

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки

А.В. Елецкий, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин, Х.М. Кенни

Рассматривается проблема исследования электрических характеристик композитных материалов, полученных в результате добавления в полимерную матрицу углеродных нанотрубок (УНТ). Благодаря высокому аспектному отношению УНТ, уже небольшого количества присадки (на уровне 0,01–0,1 %) достаточно для увеличения проводимости материала более чем на 10 порядков величины и перевода его из класса диэлектриков в класс проводников. При небольших количествах присадки перенос заряда в композите осуществляется по перколяционному механизму, согласно которому нанотрубки, находящиеся в контакте друг с другом, образуют в материале проводящие каналы. При этом проводимость имеет пороговый характер, так что скачок проводимости происходит при ничтожном превышении критического значения содержания присадки. Приведена сводка экспериментальных данных, относящихся к положению перколяционного порога и максимальному значению проводимости для композитов, полученных при использовании различных типов полимеров и УНТ различной геометрии. Проанализированы факторы, влияющие на электрические характеристики композитов, полученных различными методами. Рассмотрены методы моделирования перколяционной проводимости композитов с присадкой УНТ и полученные при этом основные результаты. Особое внимание уделяется контактными явлениям на границе между соседними нанотрубками, которые, как правило, определяют проводимость композитов с присадкой УНТ.

Ключевые слова: полимеры, композитные материалы, углеродные нанотрубки, электрические свойства

PACS numbers: 72.80.Tm, 73.61.Ph, 73.63.Fg

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201503a.0225

Содержание

1. Введение (225).
2. Экспериментальные исследования электропроводности композитов с присадкой УНТ (226).
 - 2.1. Результаты измерений перколяционной проводимости.
 - 2.2. Перколяционная проводимость в переменном поле.
 - 2.3. Зависимость перколяционного порога от аспектного отношения.
 - 2.4. Контактное сопротивление.
 - 2.5. Температурные

зависимости и механизм проводимости. 2.6. Влияние перемешивания на проводимость композита. 2.7. Влияние ориентации УНТ на перколяционное поведение композита.

3. Моделирование проводимости композитов с присадкой УНТ (250).
 - 3.1. Перколяционная модель проводимости нанокомпозитов.
 - 3.2. Влияние параметров УНТ на положение перколяционного порога.
 - 3.3. Роль ориентационного упорядочения.
 - 3.4. Влияние направления измерения на перколяционную проводимость.
 - 3.5. Роль параметров УНТ и размеров образца.
 - 3.6. Композит в переменном поле.
 - 3.7. Моделирование контактных явлений.
4. Заключение (267).

Список литературы (268).

А.В. Елецкий. Национальный исследовательский университет "Московский энергетический институт", ул. Красноказарменная 14, 111250 Москва, Российская Федерация
E-mail: eletskii@mail.ru

А.А. Книжник, Б.В. Потапкин. Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"; ООО "Кинтех Лаб", пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация
E-mail: knizhnik@kintechlab.com

Х.М. Кенни. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Perugia, Strada di Pentima 4, 05100 Terni (TR) Italy; Institute of Polymer Science and Technology, ICTP-CSIC, Calle Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain; Институт высокомолекулярных соединений РАН, В.О. Большой пр. 31, 199004 Санкт-Петербург, Российская Федерация

Статья поступила 10 октября 2014 г.,
после доработки 8 ноября 2014 г.

1. Введение

Благодаря хорошим механическим характеристикам, высокой пластичности и относительно низкой стоимости полимерные материалы находят своё применение во многих технологических процессах и инженерных системах. Один из распространённых подходов к улучшению характеристик таких материалов связан с использованием присадок. В частности, добавление в полимерную матрицу углеродных нанотрубок (УНТ) придаёт полученному материалу новые свойства, обусловленные уникальными характеристиками УНТ. Модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает значений порядка ТПа [1], что является рекордным значением для всех

известных материалов. Это открывает возможность создания композитных материалов на основе полимеров с присадкой УНТ, обладающих улучшенными механическими характеристиками.

