

PACS numbers: 61.41.+e, 61.43.Hv, 61.48.De, 64.60.ah, 72.80.Tm, 73.63.Fg, 81.40.Rs

## Вплив температури на перколяційну поведінку систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок

Е. А. Лисенков, В. В. Клепко\*, Ю. В. Яковлев\*

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

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

З використанням методів імпедансної спектроскопії й оптичної мікроскопії виконано дослідження електричних властивостей і перколяційної поведінки систем на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок. Виявлено, що зі збільшенням температури поріг перколяції збільшується з 0,35% до 0,38%, а критичний індекс електропровідності змінюється від 1,44 до 2,36. Встановлено, що в досліджуваних системах відбуваються два типи електропровідності: йонна й електронна. Показано, що при досягненні порогу перколяції, коли нанотрубки, які розподілені у полімерній матриці, мають найбільшу питому поверхню, енергія активації системи має мінімальне значення. Виявлено, що системи поліетиленоксид–вуглецеві нанотрубки характеризуються від’ємним температурним коефіцієнтом електроопору.

The investigation of electrical properties and percolation behaviour of the systems based on the polyethylene oxide and carbon nanotubes is performed using the methods of impedance spectroscopy and optical microscopy. As revealed, the percolation threshold increases from 0.35% to 0.38%, and the critical index of conductivity changes from 1.44 to 2.36 with the temperature increasing. As ascertained, there are two types of conductivity in the investigated systems: ionic and electronic ones. As shown, under reaching the percolation threshold, when nanotubes dispersed in a polymeric matrix have the most specific surface, the activation energy of the system is minimal. As revealed, the polyethylene oxide–carbon nanotubes’ systems have the negative temperature coefficient of electrical resistance.

С применением методов импедансной спектроскопии и оптической микроскопии выполнено исследование электрических свойств и перколяционного поведения систем на основе полиэтиленоксида и углеродных нано-

трубок. Обнаружено, что с увеличением температуры порог перколяции увеличивается с 0,35% до 0,38%, а критический индекс электропроводности изменяется от 1,44 до 2,36. Установлено, что в исследуемых системах осуществляются два типа электропроводности: ионная и электронная. Показано, что при достижении порога перколяции, когда нанотрубки, которые распределены в полимерной матрице, имеют наибольшую удельную поверхность, энергия активации системы имеет минимальное значение. Обнаружено, что системы полиэтиленоксид–углеродные нанотрубки характеризуются отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления.

**Ключові слова:** нанокompозити, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, перколяція, енергія активації.

*(Отримано 14 січня 2014 р.)*

## 1. ВСТУП

У зв'язку з широким застосуванням у сучасній техніці гетерогенних полімерних наносистем актуальним лишається питання про їх фізичні властивості та стабільність цих властивостей [1]. Проте в теперішній час деякі проблеми, пов'язані як з теоретичним описом, так і з застосуванням нанооповнених полімерних систем, залишаються маловивченими. Метастабільність електричних параметрів нанокompозитних матеріалів суттєво обмежує їх застосування в електронних приладах. Емпірично знайдено, що найбільш критичним параметром для вже сформованих зразків стосовно їх електрофізичних параметрів є температура [2].

Однією з важливих властивостей електропровідних нанокompозитів є зміна температурного коефіцієнта, який вказує або на зростання електричного опору композитів (додатний температурний коефіцієнт — ДТК), або на його зменшення (від'ємний температурний коефіцієнт — ВТК), у ході нагрівання. Ще однією важливою умовою застосування нанокompозитних матеріалів є їх стабільність під час експлуатації в навколишньому середовищі. Чимало досліджень було зроблено для вивчення температурної залежності електричних властивостей нанокompозитних матеріалів. Так, наприклад, у роботі [3] досліджували систему на основі поліетилену (ПЕ) надвисокої молекулярної маси та технічного вуглецю. Було показано, що для системи ПЕ–технічний вуглець молекулярної маси 145 млн. спостерігалися і ДТК, і ВТК. Для системи ПЕ–технічний вуглець молекулярної маси 630 млн. спостерігався лише ДТК, який був пов'язаний з топленням нанокompозита. У роботі [4] автори досліджували вплив вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на електричний опір як функцію температури, на прикладі системи ненасичений поліестер–вуглецеві нановолокна. Вони показали, що для даних

