

О.І. Аксіментьєва¹, Г.В. Мартинюк²

Перколяційні явища в полімерних композитах з електропровідними полімерними наповнювачами

¹Львівський національний університет імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 6/8, Львів 79005, aksimen@ukr.net

²Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Платова, 31, в, Рівне, 33000, galmart@ukr.net

Вивчено електричні властивості полімерних нанокompозитів на основі діелектричних полімерних матриць різного типу і електропровідних полімерних наповнювачів – поліортогалуїдину, поліортоанізидину та поліаніліну. Показано, що концентраційна залежність питомої електропровідності від вмісту наповнювачів має перколяційний характер з низьким „порогом перколяції”, який залежить від природи полімерної матриці та поліаміноарену і становить 1.7–10.0 об. %. Розраховані критичні параметри електропровідності характерні для утворення нескінченного 3-х вимірного кластера провідності і свідчать про суттєвий вплив природи компонентів та морфології матеріалу на процеси перенесення заряду в таких системах.

Ключові слова: електричні властивості, перколяційні явища, поріг перколяції, полімерна матриця, електропровідний наповнювач.

Подано до редакції 17.11.2021; прийнято до друку 28.12.2021.

Вступ

Стрімкий розвиток сучасних технологій вимагає створення „інтелектуальних” або „розумних” полімерних наноматеріалів, які б забезпечили широкий спектр функціональних властивостей, легкість переробки та екологічну стабільність [1-10]. Використання в структурі „інтелектуального” матеріалу електропровідних полімерних наповнювачів дозволяє створювати високоефективні пристрої нового покоління: гнучкі сенсори [3, 6], біосенсори [4, 8], суперконденсатори [9], антистатичні та антирадарні покриття [10], сонячні комірки [5, 7], органічні дисплеї [11], принцип дії яких базується на зміні електронних властивостей спряжених полімерів [1, 5, 12-14].

Електропровідні спряжені поліаміноарени на основі поліаніліну та його похідних мають власну електронну провідність і виступають в композитах з полімерними матрицями як електропровідні наповнювачі [6]. При цьому поєднують в собі високу електропровідність і стабільність [5, 12, 15],

характеризуються простотою синтезу та відносно низькою собівартістю. Ці полімери можна розглядати як „синтетичні нанометали” з діаметром частинок 10–20 нм і унікальними електронними, оптичними, електрохімічними та каталітичними властивостями, здатністю поглинати радіоактивні промені. Під дією електричного потенціалу або хімічних агентів електропровідні полімери можуть оборотно окиснюватися або відновлюватися, змінюючи таким чином електропровідність, роботу виходу електрона, оптичне поглинання та інші властивості [5, 15]. Відомо, що в полімер-полімерних системах, які утворюють діелектричні полімерні матриці різного типу, електропровідність може проявлятися вже за малого вмісту електропровідного наповнювача [6, 14].

Вивчення перколяційних явищ у наповнених полімерних системах є важливим фундаментальним завданням, оскільки опис властивостей систем в околі критичної точки відкриває перспективи для створення наноматеріалів з прогнозованими функціональними характеристиками.

Особливість електропровідних полімер-полімерних композитів полягає в тому, що

поліпшення електричних, оптичних властивостей досягається за дуже низьких концентрацій наповнювачів ($\leq 5\%$ об.) і залежить від їх ступеня дисперсності та міжфазної взаємодії наповнювач – матриця [6]. За деякої критичної концентрації електропровідного наповнювача, значення якої для різних систем суттєво відрізняються, спостерігається стрибкоподібна зміна властивостей [6, 14].

За малого вмісту наповнювача величина провідності (σ) близька до провідності полімеру матриці, в цьому випадку електропровідні частинки або агрегати частинок ізольовані одна від одної. Збільшення вмісту наповнювача до граничного вмісту приводить до різкого переходу з непровідного стану у провідний (відбувається фазовий перехід ізолятор- провідник) з відповідним значенням провідності (σ_c). При цьому всі частинки наповнювача повністю делокалізуються по об'єму полімерній матриці, а утворений композит має максимальну провідність, і як наслідок, формується нескінченний кластер провідності [16-19], схематично зображений на рис. 1.