Основная трудность, стоящая на пути решения указанной проблемы, связана с необходимостью обеспечения хорошего механического сопряжения между поверхностью нанотрубок и материалом матрицы. При отсутствии такого сопряжения нанотрубки ведут себя в композите подобно волосу в пироге, свободно перемещаясь внутри матрицы при наложении нагрузки. В этом случае введение нанотрубок не увеличивает, а, скорее, уменьшает механическую прочность композита. Для преодоления данной проблемы необходимо обеспечить химическую связь между поверхностью УНТ и материалом матрицы, что требует поверхностной функционализации нанотрубок. На решение этой задачи направлены усилия десятков лабораторий мира.

Наряду с выдающимися механическими характеристиками, УНТ обладают хорошей электропроводностью, поэтому их введение в полимерную матрицу придаёт композитному материалу проводящие свойства. Это значительно расширяет круг возможных применений композитных материалов и привлекает к изучению электрических свойств таких материалов множество исследователей. На возрастающий интерес со стороны научного сообщества к исследованиям в области УНТ и композитных материалов с присадкой УНТ указывает диаграмма, приведённая на рис. 1 [2]. Как видно, ежегодное число публикаций в этих областях возрастает на десятки процентов, достигая 5500 для УНТ и 1300 для композитных материалов с присадкой УНТ. Небольшой спад числа публикаций в 2010 г. связан, очевидно, с неполным количеством данных, относящихся к этому последнему году анализируемого периода.

Удельная электрическая проводимость УНТ достигает значений порядка 10^6 См м^{-1} [3, 4], что на 15–20 порядков величины превышает значения, типичные для большинства полимерных материалов [5]. При таком огромном различии проводимостей достаточно уже небольшого количества присадки УНТ, для того чтобы полимер стал проводящим. Одно из преимуществ использования УНТ в качестве электропроводящей присадки к

композитным материалам связано с высоким аспектным отношением (отношение длины к диаметру) этих объектов. Благодаря этому свойству УНТ добавление к полимерной матрице нанотрубок в количестве на уровне 0,1 % вызывает повышение электропроводности полученного композита на 8–10 порядков величины и переводит материал из класса диэлектриков в класс проводников. При этом проявляется перколяционный характер проводимости материала, согласно которому при малом содержании проводящей присадки перенос заряда осуществляется по небольшому количеству проводящих каналов, образующихся при контакте частиц присадки.

Порог перколяции, условно определяемый как содержание присадки, при котором материал становится проводящим, зависит от таких факторов, как структура частиц присадки, тип полимерного материала, а также от аспектного отношения и степени упорядочения частиц присадки в композите. Зависимость порога перколяции от аспектного отношения частиц присадки особенно существенна в случае, когда в качестве присадки используются УНТ, для которых величина аспектного отношения может достигать 10^3 – 10^4 . При этом положение порога перколяции обратно пропорционально величине аспектного отношения [6] и может находиться в пределах 0,01–0,1 %. Это важное обстоятельство привлекает интерес исследователей к проблеме разработки проводящих композитных материалов на полимерной основе с присадкой УНТ.

Наряду с аспектным отношением, важным фактором, определяющим проводящие свойства таких материалов, является характер контакта между соседними нанотрубками, а также между нанотрубкой и полимерной матрицей. Указанные свойства являются предметом активных экспериментальных и теоретических исследований, проводимых в последние годы. Данный обзор содержит краткое рассмотрение подходов, применяемых в этих исследованиях, и анализ полученных при этом результатов.