систем спостерігається значне підвищення електроопору зі зростанням температури (ДТК), особливо в області порогу перколяції (близько 1%). Для системи ПВДФ–ВНТ зі збільшенням температури спостерігається спочатку ДТК, який потім змінюється на ВТК [5]. Також у цій роботі було показано, що температура переходу від ДТК до ВТК нанокompозитних систем зміщувалася в область вищих температур, коли як наповнювач використовували функціоналізовані ВНТ. Автори роботи [6] описали зростання електроопору (ДТК) зі зростанням температури для системи ПЕВГ–ТВ в області топлення полімеру. Під час нагрівання, внаслідок розширення полімерної матриці, зростають проміжки між частинками ТВ, розміри яких перевищують критичну відстань, на якій відбувається тунелювання електронів. Подібний ефект спостерігали автори роботи [7], для системи ПЕНВГ–ВНТ для області температур вищих за температуру топлення.

Незважаючи на те що, дослідження температурної залежності електропровідності нанокompозитів привертають значну увагу науковців та є дуже актуальними, вони носять здебільшого констатувальний характер. Явище збільшення або зменшення електроопору зі зростанням температури та механізм впливу температури на перколяційну поведінку нанопоповнених систем є досить невивченими. Тому метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу температури на електричні властивості та вивчення механізмів переносу зарядів у нанопоповнених полімерних системах на прикладі модельної системи на основі поліетиленоксиду (ПЕО) на вуглецевих нанотрубках.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок.

Поліетиленоксид  $M_w = 10000$  виробництва компанії Aldrich був обраний полімерною матрицею. Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD при вмісті мінеральних домішок 0,1%; питома поверхня —  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ , зовнішній діаметр — 20 нм, довжина — 5–10 мкм [8]. Питома провідність  $\sigma$  спресованих КНТ (при тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить  $10 \text{ См}/\text{см}$ .

Перед використанням ПЕО зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2–6 годин при 80–100°C при залишковому тиску 300 Па. Зразки було виготовлено методом ультразвукового змішування за нормальних умов з допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст ВНТ варіювали в межах 0,1–1 мас.%. (далі — %).

Дослідження електричних властивостей виконували використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпе-

дансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну ( $Z'$ ) та уявну ( $Z''$ ) частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу було визначено електропровідність при постійному струмі  $\sigma_{dc} = d / (SR_{dc})$ , де  $S$  — площа зразка,  $d$  — товщина зразка, використовуючи методику, описану в [9]. Виміри виконували при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц–2 МГц. Постійний проміжок між електродами становив 0,11 мм. Температурний інтервал вимірювань складав від 20°C до 80°C.

Для одержання мікрознімків досліджуваних систем використовували оптичний мікроскоп (Ningbo Sunny Instruments Co., Ltd, Китай), в окуляр якого вмонтовано цифровий апарат, з'єднаний з комп'ютером. Досліджувані зразки поміщали в скляну комірку, товщиною 100 мкм.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Перколяційна поведінка системи ПЕО–ВНТ

Полімерні системи, наповнені ВНТ, що мають провідні властивості, завдяки гнучкості та нанорозмірам нанотрубок, характеризуються дуже низькою критичною перколяційною концентрацією (порогом перколяції). Перехід діелектрик–провідник частково описується перколяційною теорією, яка, зазвичай, використовується для встановлення відношення між мікроструктурою даних систем та їх фізичними властивостями [10, 12]. Згідно з перколяційною теорією, в системах після порогу перколяції співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача описується за допомогою наступного скейлінгового закону [10]:

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

де  $\sigma$  — провідність системи;  $p$  — масова частка провідного нанонаповнювача;  $p_c$  — критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції);  $t$  — показник степеня, критичний індекс електропровідності, який, в основному, залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії.

На рисунку 1 зображено залежність електропровідності при постійному струмі від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ПЕО–ВНТ. Стрибокподібна зміна електропровідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,3–0,6%. При вмісті 0,7% ВНТ електропровідність системи більш ніж на два порядки вища за електропровідність до порогу перколяції.