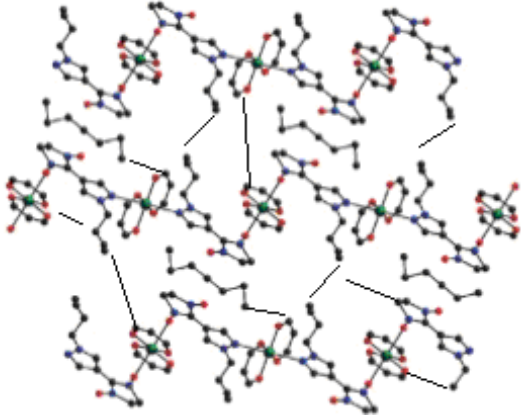


Рис. 1. Схематичне зображення нескінченного кластера провідності

Для наукового пояснення складної залежності електропровідності від вмісту електропровідного наповнювача в композиційних матеріалах (двофазних системах) розроблено теорію, яка сформульована для неперервного середовища і дістала назву „теорія перколяції”. Ця теорія визначає величину критичної об’ємної концентрації провідної фази φ_c , тобто поріг перколяції, що дозволяє здійснити перехід ізолятор – провідник в стохастичних системах [6, 16– 19].

Теорія перколяції (протікання, просочування) – математична теорія яка використовується у хімії, фізиці та інших галузях науки, що описує виникнення нескінченних зв’язаних структур (кластерів), у випадкових (стохастичних) середовищах, що складаються з окремих елементів [20].

Ця теорія дає змогу описати процеси найрізноманітнішої природи, в умовах, коли за поступової зміни одного з параметрів (наприклад, концентрації) властивості системи змінюються стрибкоподібно [16, 17]. В хімії теорія перколяції застосовується для опису процесів полімеризації, аналізу взаємного розподілу фаз у різних середовищах. Перколяційні процеси можуть також

приводити до самоорганізації і утворення наноструктур. Об’єкти, які утворюються при перколяції, є фракталами. У багатьох публікаціях [16, 17, 20-22] представлені різноманітні моделі, що характеризують залежність порогу перколяції від вмісту провідного наповнювача.

Для опису концентраційної залежності електропровідності наповнених гетерогенних композиційних систем можна використовувати основні підходи теорії ефективного середовища та симетричну формулу Бруггемана: [22]

$$(1-p) \frac{(\sigma_{DC} - \sigma_m)}{2\sigma_{DC} + \sigma_m} + p \frac{(\sigma_{DC} - \sigma_f)}{2\sigma_{DC} + \sigma_f} = 0 \quad (1)$$

σ_f , σ_m , σ_{DC} – електропровідності наповнювача, полімерної матриці та композита, відповідно. p – ефективний об’ємний вміст наповнювача.

Основним рівнянням перколяційної теорії (моделі Кіркпатріка або скейлінгового закону) у наповнених полімерних системах, що відображає залежність електропровідності σ від об’ємного вмісту наповнювача φ після порогу перколяції, є залежність:

$$\sigma \propto (\varphi - \varphi_c)^t \quad (2)$$

де φ – об’ємна частка наповнювача, φ_c – поріг перколяції, тобто найменший вміст наповнювача, при якому утворюється неперервний кластер провідності за виконання умови $\varphi > \varphi_c$; t – критичний індекс електропровідності.

Для визначення критичних параметрів будують логарифмічну залежність $\lg \sigma - \lg(\varphi - \varphi_c)$, нахил отриманої прямої дає значення t .

Для тривимірної системи універсальна константа (t) набуває значень 1,6 –2,06, яка в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери, та від їх взаємодії [20-23].

I. Експериментальна частина

В даній роботі досліджено електричні властивості полімер-полімерних композитів на основі діелектричних полімерних матриць різного типу та електропровідних полімерних наповнювачів. Як полімерні матриці було обрано промислові полімерні матеріали – полівініловий спирт (ПВС), кополімер стирену з малеїновим ангідридом – стиромаль (СТМа), поліакрилову (ПАК) та поліметакрилову (ПМАК) кислоти. Спряжені поліаміноарени – поліортотолуїдин (ПоТІ), поліортанізидин (ПоА), поліанілін (ПАН), використано в якості електропровідних полімерних наповнювачів.