2. Экспериментальные исследования электропроводности композитов с присадкой УНТ

Перколяционная проводимость композитных материалов, состоящих из непроводящей матрицы с добавлением проводящей компоненты, детально исследовалась многими авторами (см., например, обзорные работы [6–10]). Интерес к исследованию проводимости композитных материалов на основе полимера с присадкой УНТ был стимулирован работой [11], где впервые был продемонстрирован перколяционный характер переноса заряда в подобном материале. В качестве полимерной матрицы в работе [11] использовался поли-*p*-фенилвинил-ко-2,5-диоксо-*m*-фенилвинил (PMPV). УНТ были синтезированы стандартным электродуговым методом. Образцы композита с различным содержанием УНТ заливались толуолом и подвергались ультразвуковой (УЗ) обработке. Затем полученная смесь выдерживалась в течение трёх суток до выпадения сажи в осадок. Для проведения электрических измерений плёнка композита толщиной несколько сотен нанометров и поперечником 4 мм² наносилась на платиновый электрод, напылённый на стеклянную подложку. Вторым платиновый электрод напылялся поверх плёнки. Для



Рис. 1. Динамика роста числа журнальных публикаций, посвящённых исследованиям в области УНТ (серые столбики) и композитов на их основе (светлые столбики) [2].

улучшения контакта электроды покрывались проводящей краской. Измерения электропроводности плёнок проводились с помощью стандартного двухконтактного метода.

Как следует из проведённых измерений, присадка УНТ увеличивает проводимость композита от исходного значения $\sim 2 \times 10^{-10}$ См м⁻¹ на десять порядков величины. При этом наиболее резкий рост проводимости (на восемь порядков, от 10^{-9} до 10^{-1} См м⁻¹) наблюдается при изменении содержания УНТ от 7 до 11 %. Дальнейший рост количества присадки сопровождается относительно плавным увеличением проводимости композита, которая достигает значения 3 См м⁻¹ при содержании УНТ 36 %.

Наблюдаемая зависимость проводимости композита от содержания присадки соответствует перколяционному поведению системы. При этом обработка полученных зависимостей проводимости от содержания УНТ-присадки на основании стандартных теоретических подходов позволила определить положение перколяционного порога $p_c = 8,4$ %. Столь высокое положение перколяционного порога может быть обусловлено весьма низким содержанием нанотрубок (на уровне нескольких процентов) в материале, полученном в результате электротермического распыления графита. Эффективное (среднее по объёму материала) значение концентрации носителей, установленное в результате обработки экспериментальных данных, оказалось в диапазоне $10^{11} - 10^{12}$ см⁻³ в области изменения концентрации присадки ниже перколяционного порога и $\sim 10^{17}$ см⁻³ при концентрациях присадки выше перколяционного порога.

Последующие исследования показали, что электрические свойства композитов на основе полимеров с присадкой УНТ существенно зависят не только от сорта полимера, типа и геометрии нанотрубок (однослойные, многослойные, аспектное отношение), но также от процедуры приготовления композита. Это связано с высокой чувствительностью электрических характеристик подобных материалов к степени однородности распределения УНТ внутри полимерной матрицы, которая особенно ярко выражена в области перколяционного порога. Неоднородность распределения нанотрубок внутри полимера приводит к значительному разбросу в значениях удельной проводимости композита, а также в значениях положения перколяционного порога проводимости.

2.1. Результаты измерений перколяционной проводимости

Обзоры ранних публикаций, посвящённых исследованию электрических и механических характеристик композитных материалов на основе полимеров с присадкой УНТ, содержатся в статьях [12, 13]. В таблице 1 приведены результаты многочисленных экспериментов, направленных на измерение проводимости композитных материалов на основе полимеров с присадкой УНТ. В этой таблице экспериментальные данные, собранные в работах [12, 13], дополнены результатами публикаций последних лет. Полимерные матрицы в таблице следуют в алфавитном порядке. Наряду с наименованием полимерного материала, таблица содержит указания на сорт УНТ: многослойные (МСНТ), однослойные (ОСНТ), метод их получения, состояние (спутанные или неспутанные), условия обработки, метод диспергирования УНТ в

полимерной матрице, а также значения перколяционного порога p_c , показатель степени t в зависимости проводимости от превышения массового содержания УНТ над перколяционным порогом (см. далее выражение (5)), максимальную проводимость композита σ_{\max} и соответствующее значение содержания УНТ.