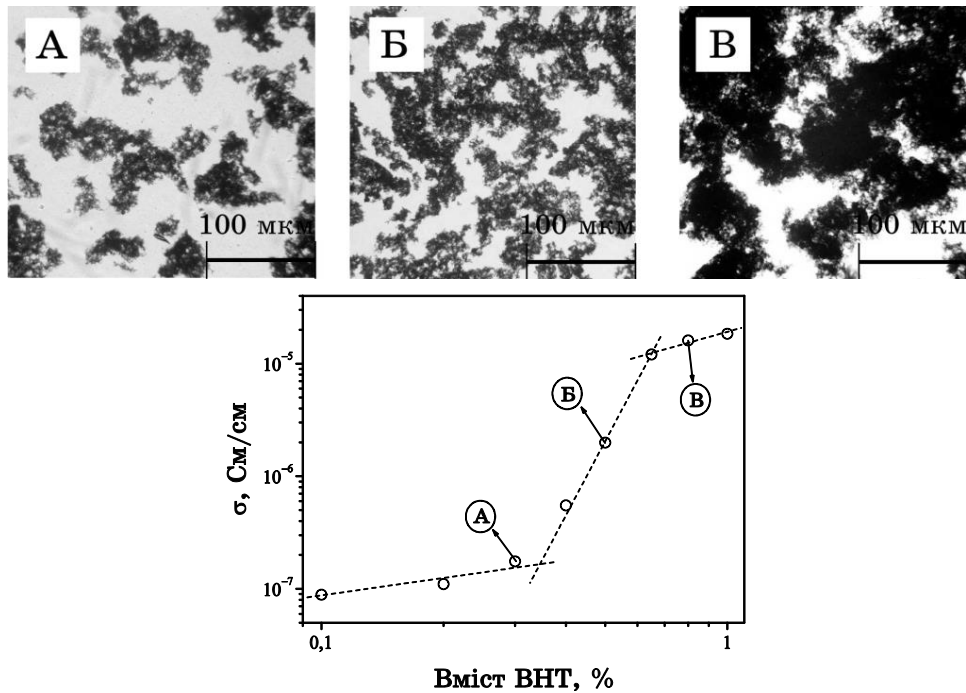


Рис. 1. Перколяційна крива для системи ПЕО–ВНТ за температури 20°C. На вкладці показані мікрофотографії для різних концентрацій ВНТ.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівняння (1) для опису експериментальних даних (рис. 1), визначили значення порогу перколяції ( $p_c$ ) та критичного індексу  $t$ , який характеризує структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Значення порогу перколяції для системи ПЕО–ВНТ становить 0,35%, а  $t = 1,44 \pm 0,05$ , що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [13, 14]. Низьке значення порогу перколяції для даної системи пояснюється великою анізотрією форми ВНТ (відношення довжина/діаметр становить приблизно 100–200), а також високим ступенем кристалічності даного полімеру [15].

Утворення «нескінченного» перколяційного кластера підтверджується мікроскопічними дослідженнями. На вкладці до рис. 1. наведено мікрофотографії системи ПЕО–ВНТ при різному вмісті наповнювача. Видно, що при невеликих наповненнях (0,2%), у полімерній матриці спостерігаються лише поодинокі кластери з агрегатів ВНТ, які не контактують між собою. Після досягнення порогу перколяції (0,5%) агрегати нанотрубок починають контактувати між собою, утворюючи перколяційний кластер. При високому вмісті наповнювача (0,8%), ВНТ утворюють великі агрегати, які фор-

мують розгалужену сітку з електропровідних шляхів переносу зарядів.

Значення критичного індексу  $t$  значно нижче за теоретичне значення  $t \approx 2$ . Згідно з [13], значення  $t \approx 2$  передбачає статистичний розподіл провідних частинок у діелектричному середовищі. Такі низькі значення  $t$  дуже близькі до значень, одержаних для систем поліпоксид-ВНТ ( $t=1,2$ ) [16] та полівініловий спирт-ВНТ ( $t=1,36$ ) [17]. У нашому випадку низьке значення критичного індексу  $t$  не вказує на зменшення розмірності системи, а, очевидно, пояснюється процесами агрегації ВНТ після приготування даних систем (факт сильної агрегації підтверджується мікроснімками). На нашу думку, формування провідної сітки, завдяки сильному притяганню між індивідуальними ВНТ, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірний розподіл частинок нанонаповнювача.

### 3.2. Вплив температури на перколяційні процеси в системі ПЕО-ВНТ

Для встановлення впливу температури на перколяційну поведінку систем нанонаповнених систем, було одержано залежності електропровідності від вмісту нанотрубок при різних значеннях температур. Результати вимірювань наведено на рис. 2.

