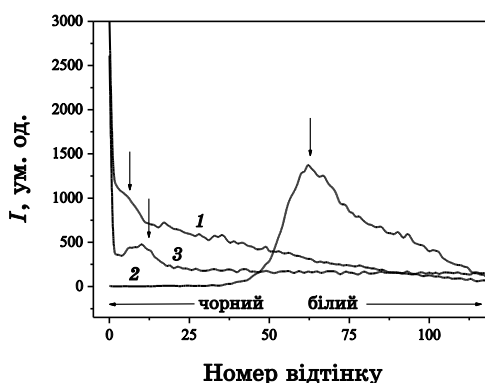


Рис. 9. Розподіл агрегатів ВНТ за щільністю для систем, приготованих у різних режимах: 1 — УЗ (30 с); 2 — УЗ (300 с); 3 — МЗ.⁹

v1.41., у результаті оброблення зображень можна одержати розподіл інтенсивності відтінків сірого кольору (номера відтінків від 0 до 255) для мікрофотографій досліджуваних систем. Із такого розподілу можна судити про щільність агрегатів ВНТ, які утворюються у системах на основі поліетерів [19].

На рисунку 9 наведено результати оброблення мікрофотографій для системи ППГ-ВНТ. Крива 1 на рис. 9 характеризує розподіл щільності кластерів за інтенсивністю для системи, яку приготовано методом УЗ протягом 30 с. Видно, що крива 1 має бімодальний характер: спостерігаються інтенсивний максимум, який відповідає номеру відтінку для майже чорного кольору, що вказує на формування щільних агрегатів, та менш інтенсивний, слабко виражений максимум, що вказує на присутність менш щільних агрегатів. Для систем, приготованих УЗ протягом 5 хв. (рис. 8 та крива 2 на рис. 9) спостерігаються лише розпушені агрегати з ВНТ, а щільні агрегати практично відсутні, на що вказує єдиний максимум на кривій розподілу. При механічному змішуванні (рис. 8 та крива 3 на рис. 9) практично всі нанотрубки перебува-

ТАБЛИЦЯ. Значення фрактальної вимірності для систем ППГ–ВНТ, модифікованих лапонітом.¹⁰

Вміст ВНТ	без ОЛП	з ОЛП	Вміст ВНТ	без ЛП	з ЛП
0,2	1,55	1,66	0,4	1,79	1,73
0,3	1,69	1,89	0,5	1,83	1,84

ють у вигляді щільних агрегатів та спостерігається незначне розпушення, на що вказує менш інтенсивний максимум на кривій розподілу.

Як правило, утворення агрегатів із ВНТ приводить до погіршення функціональних властивостей матеріялу через значне зменшення поверхні взаємодії між полімером і наповнювачем. Для подолання агрегації до складу системи типу полімер–ВНТ вводять різного роду модифікатори, наприклад, наночастинки оксидів [24], органоглини [25], сажу [26] тощо. Введення модифікатора до складу системи полімер–ВНТ значно впливає на її мікроструктуру. Для встановлення впливу модифікатора на фрактальну вимірність агрегатів із нанотрубок були проведені дослідження системи ППГ–ВНТ, модифікованої 0,1% лапоніту (ЛП) та органомодифікованого лапоніту (ОЛП). Вихідні характеристики наповнювачів, умови приготування зразків і мікрофотографії даних систем наведено у [8]. Величину фрактальної вимірності для досліджуваних систем розраховували, використовуючи методику описану вище (рис. 2, *a*). Результати розрахунків наведено у табл.

З таблиці видно, що введення модифікатора значно змінює фрактальну вимірність системи ППГ–ВНТ. За даними рентгеноструктурної аналізи частинки ЛП перебувають у формі тактоїдів (пачок із пластинок), а ОЛП ексфоліює, рівномірно розподіляючись у вигляді пластинок. З таблиці також видно, що введення ОЛП приводить до більшого зростання d_f системи, ніж введення ЛП. Цей ефект пояснюється різною величиною поверхні взаємодії між пластинками лапоніту та ВНТ. Отже, введення лише 0,1% ОЛП сприяє значному розпушенню агрегатів із ВНТ, що значно впливає на електричні властивості системи ППГ–ВНТ [8].