Следует иметь в виду, что содержание УНТ в полимере является основным параметром, характеризующим композит. Используются два различных определения этого параметра (объёмное p и массовое Φ содержание). В силу различия плотностей полимера ($\rho \sim 1,2 - 1,5$ г см⁻³) и УНТ ($\rho \sim 2,2 - 2,3$ г см⁻³) значения этих параметров различаются примерно в полтора раза ($\Phi \approx 1,5p$). В соответствии с этим используются обозначения перколяционного порога p_c и Φ_c , связанные аналогичным соотношением $\Phi_c \approx 1,5p_c$.

Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет сделать следующие заключения об особенностях перколяционного поведения композитных материалов на основе полимеров с присадкой УНТ [11].

1. Значения перколяционного порога и максимальной проводимости весьма чувствительны к методу обработки УНТ, а также к условиям приготовления композитного материала. Более того, значения перколяционного порога образцов композита и их максимальной проводимости, полученные в разных лабораториях при использовании одного и того же метода синтеза, могут существенно отличаться друг от друга.

2. Перколяционный порог p_c композита зависит от аспектного отношения η УНТ. При однородном заполнении полимерной матрицы нанотрубками эта зависимость имеет вид $p_c \sim 1/\eta$ [6], что соответствует механизму статистической перколяции. При этом влияние структуры УНТ на перколяционные характеристики композита проявляется в меньшей степени, чем влияние типа полимера и метода диспергирования УНТ.

3. Добавление в полимерную матрицу неспутанных многослойных УНТ приводит к значительно (примерно в 50 раз) более высокой проводимости композита, чем введение того же количества спутанных нанотрубок.

4. Для данного типа полимерной матрицы положение перколяционного порога характеризуется возрастающей зависимостью от максимального значения проводимости.

5. В случае если значения проводимости композита ниже, чем это даётся выражением $\sigma = 500p^{2,7}$ См м⁻¹ (p — объёмное содержание УНТ), то основной механизм проводимости связан с туннельным проникновением электронов через барьер, образуемый полимерным материалом в промежутке между нанотрубками.

6. Результаты экспериментов с высоким значением перколяционного порога $p_c \sim 1$ % указывают на неоднородное распределение УНТ в композите, в то время как более низкие значения p_c указывают на кластеризацию однородно диспергированных нанотрубок (кинетическая перколяция).

7. Значение показателя степени t в выражении (5), описывающем перколяционное поведение композита, не зависит от геометрических характеристик УНТ и других параметров, характеризующих композит.

На основе анализа нескольких экспериментальных работ в разделе 2.2 рассмотрены основные физические особенности перколяционного поведения образцов композитных материалов с присадкой УНТ.

Таблица 1. Результаты измерений порога перколяции композитов УНТ/полимер. Результаты, относящиеся к конкретному полимеру, расположены в порядке увеличения перколяционного порога Φ_c . В колонке "Тип УНТ" в скобках указан метод синтеза нанотрубок. В колонке σ_{\max} в скобках указана концентрация УНТ (масс. %), при которой достигается это максимальное значение проводимости. Параметр t определяет степенную зависимость проводимости от содержания УНТ. Столбец "Обработка" относится к процедуре подготовки нанотрубок; столбцы "Растворитель" и "Способ диспергирования" относятся к процедуре приготовления композита