З рисунка 2 видно, що зі збільшенням температури, перколяційні криві не змінюють свій загальний вигляд. Проте простежується значний вплив температури на величину електропровідності. Так при вмісті наповнювача 0,1%, зі збільшенням температури електропровідність зростає більш ніж на порядок, що пов'язано з пере-

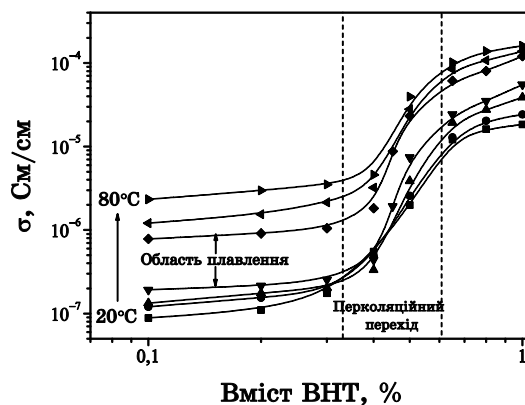


Рис. 2. Перколяційні криві для системи ПЕО-ВНТ у температурному інтервалі від 20°C до 80°C.

ходом полімерної матриці з кристалічного стану в аморфний розплав, що призводить до значного підвищення рухливості полімерних макромолекул.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівняння (1) для опису експериментальних даних (рис. 2), визначили значення порогу перколяції  $p_c$  та критичного індексу електропровідності  $t$ . Значення порогів перколяції та критичних індексів електропровідності для системи ПЕО–ВНТ наведено в табл. 3 таблиці видно, що значення порогів перколяції ненабагато збільшуються з підвищенням температури. Цей ефект пояснюється тим, що зі зростанням температури, рухливість полімерних макромолекул зростає, при цьому починають рухатися нанотрубки, які через сильні Ван дер Ваальсові сили притягання, агрегують між собою. Отже, зі зростанням температури, рівень агрегації ВНТ збільшується, що призводить до більш високих значень порогів перколяції.

Залежність критичного індексу електропровідності  $t$  від температури є нелінійною і виявляє екстремальну поведінку (рис. 3). Індекс спочатку зростає, досягаючи максимуму при  $50^\circ\text{C}$ , що майже дорівнює  $T_{\text{топ}}$  полімерної матриці, а потім знижується. Значення  $t$  коливаються в межах від 1,44 до 2,36. Отже, зі зростанням температури, підвищується рухливість полімерної матриці, що уможливорює нанотрубкам займати найбільш енергетично вигідні позиції.

ТАБЛИЦЯ. Залежність параметрів співвідношення (1) від температури.

Температура	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Параметр							
$p_c, \%$	0,35	0,35	0,36	0,38	0,38	0,37	0,38
$t$	1,44	1,47	1,8	2,36	1,78	1,54	1,52

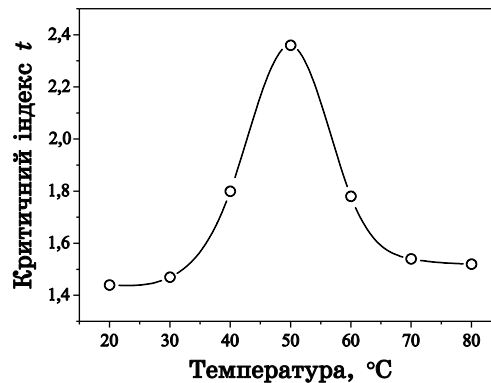


Рис. 3. Залежність критичного індексу електропровідності від температури для системи ПЕО–ВНТ.

Це приводить до того, що ВНТ більш рівномірно розподіляються в полімері без значної агрегації, тому що все ще присутні в матриці кристаліти перешкоджають дії Ван дер Ваальсових сил. Тому критичний індекс зростає, і його значення приблизно дорівнює теоретичному  $t \approx 2$ .

При температурі  $50^\circ\text{C}$  нанокомпозит перебуває в стані передтоплення (максимальна рухливість у твердому стані), тому розподіл є найбільш рівномірний, а  $t = 2,36$ . При переході полімеру в розтоп, рухливість значно зростає, а кристаліти руйнуються, що призводить до значної агрегації ВНТ, що і підтверджується зниженням критичного індексу електропровідності.

Вплив температури на перколяційну поведінку можна також спостерігати на температурній залежності провідності для систем ПЕО–ВНТ з різним вмістом нанотрубок. Такі залежності наведено на рис. 4. З рисунка видно, що графіки  $\sigma(T)$  мають однакову форму при зміні концентрації ВНТ. На всіх кривих в області  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  спостерігається невеликий стрибок електропровідності, який пов'язаний з топленням полімерної матриці. Також спостерігається різке збільшення провідності при переході через поріг перколяції (0,35%).