Синтез композитів проводили методом полімеризації аміноаренів безпосередньо в розчині (гелі) полімерній матриці у відповідному розчиннику як було описано раніше [3, 6, 24, 25].

Для вивчення електричних властивостей досліджувані композити виготовляли у вигляді циліндрів розмірами ($d = 1,8$ мм, $h = 2$ мм) методом

термічного пресування під тиском 150 атм за відповідних температур [26]. Електропровідність утворених композитів вимірювали двоохондовим методом за кімнатної температури. Дослідження морфології та мікроструктури отриманих композитів проводили за допомогою оптичного мікроскопа "Micromed" з цифровою фотокамерою Nicon-2500" для плівкових зразків, сформованих на поверхні скла.

II. Результати та обговорення

Електропровідність полімер-полімерних композитів за однакового наповнення залежить від розміру частинок, однорідності розподілу електропровідного наповнювача в полімерній матриці, характеру взаємодії компонентів провідної і непровідної фаз [15, 24].

Вигляд залежності логарифма питомої провідності (σ) отриманих композитів на основі полімерних матриць різного типу від вмісту полімерного наповнювача (ПАН, ПоТІ, ПоА) є нелінійною і свідчить про перколяційний характер провідності в досліджуваних композитах (рис.2, а, б).

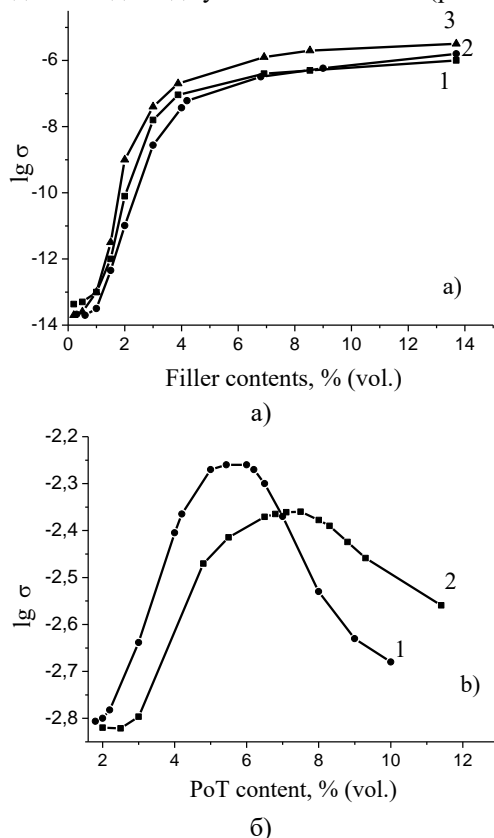


Рис. 2. (а) Залежність логарифма питомої провідності композитів на основі ПВС від вмісту полімерного наповнювача: 1– ПАН; 2– ПоТІ; 3 – ПоА; (б) Залежність логарифма питомої провідності від вмісту ПоТІ як полімерного наповнювача для композитів ПАК – ПоТІ (1) та ПМАК –ПоТІ (2)

Визначений з цих залежностей поріг перколяції, за якого відбувається різкий перехід ізолятор – провідник, для композитів на основі ПВС становить 1,7–2,8 % (об.), тоді як для композиту ПоТІ–ПАК $\phi_c = 2,3$ %, а для ПоТІ – ПМАК $\phi_c = 3,4$ %. Для

композитів поліакрилових кислот з ПоТІ спостерігається зменшення питомої провідності при високих концентраціях полімерного наповнювача, що, можливо, пов'язане з формуванням окремої фази ПоТІ, яка чинить "розпушуючий" ефект і контакт між окремими областями композиту порушується [6, 24].

Отже, наповнення полімерного сполучника провідним високодисперсним наповнювачем зумовлює перколяційну залежність провідності від об'ємного вмісту наповнювача.

Такі низькі значення порогу перколяції характерні для композитів з електропровідною полімерною фазою [13]. Можна припустити, що електропровідний наповнювач формує власну полімерну сітку всередині полімера "господаря" і таким чином утворюється неперервна електропровідна фаза, яка рівномірно розподіляється по всьому об'єму полімерного композиту [7, 25, 26]. Отримані мікрофотографії полімер-полімерних композитів за різного вмісту полімерного наповнювача (до і після порогу перколяції) свідчать на користь такого припущення (рис. 3, а, б).