Іншим підходом для подолання агрегації нанотрубок є використання модифікованих ВНТ. Основною метою модифікації ВНТ є їх хемічна функціоналізація, тобто ковалентне прищеплення функціональних груп на поверхню нанотрубок [27]. Встановлено, що функціоналізація ВНТ приводить до їх ліпшої дисперсності у полімерній матриці [28]. Для встановлення впливу функціоналізації ВНТ на мікроструктуру систем на основі поліетерів проведено аналіз мікрофотографій системи ПЕГ-400, наповненого різними нанотрубками (не модифікованими й ОН-функціоналізова-

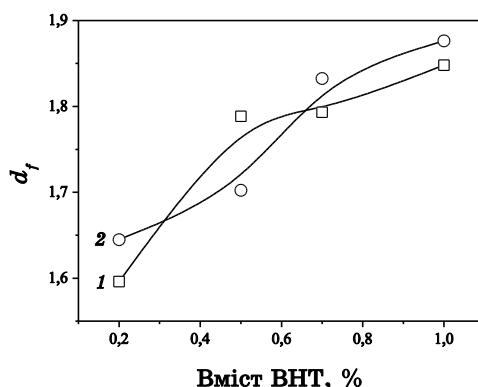


Рис. 10. Залежність фрактальної вимірності від вмісту ВНТ для системи на основі ПЕГ, наповненого немодифікованими (1) та ОН-функціоналізованими (2) нанотрубками.¹¹

ними). Вихідні характеристики нанотрубок, умови приготування зразків та мікрофотографії даних систем наведено у [29]. Величину фрактальної вимірності для досліджуваних систем розраховували, використовуючи методику описану вище (рис. 2, а). Результати розрахунків наведено на рис. 10.

З рисунку 10 видно, що поведінка фрактальної вимірності для досліджуваних систем, наповнених нанотрубками різного типу, значно відрізняється. При вмісті 0,2% ВНТ d_f системи, наповненої ОН-функціоналізованими нанотрубками, вища, ніж для системи, яка наповнена немодифікованими ВНТ. Це свідчить про кращий розподіл модифікованих нанотрубок у полімерній матриці завдяки відштовхуванню між окремими ВНТ. Проте, таке відштовхування приводить до зростання порогу перколяції у порівнянні із немодифікованими нанотрубками. Так, поріг перколяції для системи ПЕГ–ВНТ становить 0,5%, а для системи ПЕГ–ВНТ–ОН лежить в області від 0,6% до 0,7%. Такі висновки підтверджуються результатами дослідження електропровідності досліджуваних систем [29]. Немодифіковані ВНТ, завдяки потужним Ван-дер-Ваальсовим силам притягання, утворюють щільні агрегати, тому неперервний кластер утворюється при нижчих концентраціях у порівнянні із модифікованими ВНТ. Отже, функціоналізація ВНТ приводить до більш рівномірного розподілу нанотрубок у полімерній матриці, проте сприяє зростанню значення порогу перколяції.

4. ВИСНОВКИ

У результаті проведеної роботи були вивчені особливості мікро-

структури модельних систем на основі поліетерів і ВНТ, а також вплив різних чинників на структурну організацію ВНТ у поліетерній матриці. Встановлено, що у досліджуваних системах, при деякій пороговій концентрації ВНТ (0,45%) спостерігається типовий перколяційний перехід; при цьому ВНТ або їх агрегати утворюють сітку, яка пронизує весь об'єм досліджуваного матеріалу. Показано, що для систем на основі поліетерів та ВНТ величина ступеня макродисперсності нелінійно спадає зі зростанням вмісту нанотрубок. Така поведінка макродисперсності вказує на високу ступінь агрегації ВНТ у поліетерних матрицях. Виявлено, що для всіх досліджуваних поліетерних матриць, які є різними за своєю природою, ступінь макродисперсності є майже однаковим і змінюється лише у межах похибки. Цей факт свідчить про подібні процеси агрегації, які перебігають у даних системах. Встановлено, що максимальний розмір агрегатів змінюється стрибкоподібно в області концентрацій ВНТ від 0,3% до 0,5%. Такий ефект пов'язаний із перколяційним переходом і утворенням «неперервного» кластеру у цій області концентрацій ВНТ. Структурі систем поліетер–ВНТ притаманна масштабна інваріантність, а їх властивості можна описати у рамках фрактального або скейлінгового підходу.