З рисунка 4 також видно, що для системи ПЕО–ВНТ за всіх досліджуваних концентрацій нанотрубок спостерігається зростання електропровідності з температурою, що свідчить про існування від'ємного температурного коефіцієнта. При допороговому вмісті нанотрубок наявність ВТК вказує на йонний тип провідності, при якому електропровідність системи зростає. Після досягнення системою порогу перколяції, ВТК, скоріш за все, пов'язаний з «реагрегацією» нанотрубок. Якщо розглянути агрегацію наночастинок у полімерній матриці як динамічний процес, то зі зростанням темпе-

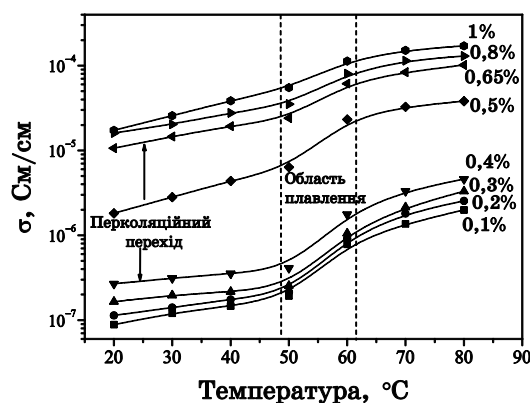


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності для системи ПЕО–ВНТ.



ратури, рух макромолекул стає більш інтенсивним. При цьому енергія макромолекул зростає та існує ймовірність того, що вона може зруйнувати великий агрегат з ВНТ, сила міжмолекулярної взаємодії між якими не дуже велика. Тому, внаслідок руху полімерних макромолекул, відбувається «реагрегація» нанотрубок у великих кластерах у менші, що призводить до зростання електропровідності [18]. Ще одним поясненням ВТК є утворення в системі ПЕО–ВНТ провідних каналів, у яких транспорт іонів відбувається набагато швидше, ніж у полімерній матриці [19].

### 3.3. Залежність механізму електропровідності в системі ПЕО–ВНТ від температури

Електропровідність твердих композитів та рідких суспензій, наповнених нанотрубками, забезпечується комплексом механізмів переносу зарядів, які основані на збільшенні кількості контактів між ВНТ через їх Броунів рух [20], наявності тунелювання або перескоків зарядів [21], трансляційній і орієнтаційній рухливості нанотрубок внаслідок прикладання електромагнітного поля при вимірюваннях [22]. Проте, у випадку дослідження полімерних нанокомпозитних систем на основі матриць з достатньо високою власною провідністю, визначальним є механізм, який пов'язаний із сегментальною рухливістю полімерних макромолекул. У роботі [23] було показано, що в системі поліптер–ВНТ існує два типи електропровідності: йонна й електронна; до того ж внесок йонної провідності досить великий. Цей внесок пояснюється тим, що навколо ВНТ утворюються провідні канали з полімеру, який знаходиться в міжфазному шарі та має значно вищу провідність, ніж матриця [19]. При утворенні «нескінченного» (перколяційного) кластера з ВНТ, утворюється подібний кластер з провідних каналів «модифікованого» полімеру. Тому для систем даного типу, після досягнення порогу перколяції, досить важко розділити внески йонної та електронної провідності.

Наявність внеску йонної провідності, яка пов'язана з полімерною матрицею, підтверджується рис. 2 та 4. З рисунків видно, що навіть після досягнення порогу перколяції при топленні полімеру, коли значно зростає рухливість полімерних макромолекул, електропровідність системи збільшується. На те, що цей тип електропровідності є йонним, вказує той факт, що електропровідність зростає зі збільшенням температури.

Для опису температурної залежності електропровідності та ідентифікації механізму переносу заряду в нанонаповнених системах використовують узагальнену модель температурного флуктуаційно індукваного тунелювання (FIT) [21], яка може застосовуватися для опису систем, наповнених ВНТ [20]. Ця модель передбачає на-

ступню залежність електропровідності від температури [20]:

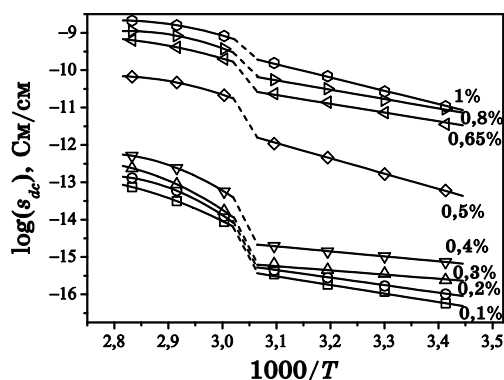
$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{W}{k(T + T_0)}\right), \quad (2)$$