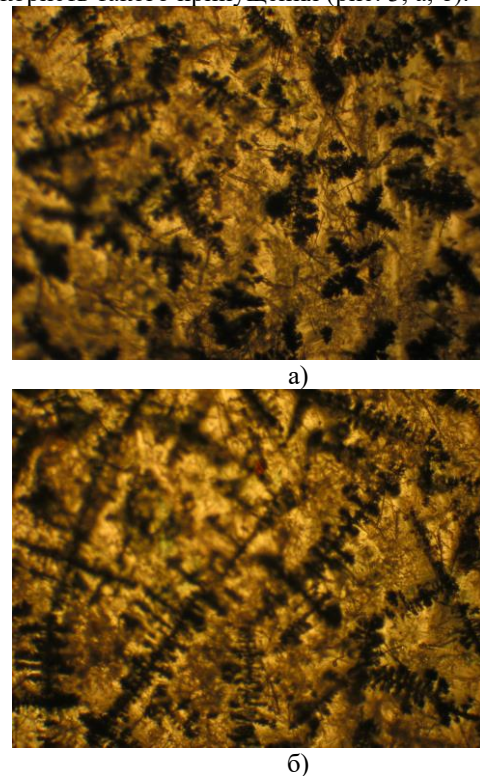


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні полімерних композитів на основі матриці ПВС і поліаніліну як наповнювача. Вміст ПАН (а) 2,0 % об. (до порогу перколяції); (б) 4,3 % об. (після порогу перколяції). Збільшення 120 разів.

Імовірно, що за такого вмісту струмопровідного наповнювача в композиті забезпечується належний контакт між частинками з утворенням неперервного кластера провідності.

При використанні гідрофобних полімерних матриць (ПММА, СтМа) концентраційна залежність питомої електропровідності композиту також має перколяційний характер. Для композитів ПММА–ПАН визначено надзвичайно низький „порог

перколяції” в межах 2 % об. від вмісту ПАН [13]. Як і у випадку інших композитів [10, 12], концентраційна залежність електропровідності композитів СтМА – поліамінорен теж має перколяційний характер [25], проте значення ”порогу” перколяції дещо вищі і знаходяться на рівні значень $\varphi_c = 8-10$ % об., а саме: ПоТІ – 10 % об., ПАН– 8,4 % об. та ПоА – 8 % об. (рис. 4).

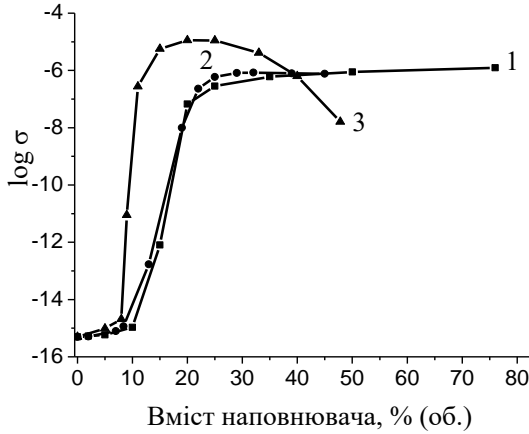
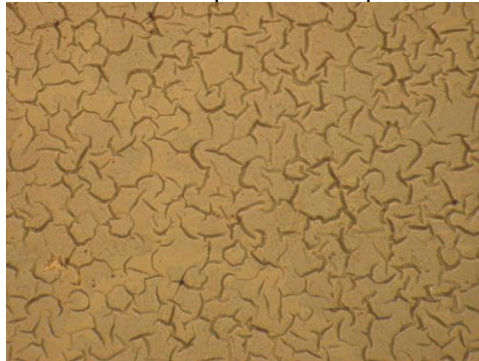
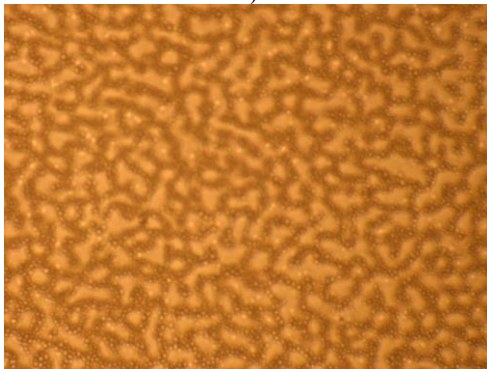