Виявлено, що введення модифікатора значно змінює фрактальну вимірність системи ППГ–ВНТ. Показано, що фазова структура агрегатів ВНТ змінюється залежно від типу та часу змішування. При часі ультразвукового змішування, який становить 30 с, утворюється перколяційна сітка наповнювача у вигляді двох «квази-фаз»: розпушеної з добре розвинутою та щільною поверхнями. Встановлено, що введення третього компонента приводить до зростання фрактальної вимірності системи, а отже, і до розпушування агрегатів ВНТ. Виявлено, що функціоналізація ВНТ приводить до більш рівномірного розподілу нанотрубок у полімерній матриці, проте сприяє зростанню значення порогу перколяції.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, *Polymers*, **4**: 275 (2012).
2. M. J. Solomon and P. T. Spicer, *Soft Matter.*, **6**: 1391 (2010).
3. S. Bal, S. S. Samal, and U. K. Mohanty, *Amer. J. Mater. Sci.*, **1**: 5 (2011).
4. J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, *Carbon*, **44**: 1624 (2006).
5. M. Zhao, B. Ming, J. W. Kim, L. J. Gibbons, X. Gu, T. Nguyen, C. Park, P. T. Lillehei, J. S. Villarrubia, A. E. Vladar, and L. J. Alexander, *Nanotechnology*, **26**: 16901 (2015).
6. L. A. Bulavin, M. I. Lebovka, Yu. A. Kyslyi, S. V. Khrapatyi, A. I. Goncharuk, I. A. Melnyk, and V. I. Kovalchuk, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **56**: 217 (2011) (in Ukrainian); Л. А. Булавін, М. І. Лебовка, Ю. А. Кислий, С. В. Храпатий, А. І. Гончарук, І. А. Мельник, В. І. Ковальчук, *Укр. фіз.*