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , См м ⁻¹ (Φ)	Литература
ASTAM	ОСНТ * (HiPco)	HCl	—	C ₄ H ₉ NO	УЗ, мешалка	0,035	—	10 ⁻⁷ (0,08)	[14]
EMMA					Смешение в растворе			10 (10)	[15]
Натуральная резина	ОСНТ				Шаровая мельница	2–3		1 (10)	[16]
Нафион	ОСНТ				Смешение в растворе			3,2 × 10 ³ (18)	[17]
ЭС	МСНТ # (CVD)	—	200	—	Нагрев	0,0021	1,8	10 ⁻³ (0,01)	[18]
ЭС	МСНТ # (CVD)	—	340	—	Нагрев	0,0025	1,2	2 (1)	[19]
ЭС	МСНТ # (CVD)	—	10 ³	—	Нагрев	0,0025	—	0,4 (0,5)	[20]
ЭС	МСНТ # (CVD)	—	860	—	Нагрев	0,0039	1,7	2 × 10 ⁻⁴ (0,01)	[18]
ЭС	ОСНТ * (лазер)	Очистка	400	C ₆ H ₈ O	УЗ	0,005	2,7	0,02 (0,1)	[21]
ЭС	ОСНТ * (HiPco)	Очистка	150	C ₆ H ₈ O	УЗ	0,009	3,1	10 ⁻⁵ (0,04)	[22]
ЭС	ОСНТ * (лазер)	Очистка	400	C ₆ H ₈ O	УЗ	0,01	1,6	5 × 10 ⁻³ (0,4)	[21]
ЭС	МСНТ * (CVD)	—	10 ³	—	Мешалка, нагрев	0,011	1,7	0,4 (1)	[22]
ЭС	ОСНТ * (HiPco)	Очистка	150	C ₆ H ₈ O	УЗ	0,023	3,2	2 × 10 ⁻⁴ (0,2)	[21]
ЭС	МСНТ * (CVD)	—	10 ³	—	Мешалка, нагрев	0,024	1,7	0,3 (1)	[21]
ЭС	МСНТ * (CVD)		100	C ₂ H ₆ O	УЗ, мешалка	0,03	—	0,1 (0,15)	[23]
ЭС	МСНТ * (CVD)		10 ³	—	Мешалка, прессование	0,03	—	0,01 (0,3)	[24]
ЭС	МСНТ * (CVD)	HNO ₃ , центрифуга, C ₃ H ₆ O	10 ³	OP	УЗ	0,034	1,7	0,1 (2)	[25]
ЭС	ОСНТ (дуга)	—	—	C ₃ H ₆ O	УЗ, мешалка	0,04	1,7	10 (4)	[26]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , См м ⁻¹ (Φ)	Литература
ЭС	ОСНТ (CVD)	—	10^3	—	Мешалка, прессование	0,04	—	0,001 (0,4)	[24]
ЭС	МСНТ* (CVD)	H ₂ O ₂ /NH ₄ OH, центрифуга, C ₃ H ₆ O	10^3	ОР	УЗ	0,042	1,8	1 (2)	[25]
ЭС	ОСНТ (CVD)	—	—	C ₂ H ₆ O, NaOH	УЗ, нагрев	0,05	—	0,03 (0,5)	[20]
ЭС	ОСНТ* (дуга)	Нагрев, окисление, хим. обработка	5×10^3	C ₂ H ₆ O	УЗ, вакуумная откачка	0,074	1,3	10^{-3} (0,2)	[21]
ЭС	МСНТ* (CVD)	—	10^3	—	Мешалка, нагрев	0,08	2,0	0,04 (0,6)	[22]
ЭС	ОСНТ (CVD)	HCl	—	H ₂ O	Мешалка	0,08	—	0,02 (0,4)	[28]
ЭС	УНВ	Нагрев, очистка (CH ₂ Cl ₂ , H ₂ O)	300 – 1000	—	УЗ, мешалка	0,1	1,8	10^{-3} (2)	[29]
ЭС	ОСНТ* (HiPco)	HCl	—	—	УЗ	0,1	—	—	[30]
ЭС	МСНТ* (CVD)	—	10^3	C ₃ H ₆ O	УЗ	0,1	—	0,2 (1)	[31]
ЭС	МСНТ	—	100	—	Мешалка	0,1	1,8	0,01 (0,12)	[32]
ЭС	ДСНТ* (CVD)	—	10^3	—	Мешалка, прессование	0,15	—	0,01 (0,6)	[24]
ЭС	ОСНТ (CVD)	—	—	—	Мельница, нагрев	0,23	—	10^{-3} (0,5)	[20]
ЭС	МСНТ* (CVD)	Функционализация NH ₂	—	—	Мешалка, прессование	0,25	—	10^{-4} (0,4)	[24]
ЭС	ДСНТ* (CVD)	Функционализация NH ₂	—	—	Мешалка, прессование	0,25	—	10^{-4} (0,6)	[24]