Рис. 4. Залежність логарифма питомої провідності композитів на основі СтМА від вмісту – ПоТІ (1), ПАН (2), ПоА (3)

За такої концентрації наповнювача опір композитів зменшується на 8–10 порядків порівняно з опором стиромалю (СтМА). Як можна бачити з представлених світлин (рис. 5), електропровідний полімер у матриці стиромалю формує власну перколяційну сітку, а канали провідності, контактуючи між собою, забезпечують підвищену провідність композитів порівняно з матрицею СтМА.



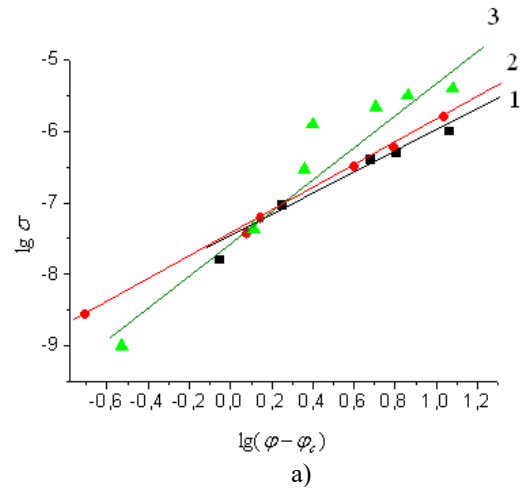
а)



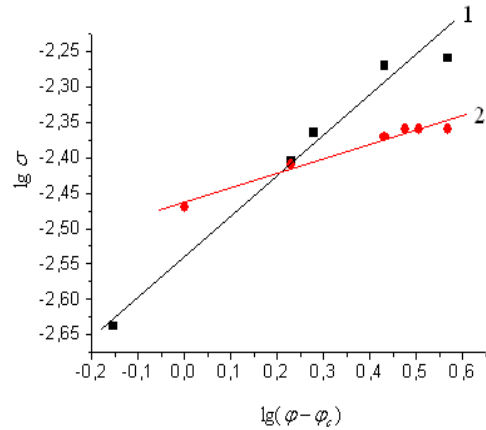
б)

Рис. 5. Мікрофотографії плівок композитів СтМА–ПоТІ за різного вмісту ПоТІ: а – 9,7 % (об.); б – 24,3 % (об.) [25].

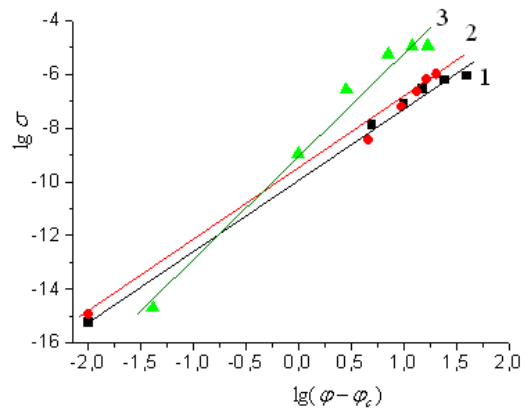
Для розрахунку критичного параметра провідності “ t ” після досягнення порогу перколяції експериментальні дані представлено в логарифмічних координатах згідно рівняння 2. Типові залежності наведені на рис. 6 (а, б, в), розраховані значення параметра t – в таблиці 1.



а)



б)



в)

Рис. 6. Логарифмічна залежність питомої електропровідності від вмісту електропровідного наповнювача після досягнення порогу перколяції для композитів: (а) ПВС–ПАН (1), ПВС– ПоТІ (2), ПВС–ПоА (3); (б) ПАК–ПоТІ (1), ПМАК–ПоТІ (2); (в) СтМа–ПоТІ (1), СтМа–ПАН (2), СтМа–ПоА (3)

Як можна бачити з даних, наведених у таблиці 1, значення критичного параметра провідності “ t ” для досліджуваних композитів становить від 1,66 до 2,9 і

відрізняються в залежності від природи полімерної матриці і типу поліаміноарену. Для композитів на основі ПВС і спряжених поліаміноаренів значення $t \approx 1,88-2,25$, що властиво для тривимірних об'єктів, у тому числі тих, що мають пористу структуру [27] і в середньому добре узгоджується зі значеннями, які передбачає теорія перколяції.