де  $W$  — енергія, яка потрібна електрону, щоб подолати потенціальний бар'єр між провідними кластерами;  $T_0$  — гранична температура, вище якої перенесення зарядів переважно відбувається за стрибковим механізмом. Згідно з роботою [24], для систем, наповнених нанотрубками,  $T_0$  зменшується зі збільшенням вмісту наповнювача від 100 К до 30 К. Оскільки у даній роботі вимірювання виконувалися в області відносно високих температур, то величиною  $T_0$  в рівнянні (2) можна знехтувати. Тоді співвідношення (2) набуде вигляду:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right). \quad (3)$$

Співвідношення (3) є класичним Арреніусовим співвідношенням, в якому  $E_A$  — енергія активації [9].

Детальний аналіз експериментальних даних температурних залежностей електропровідності, яких наведено на рис. 5 в Арреніусових координатах, показав, що ці залежності добре описуються рівнянням (3) лише в області температур до процесу топлення. Вище за  $T_{пл}$ , залежність електропровідності від температури має нелінійний характер. Цей факт можна пояснити тим, що вище за температуру топлення вся полімерна матриця переходить в аморфний стан, в якому дрейфовий транспорт носіїв заряду переважає над перескоками зарядів у кристалічній фазі. Тому така залежність електропровідності свідчить про значний внесок вільного об'єму та сегментальної рухливості полімерної матриці на процеси переносу



**Рис. 5.** Залежність електропровідності від температури в Арреніусових координатах для системи ПЕО–ВНТ.

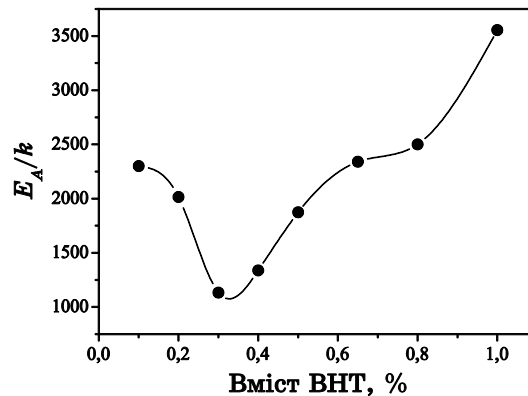
зарядів, а сама залежність  $\sigma(T)$  описується співвідношенням Воге-ля–Таммана–Фальчера [9]:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (4)$$

де  $B$  — енергія псевдоактивації даного полімеру, що визначається природою матеріалу, а точніше часткою вільного об'єму, характерного для даного полімеру;  $T_0$  — Вогелева температура, тобто температура такого стану полімеру, в якому частка вільного об'єму дорівнює нулю;  $\sigma_0$  — провідність при постійному струмі за умови  $T \rightarrow T_0$ .

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівняння (3) для опису експериментальних даних, в області температур до  $T_{пл}$  (рис. 5.) визначили значення енергії активації для системи ПЕО–ВНТ. Значення коефіцієнтів кореляції для апроксимації експериментальних даних, використовуючи рівняння (3), становили 0,945–0,995. Залежність енергії активації від вмісту нанотрубок наведена на рис. 6.

З рисунка 6. видно, що  $E_A$  змінюється немонотонно і виявляє екстремальну поведінку. Вона спочатку спадає, досягає мінімуму, при вмісті нанотрубок приблизно рівному  $p_c$ , а потім зростає. Зниження енергії активації від вмісту наповнювача є типовою для систем на основі неполімерних матриць та ВНТ. Так, подібну поведінку  $E_A$  було одержано для суспензій хлороформ–ВНТ і толуен–ВНТ [25] та рідкокристалічних матриць ЕВВА–ВНТ [26]. Автори пояснювали лінійне зниження енергії активації зі збільшенням вмісту ВНТ зменшенням відстані між нанотрубками та перколяційними процесами, що полегшує перенесення зарядів.



**Рис. 6.** Залежність енергії активації від вмісту нанотрубок для систем на основі ПЕО-10000.

Проте після досягнення мінімуму, енергія активації системи ПЕО-10000–ВНТ поступово зростає. Цей факт пов'язаний з особливістю полімерних нанонаповнених систем. Введення до складу кристалічного полімеру наповнювача з розвиненою поверхнею призводить до зниження ступеня кристалічності матриці. Біля поверхні нанонаповнювача утворюється аморфний міжфазний шар, енергія активації макромолекул в якому набагато менша, ніж у кристалічній фазі полімеру. Відомо, що найбільша поверхня нанотрубок у системах на основі поліестеру, спостерігається в околі порогу перколяції [27]. Цим і пояснюється мінімум на рис. 6. При концентраціях наповнювача, більших ніж 0,4%, ВНТ починають утворювати агрегати (можливо, незмочені матрицею), що призводить до зменшення поверхні наповнювача, яка здатна до взаємодії з матрицею. Зменшення доступної поверхні нанотрубок призводить до зменшення провідних каналів (міжфазних шарів), що утруднює рух полімерних макромолекул через їх перехід у кристалічний стан, а отже і транспорт зарядів.