ЭС	МСНТ* (CVD)	UV/O ₂	10^3	C ₃ H ₆ O	УЗ	0,27	—	0,02 (1)	[31]
ЭС	ОСНТ* (HiPco)	—	—	—	Удаление РММА, инфильтрация резины	0,3	0,5	(3)	[33]
ЭС	ОСНТ (CVD)	—	—	C ₂ H ₆ O	УЗ, мешалка	0,3	1,4	0,01 (2,5)	[28]
ЭС	МСНТ* (CVD)	—	10^3	—	Мешалка	0,4	—	0,02 (1)	[31]
ЭС	МСНТ* (CVD)	—	—	—	Смешение в вакууме, прессование	<0,5	—	0,03 (2)	[31]
ЭС	МСНТ* (CVD)	—	400	CH ₄ O	Мешалка	0,5	—	5 (3)	[34]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , $\text{См м}^{-1} (\Phi)$	Литература
ЭС	ОСНТ* (дуга)	—	10^3	—	Смешение вручную	0,6		0,01 (14)	[35]
ЭС	МСНТ (CVD)	—	100	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Мешалка	0,6	2,9	0,005 (10)	[36]
ЭС	МСНТ* (CVD)	—	> 500	CH_4O	УЗ, горячее прессование	0,7	—	5 (4)	[37]
ЭС	ОСНТ* (дуга)	HNO_3	—	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	УЗ, мешалка	1	2,4	0,1 (7,5)	[29]
ЭС	МСНТ (CVD)	—	80	CH_4O	Мешалка, фильтрация	1,5	—	0,001 (3)	[37]
ЭС	МСНТ* (CVD)	HNO_3	20	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	УЗ, мешалка	3,5	—	10^{-5} (8)	[38]
ЭС	УНТ				Смешение в растворе	0,3	1,44	0,013 (2,5)	[28]
ЭС	УНТ	Обработка пальмовой кислотой			Мешалка	0,05–0,1		$6,9 \times 10^{-3}$ (0,8)	[39]
ЭС	ОСНТ				УЗ	0,074	1,3	$1,25 \times 10^{-3}$ (0,21)	[27]
ЭС	МСНТ				Смешение в растворе	0,5		0,5 (1,4)	[40]
ЭС	ОСНТ/ДСНТ				Смешение в растворе		2,28	0,01 (0,4)	[28]
ЭС	ОСНТ				Смешение в растворе	0,062	2,68	10 (15)	[41]
ЭС	МСНТ				Прокатка	$< 0,1$		50 (5)	[42]
ЭС	МСНТ				Смешение			$2,5 \times 10^{-7}$ (0,5)	[43]
ЭС	Оксид МСНТ				Смешение в растворе	0,012		0,01 (1)	[44]
ЭС					Смешение в растворе			0,01 (1)	[45]
ЭС	МСНТ (дуга)	—	100	—	Смешение вручную	4	—	10^{-3} (16)	[38]
ЭС	МСНТ* (CVD)	—	> 20	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	УЗ, мешалка	5	—	2×10^{-5} (20)	[46]
ЭС	МСНТ (CVD)	HNO_3	20	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, тергитол	УЗ, мешалка	5	—	10^{-5} (8)	[38]
ЭС	МСНТ* (CVD)	—	—	—	Мешалка, прессование	$< 0,5$	—	0,03 (2)	[47]
Нейлон 6	МСНТ				Смешение в расплаве	2–3		10^{-3} (2)	[48]
Нейлон 6	МСНТ	Натриевая соль аминоксано-вой кислоты				0–0,5		10^{-2} (2)	[49]
Нейлон 6	МСНТ				Смешение в расплаве	2–2,5		0,1 (5)	[49]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , См м ⁻¹ (Φ)	Литература
Нейлон 66	МСНТ				Смешение в расплаве	0,5–1		0,1 (5)	[49]
Нейлон 610	МСНТ	Ацилхлорид			Полимеризация			$6,1 \times 10^{-10}$ (0,1)	[50]