- журн., **56**: 217 (2011).
7. J. O. Aguilar, J. R. Bautista-Quijano, and F. Aviles, *eXPRESS Polym. Lett.*, **4**: 292 (2010).
 8. E. A. Lysenkov, N. I. Lebovka, Y. V. Yakovlev, V. V. Klepko, and N. S. Pivovarova, *Compos. Sci. Technol.*, **72**: 1191 (2012).
 9. O. Yaroshchuk, S. Tomylo, O. Kovalchuk, and N. Lebovka, *Carbon*, **68**: 389 (2014).
 10. A. V. Melezhyk, Yu. I. Sementsov, and V. V. Yanchenko, *Zhurn. Prikl. Khimii*, **78**: 938 (2005) (in Russian); А. В. Мележик, Ю. И. Семенцов, В. В. Янченко, *Журн. прикл. химии*, **78**: 938 (2005).
 11. E. Lysenkov, I. Melnyk, L. Bulavin, V. Klepko, and N. Lebovka, *Physics of Liquid Matter: Modern Problems. Springer Proceedings in Physics* (Eds. L. Bulavin and N. Lebovka) (Cham, Switzerland: Springer International Publishing: 2015), p. 165.
 12. J. Hoshen, *Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics*, **14**: 3438 (1976).
 13. M. O. Lisunova, Ye. P. Mamunya, N. I. Lebovka, and A. V. Melezhyk, *Eur. Polym. J.*, **43**: 949 (2007).
 14. J. Feder, *Fractals* (Dordrecht: Springer Science & Business Media: 2013).
 15. N. I. Lebovka, E. A. Lysenkov, A. I. Goncharuk, Yu. P. Gomza, V. V. Klepko, and Yu. P. Boiko, *J. Compos. Mater.*, **45**: 2555 (2011).
 16. I. A. Melnyk, L. A. Bulavin, S. V. Hrapaty, G. I. Dovbeshko, E. A. Solovyova, V. A. Mykhailyk, and N. I. Lebovka, *Khim. Fiz. Tekhnol. Poverkhni*, **6**: 20 (2015).
 17. O. Deriabina, N. Lebovka, L. Bulavin, and A. Goncharuk, *Physica E*, **59**: 150 (2014).
 18. E. A. Lysenkov, Y. V. Yakovlev, and V. V. Klepko, *Ukr. J. Phys.*, **58**, No. 4: 378 (2013).
 19. S. Pegel, T. Villmow, and P. Pötschke, *Polymer–Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications* (Eds. T. McNally and P. Pötschke) (Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited: 2011), p. 256.
 20. H. H. Le, G. Kasaliwal, and S. Ilisch, *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **06**: 326 (2009).
 21. G. R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Gödel, P. Pötschke, and G. Heinrich, *Polymer*, **51**: 2708 (2010).
 22. O. Yaroshchuk, S. Tomylo, and N. Lebovka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **595**: 75 (2014).
 23. Yu. V. Yakovlev, V. V. Klepko, and E. A. Lysenkov, *Polim. Zhurn.*, **36**: 53 (2014) (in Ukrainian); Ю. В. Яковлев, В. В. Клепко, Е. А. Лисенков, *Полім. журн.*, **36**: 53 (2014).
 24. P. Ciselli, R. Zhang, and Z. Wang, *Eur. Polym. J.*, **45**: 2741 (2009).
 25. M. Kotaki, K. Wang, M. L. Toh, L. Chen, S. Y. Wong, and C. B. He, *Macromolec.*, **39**: 908 (2006).
 26. J. F. Feller, S. Bruzard, and Y. Grohens, *Mater. Lett.*, **58**: 739 (2004).
 27. A. Hirsch and O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.*, **245**: 193 (2005).
 28. P. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. Kim, *Compos. Part A: Appl. Sci.*, **41**: 1345 (2010).
 29. E. A. Lysenkov, Yu. V. Yakovlev, and V. V. Klepko, *Fiz. Inzhen. Pov.*, **12**: 31 (2014) (in Ukrainian); Е. А. Лисенков, Ю. В. Яковлев, В. В. Клепко, *Фіз. інжен. пов.*, **12**: 31 (2014).

*V. O. Sukhomlynsky Mykolayiv National University,
Nicol'ska Str., 24,
54030 Mykolayiv, Ukraine

***Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
Kharkiv Roadway, 48,
02160 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Microphotographs of the system based on PPG and CNT at the magnification of $\times 20$. Content of nanotubes: *a*) 0.075%; *b*) 0.1%; *c*) 0.3%; *d*) 0.4%; *e*) 0.5%; *e*) 0.75%.

² **Fig. 2.** Number of cells necessary for coverage to the perimeter of aggregates, N , vs. the size of cell L (*a*); fractal dimension vs. the CNT content (*b*).

³ **Fig. 3.** Macrodistribution index vs. the CNT content for the polyether–CNT systems.

⁴ **Fig. 4.** Microphotograph of nanocomposite based on PEG-400, which contains 0.2% of CNT, at the magnification of $\times 4$: real image (1), binary image (2), image (3) with the selected clusters, using the Hoshen–Kopelman algorithm. Integral (*a*) and differential (*b*) functions of distribution of the CNT clusters' sizes.

⁵ **Fig. 5.** Maximal sizes of aggregates vs. the concentration of nanotubes in the PPG–CNT system.

⁶ **Fig. 6.** Microphotographs of the PEG-10000–CNT (0.3%) systems at different magnifications.

⁷ **Fig. 7.** Fractal dimension vs. the CNT content for the PEG-10000–CNT system at the different magnifications of microscope.

⁸ **Fig. 8.** Microphotographs of the PPG–CNT (0.5%) systems.

⁹ **Fig. 9.** Distribution of the CNT aggregates by a compactness for the systems prepared in the different modes: 1—US (30 s); 2—US (300 s); 3—MM.

¹⁰ **TABLE.** Values of fractal dimension for the PPG–CNT systems modified with laponite.

¹¹ **Fig. 10.** Fractal dimension vs. the CNT content for the system based on PEG filled with the unmodified (1) and OH-functionalized (2) CNT.