З ростом концентрації наповнювача вище величини порога перколяції енергія активації системи зростає. Така залежність  $E_A$  від вмісту нанотрубок вказує на дуже високий ступінь агрегації ВНТ і, як наслідок, зменшення поверхні розподілу матриця–наповнювач.

#### 4. ВИСНОВКИ

Отже, внаслідок виконаних досліджень, можна зробити висновок, що електричні властивості та перколяційна поведінка нанонаповнених систем на основі поліетиленоксиду залежать температури.

Дослідження електропровідності систем ПЕО–ВНТ показали, що вони виявляють перколяційну поведінку. Поріг перколяції для цієї системи за кімнатної температури становить 0,35%. Утворення перколяційного кластеру підтверджується результатами оптичної мікроскопії. Підвищення температури призводить до зростання порогу перколяції та до появи екстремальної поведінки критичного індексу електропровідності, який досягає максимуму при температурі, близькій до температури топлення полімерної матриці. Для даної системи спостерігається від'ємний температурний коефіцієнт електроопору, який, можливо, пов'язаний з «реагрегацією» нанотрубок при нагріванні або зі значним внеском йонного типу електропровідності.

Показано, що енергія активації системи виявляє екстремальну поведінку. Мінімальне її значення спостерігається при концентрації нанотрубок, яка дорівнює порогу перколяції. У цьому випадку питома поверхня ВНТ у системі є максимальною.

Зі зростанням вмісту ВНТ у полімерній матриці відбувається їх агрегація, що призводить до зростання енергії активації.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, No. 13: 1899 (2001).
2. В. В. Пасынков, *Материалы электронной техники* (Москва: Высшая школа: 1980).
3. C. Zhang, C.-A. Ma, P. Wang, and M. Sumita, *Carbon*, **43**, No. 12: 2544 (2005).
4. T. Natsuki, Q.-Q. Ni, and S.-H. Wu, *Polymer Engineering and Science*, **48**, No. 7: 1345 (2008).
5. Q. Li, Q. Z. Xue, X. L. Gao, and Q. B. Zheng, *eXPRESS Polymer Letters*, **3**, No. 12: 769 (2009).
6. M. Hindermann-Bishoff and F. Ehrburger-Dolle, *Carbon*, **39**, No. 3: 375 (2001).
7. M. O. Lisunova, Y. P. Mamunya, N. I. Lebovka, and A. V. Melezhyk, *European Polymer Journal*, **43**, No. 3: 949 (2007).
8. Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, Ю. А. Куницький, *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**, № 2: 361 (2010).
9. A. Kyritsis, P. Pissis, and J. Grammatikakis, *J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*, **33**: 1737 (1995).
10. S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, No. 25: 1722 (1971).
11. I. Webman, J. Jortner, and M. H. Cohen, *Phys. Rev. B*, **16**, No. 6: 2593 (1977).
12. S. D. McCullen, D. R. Stevens, W. A. Roberts, S. S. Ojha, L. I. Clarke, and R. E. Gorga, *Macromolecules*, **40**, No. 4: 997 (2007).
13. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis: 1994).
14. J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, and M. Matsuo, *Carbon*, **47**: 1311 (2009).
15. Y. J. Li, M. Xu, and J. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 072902 (2006).
16. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**: 5893 (2003).
17. B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadec, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W. J. Blau, *J. Appl. Phys.*, **92**, No. 7: 4024 (2002).
18. M.-K. Seo, K.-Y. Rhee, and S.-J. Park, *Current Applied Physics*, **11**: 428 (2011).
19. Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Давиденко, В. В. Клепко, М. А. Рехтета, *Фізика конденсованих високомолекулярних систем*, **14**: 15 (2010).
20. Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y.-C. Chung, and H. G. Yoon, *Carbon*, **43**: 23 (2005).
21. P. Sheng, *Phys. Rev. B*, **21**: 2180 (1980).
22. C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M.-K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. S. P. Shaffer, *Polymer*, **46**: 877 (2005).
23. E. A. Lysenkov and V. V. Klepko, *Ukrainian Journal of Physics*, **56**, No. 5: 484 (2011).
24. E. Logakis, Ch. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, J. Pionteck, P. Potschke, M. Micusik, and M. Omastova, *Polymer*, **50**: 5103 (2009).
25. L. Liu, Y. Yang, and Y. Zhang, *Physica E*, **24**: 343 (2004).
26. N. Lebovka, T. Dadakova, L. Lysetskiy, O. Melezhyk, G. Puchkovska, T. Gavrilko, J. Baran, and M. Drozd, *Journal of Molecular Structure*, **887**: 135 (2008).
27. Е. А. Лисенков, Ю. П. Гомза, В. В. Давиденко, В. В. Клепко, *Полімерний журнал*, **32**, № 2: 99 (2010).