P(BuA)/латекс	ОСНТ* (дуга)	Функционализация PVA	—	H ₂ O	УЗ	0,27	—	5 (1)	[51]
P3НТ	МСНТ* (CVD)	—	< 100	CHCl ₃	УЗ, коагуляция CH ₄ O	0,1	1,7	0,5 (20)	[52]
P3НТ	МСНТ				Полимеризация с окислением			0,36 (8)	[53]
P3НТ	ОСНТ				Смешение в растворе	2	1,5	10^{-4} (30)	[54]
P3НТ	МСНТ				Смешение в растворе/литьё	10,6		70 (36)	[55]
P3ОТ	ОСНТ* (дуга)	HCl, центрифуга	100	CHCl ₃	УЗ	4	2,0	0,05 (35)	[39]
P3ОТ	ОСНТ* (дуга)	—	100	CHCl ₃	УЗ	11	2,0	0,001 (35)	[56]
РА	ОСНТ				Прессование/литьё			10^2 (13)	[57]
РА6	МСНТ (CVD)	—	60	—	Жидкое смешение, прессование	2,5	8,4	0,1 (22)	[58]
РА6	МСНТ* (CVD)	—	< 10 ³	H ₂ O, Na – АНА	УЗ, горячее прессование	2,5	—	0,03 (4)	[48]
РА6	МСНТ* (CVD)	—	—	—	Экструзия	7	—	10 (16)	[59]
PAN (наночастицы)	МСНТ (окисленные)				Смешение в растворе; хим. сшивка			2,9 (10)	[60]
PANI	ОСНТ* (HiPco)	—	—	—	УЗ	0,3	2,1	3000 (15)	[61]
PANI	ОСНТ* (HiPco)	—	—	C ₈ H ₁₀	УЗ	0,3	2,1	300 (20)	[62]
PANI	ОСНТ* (лазер)	—	—	C ₈ H ₁₀	УЗ	0,3	2,1	300 (20)	[55]
PANI	МСНТ	—	500	—	Смешение, горячее прессование	4	—	1000 (80)	[63]
PANI	МСНТ	—	—	—	Полимеризация			0,26 (10)	[64]
PANI	ОСНТ				Электрохим. полимеризация			$1,6 \times 10^{-2}$ (8)	[65]
PANI	МСНТ				Полимеризация			10 (50)	[66]
PAT	МСНТ # (CVD)	HNO ₃ , CCl ₃	> 200	C ₆ H ₁₂ , CHCl ₃	УЗ	12	2,6	50 (35)	[55]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , $\text{См М}^{-1} (\Phi)$	Литература
PBT	ОСНТ * (HiPco)	Окисление	—	—	УЗ, экструзия	0,2	—	10^{-8} (0,2)	[63]
PC	ОСНТ * (HiPco)	Функционализация РЕЕ	—	CHCl_3	УЗ, мешалка	0,1	2,8	500 (7)	[67]
PC	МСНТ	—	150	—	—	0,1	—	10 (5)	[68]
PC	ОСНТ * (HiPco)	—	—	—	Экструзия	0,3	—	0,1 (1)	[69]
PC	ОСНТ * (дуга)	—	—	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$, CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	УЗ, фильтрация, горячее прессование	0,5	—	30 (17)	[70]
PC	ОСНТ * (HiPco)	—	—	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$, CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	УЗ, фильтрация, горячее прессование	0,5	—	10 (1)	[70]
PC	ОСНТ * (HiPco)	—	—	—	Экструзия	0,5	3,8	0,1 (2)	[70]
PC	МСНТ * (CVD)	—	10^3	—	Экструзия	1	3,8	5 (3)	[71]
PC	МСНТ * (CVD)	—	> 100	—	Экструзия	1,44	2,1	2 (5)	[72]
PC	ОСНТ * (дуга)	—	—	—	Экструзия	1,9	—	0,1 (10)	[70]
PC	ОСНТ * (дуга)	—	—	CHCl_3	УЗ, экструзия	1,9	—	0,1 (4)	[70]
PC	ОСНТ * (дуга)	—	—	—	Экструзия	2,5	—	0,1 (7)	[70]
PC	МСНТ * (CVD)	HCl	10^3	—	Экструзия	5	—	10^{-4} (15)	[73]