Таблиця 1.

Перколяційні параметри провідності полімерних композитів з електропровідним полімерним наповнювачем

Матриця	Наповнювач	Поріг перколяції, φ_c , % об.	Критичний індекс "t"
ПВС	ПАН	2,1	1,88
	ПоГІ	2,8	1,54
	ПоА	1,7	2,25
ПАК	ПоГІ	2,3	1,66
ПМАК	ПоГІ	3,4	1,76
СтМА	ПоГІ	10	2,58
	ПАН	8,4	2,75
	ПоА	8,0	2,9

Водночас значення $t \approx 2$ спостерігається для багатьох двофазових матеріалів. Суттєві відхилення цього значення для композитів на основі матриці СтМа ($t \approx 2,58-2,9$) можуть бути зумовлені низкою причин: контактними явищами, зокрема, якщо між провідними елементами матеріалу реалізуються тунельні контакти, замість омичних [28]; різною морфологією та різною питомою поверхнею матеріалу [29].

Відхилення критичного індекса "t" від універсальних значень можна пояснити особливостями формування композитів в умовах полімеризації "in situ", коли електропровідний наповнювач формується безпосередньо в діелектричній полімерній матриці, наявністю анізотропних форм електропровідного наповнювача, а також суттєвою

різницею власної провідності полімерних матриць та електропровідних наповнювачів.

Висновки

Встановлено, що для полімерних композитів на основі досліджуваних полімерних матриць і спряжених поліаміноаренів характерні низькі значення порогу перколяції, що є типовим для композитів з електропровідною полімерною фазою. Електропровідний наповнювач формує власну полімерну сітку всередині матриці діелектричного полімеру - господаря, тобто утворюється неперервна електропровідна полімерна сітка, яка рівномірно розподіляється по всьому об'єму композиту, утворюючи безперервний кластер провідності.

Визначені значення перколяційних параметрів (поріг перколяції, критичний індекс провідності) в цілому узгоджуються з основними положеннями теорії перколяції для композиційних систем з діелектричною та електропровідною складовою. Деякі відхилення критичного індекса від універсальних значень можуть бути зумовлені природою полімерної матриці, будовою поліаміноарену, структурою, морфологічними особливостями та умовами формування полімер-полімерних композитів.

Аксiментьєва О.І. - професор, доктор хiмiчних наук, головний науковий співробітник, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка;
Мартинюк Г.В. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри екології, географії та туризму; Рівненський державний гуманітарний університет

- [1] K. Warden, *New Intelligent Materials and Designs. Properties and Applications* (Technosphere, Moscow, 2006).
- [2] M Shahinpoor, H.-J. Schneider, *Intelligent Materials. Faculty and Staff Monograph Publications*. (The Royal Society of Chemistry, 2008).
- [3] O. I. Aksimentyeva, B. R. Tsizh, Yu. Yu. Horbenko, O. I. Konopelnyk, G. V. Martyniuk, M. I. Chokhan', *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 670(1), 3 (2018), <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542057>.
- [4] K. Feron, R. Lim, C. Sherwood, A. Keynes, A. Brichta, P. Paul, C. Dastoor, *J Mol. Sci.* 19(8), 2382 (2018). <https://doi.org/10.3390/jms19082382>.
- [5] A.J. Heeger, *Synth. Metals.* 123, 23 (2002).
- [6] O. I. Aksimentyeva, O. I. Konopelnyk, G. V. Martyniuk, *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. Chapter 9*. (Apple Academic Press, Toronto, 2017).
- [7] K. M. Ziadan, H. F. Hussein, K. I. Ajeel, *Energy Procedia* 18, 157 (2012), <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.027>.
- [8] A. Khan, M. Jawaid, A. A. P. Khan, A M. Asiri, *Electrically Conductive Polymers and Polymer Composites: (From Synthesis to Biomedical Applications Wiley-VCH*, 2018).
- [9] P. Naskar, A. Maiti, P. Chakraborty, D. Kundu, B. Biswas, A. Banerjee, *J. Mater. Chem. A* 4, 1970 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0TA09655E>.
- [10] F.X. Qin, H.X. Peng, N. Pankratov, M.H. Phan, L. V. Panina, M. Ipatov, V. Zhukova, A. Zhukov, *Journal of Applied Physics* 108, 044510 (2010), <https://doi.org/10.1063/1.3471816>.
- [11] O. Aksimenteeva, O. Konopelnyk, I. Olenych, D. Polevoy, Y. Gorbenko, A. Mykhalets, VI Ukrainian Congress of Electrochemistry (Lviv, June 4-7, 2018), p.112.