## REFERENCES

1. E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, No. 13:

- 1899 (2001).
2. V. V. Pasynkov, *Materialy Ehlektronnoy Tekhniki* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1980) (in Russian).
  3. C. Zhang, C.-A. Ma, P. Wang, and M. Sumita, *Carbon*, **43**, No. 12: 2544 (2005).
  4. T. Natsuki, Q.-Q. Ni, and S.-H. Wu, *Polymer Engineering and Science*, **48**, No. 7: 1345 (2008).
  5. Q. Li, Q. Z. Xue, X. L. Gao, and Q. B. Zheng, *eXPRESS Polymer Letters*, **3**, No. 12: 769 (2009).
  6. M. Hindermann-Bishoff and F. Ehrburger-Dolle, *Carbon*, **39**, No. 3: 375 (2001).
  7. M. O. Lisunova, Y. P. Mamunya, N. I. Lebovka, and A. V. Melezhyk, *European Polymer Journal*, **43**, No. 3: 949 (2007).
  8. Eh. A. Lysenkov, Yu. P. Gomza, V. V. Klepko, and Yu. A. Kunitskiy, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **11**, No. 2: 361 (2010) (in Ukrainian).
  9. A. Kyritsis, P. Pissis, and J. Grammatikakis, *J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*, **33**: 1737 (1995).
  10. S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, No. 25: 1722 (1971).
  11. I. Webman, J. Jortner, and M. H. Cohen, *Phys. Rev. B*, **16**, No. 6: 2593 (1977).
  12. S. D. McCullen, D. R. Stevens, W. A. Roberts, S. S. Ojha, L. I. Clarke, and R. E. Gorga, *Macromolecules*, **40**, No. 4: 997 (2007).
  13. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis: 1994).
  14. J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, and M. Matsuo, *Carbon*, **47**: 1311 (2009).
  15. Y. J. Li, M. Xu, and J. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 072902 (2006).
  16. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**: 5893 (2003).
  17. B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadec, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W. J. Blau, *J. Appl. Phys.*, **92**, No. 7: 4024 (2002).
  18. M.-K. Seo, K.-Y. Rhee, and S.-J. Park, *Current Applied Physics*, **11**: 428 (2011).
  19. E. A. Lysenkov, Yu. P. Gomza, V. V. Davidenko, V. V. Klepko, and M. A. Rekheta, *Fizyka Kondensovanykh Vysokomolekulyarnykh System*, **14**: 15 (2010) (in Ukrainian).
  20. Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y.-C. Chung, and H. G. Yoon, *Carbon*, **43**: 23 (2005).
  21. P. Sheng, *Phys. Rev. B*, **21**: 2180 (1980).
  22. C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M.-K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. S. P. Shaffer, *Polymer*, **46**: 877 (2005).
  23. Eh. A. Lysenkov and V. V. Klepko, *Ukrainian Journal of Physics*, **56**, No. 5: 484 (2011).
  24. E. Logakis, Ch. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, J. Pionteck, P. Potschke, M. Micusik, and M. Omastova, *Polymer*, **50**: 5103 (2009).
  25. L. Liu, Y. Yang, and Y. Zhang, *Physica E*, **24**: 343 (2004).
  26. N. Lebovka, T. Dadakova, L. Lysetskiy, O. Melezhyk, G. Puchkovska, T. Gavrilko, J. Baran, and M. Drozd, *Journal of Molecular Structure*, **887**: 135 (2008).
  27. Eh. A. Lysenkov, Yu. P. Gomza, V. V. Davidenko, and V. V. Klepko, *Polimernyi Zhurnal*, **32**, No. 2: 99 (2010) (in Ukrainian).