- [12] A. G. Mac Diarmid. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 125, 11 (2001).
- [13] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnik, G.V. Martyniuk, V.V. Yurkiv, V.A. Shapovalov, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 468, 309 (2007).
- [14] O. Aksimentyeva, O. Konopelnik, G. Martyniuk et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* 23, 30 (2010).
- [15] [O. I. Aksimentyeva, *Electrochemical synthesis methods and conductivity of conjugated polymers* (Svit, Lviv, 1998).
- [16] Yu. Yu. Tarasevich, *Percolation. Theory. Application. Algorithms* (Nauka. Moscow, 2002).
- [17] K. Christensen, *Percolation theory.* (MIT Press, L., 2002).
- [18] E.P. Mamun [et al.], *Electroactive Polymeric Materials* (Alpha Advertising, Kiev, 2013).
- [19] A. Herega, *J. of Materials Science and Engineering A* 5(11-12), 409 (2015), <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2015.11-12.004>.
- [20] E.A. Lysenkov, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 8(1), 01017 (2016), [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01017](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01017).
- [21] A.G. Zabrodsky, S.A. Nemov, Yu.I. Ravich, *Electronic Properties of Disordered Systems* (St. Petersburg, Nauka, 2000).
- [22] E.A. Lysenkov, YU.V. Yakovlev, V. V. Klepko, *Polymer Journal.* 35(3), 259 (2013), http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2013_35_3_9.
- [23] [A.L. Efros, B.I. Shklovskii, *Phys. Status Solidi.* 76(2), 475 (1976), <https://doi.org/10.1002/pssb.2220760205>.
- [24] O. Yevchuk, O. Aksimentyeva, Yu. Horbenko, *Visnyk Lviv University. Avg. chemical* (53), 352 (2012).
- [25] O. Aksimentyeva, V. Dutka, Yu.Gorbenko, G. Martyniuk, U. Riy, G. Zaslavska, *Proceedings of the NTSh. Chem. science.* XLVIII, 7 (2017). http://nbuv.gov.ua/UJRN/pntsh_him_2017_48_3.
- [26] O. Aksimentyeva, G. Martyniuk, *Proceedings of the NTSh. Chem. science* LX, 14 (2020). <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem>.
- [27] V.I. Berezkin, V.V. Popov, *Solid State Physics.* 60(1), 292 (2018), <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.01.45309.148>.
- [28] A.V. Eletsy, A.A. Knizhnik, B.V. Potapkin, H.M. Kenny, *UFN* 185, 225 (2015), <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201503a.0225>.
- [29] I.M. Afanasov, V.A. Morozov, A.N. Seleznev, V.V. Avdeev, *Inorganic materials* 44(6), 598 (2008), <https://doi.org/10.1134/s0020168508060101>.

O.I. Aksimentyeva¹, G.V. Martyniuk²

Percolation phenomena in the polymer composites with conducting polymer fillers

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, aksimen@ukr.net

²Rivne State Humanitarian University, Plastova Str., 31, 33000 Rivne, Ukraine, galmart@ulr.net

The electrical properties of polymer nanocomposites based on dielectric polymer matrices of different types and electrically conductive polymer fillers – polyortotoluidine, polyorthoanisidine and polyaniline have been studied.

It is shown that the concentration dependence of the specific conductivity on the content of fillers has a percolation character with a low “percolation threshold”, which depends on the nature of the polymer matrix and polyaminoarene and is 1.7-10.0 vol.%. The calculated critical parameters of electroconductivity are characteristic of the formation of an infinite 3-dimensional cluster of conductivity and indicate a significant influence of the nature of the components and morphology of the material on the charge transfer processes in such systems.

Keywords: electrical properties, percolation phenomena, percolation threshold, polymer matrix, conductive filler.