PC	МСНТ * (CVD)	—	> 100	—	Экструзия	1–2	—	10 (15)	[74]
PC	ОСНТ * (HiPco)	Отжиг, SOCl_2 , центрифуга	—	—	Экструзия	—	—	0,1 (1)	[47]
PC	ОСНТ * (дуга)	Отжиг, SOCl_2 , центрифуга	—	—	Экструзия	> 5	—	0,1 (7)	[69]
PC	МСНТ	—	—	—	Смешение в расплаве	1–1,5	—	10^3 (15)	[75]
PC	МСНТ	—	—	—	Смешение в расплаве	1,5	—	10^{-1} (15)	[76]
PC	ОСНТ МСНТ	—	—	—	Смешение в расплаве	0,25–0,5 1,5	—	10^{-2} 10 (5)	[77]
PC	МСНТ	—	—	—	Экструзия	< 2	—	100 (15)	[78]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , См м^{-1} (Φ)	Литература
PC	MCNT с P3HT-g-PCL							64 (5)	[79]
PCL	OCNT * (HiPco)	Очистка	—	C_7H_8 , ADA	УЗ	0,09	1,5	10^{-3} (3)	[80]
PCL	MCNT (CVD)	—	10^3	—	УЗ, мешалка	1,5	—	10 (7)	[81]
PCL	MCNT * (CVD)	HNO_3 , фильтрация	10^3	—	УЗ, мешалка	4	—	1 (7)	[81]
PDMS	OCNT				Смешение в растворе			100 (1,2)	[82]
PDMS	MCNT				УЗ	1,5		0,02 (2,5)	[83]
PE, UHMW	MCNT # (CVD)	—	100	H_2O , SDS	УЗ, сухое смешение, горячее прессование	0,045	2,6	50 (1)	[84]
PE, UHMW	MCNT (CVD)	NaOH , HCl	> 100	—	УЗ, горячее прессование	0,07	2,1	0,01 (0,7)	[85]
PE, UHMW	OCNT * (дуга)	—	—	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	УЗ, сухое смешение, горячее прессование	0,19	2,7	100 (1)	[86]
PE, UHMW	MCNT (CVD)	NaOH , HCl	> 100	—	Мешалка	0,14	1,8	0,1 (0,7)	[85]
PE, UHMW	MCNT # (CVD)	—	100	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	УЗ, сухое смешение, горячее прессование	0,19	2,7	100 (1)	[84]
PE, UHMW	OCNT * (дуга)	—	—	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	УЗ, сухое смешение, горячее прессование	0,25	2,2	0,5 (3)	[84]
PE, UHMW	MCNT # (CVD)	—	5×10^3		Сухое смешение, горячее прессование	0,28	2,7	10 (1)	[84]
PE, UHMW	OCNT * (дуга)	—	—	—	Сухое смешение, горячее прессование	0,6	2,2	0,005 (3)	[84]
PE, UHMW	OCNT * (дуга)	—	—	—	Сухое смешение, горячее прессование	1,1	2,3	0,5 (30)	[84]
PE, UHMW	OCNT * (дуга)	—	—	—	Сухое смешение, горячее прессование	1,2	2,2	0,005 (3)	[84]
PE, UHMW	MCNT	—	—	—	Смешение в растворе			0,6 (15)	[86]
PE, UHMW	MCNT	—	—	—	Смешение в растворе			0,5	[15]
PE, UHMW	MCNT	—	—	—	Смешение в растворе	3	1,9	6 (15)	[87]
PE, UHMW	MCNT	—	—	—	Смешение в растворе			10,7 (10)	[88]
PE, UHMW/LMW = 1:1	MCNT	—	—	—	Смешение в растворе			1,5 (10)	[88]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , $\text{См м}^{-1} (\Phi)$	Литература
PE, UHMW/LMW = 1:2	МСНТ	—	—	—	Смешение в растворе			0,7 (10)	[88]
PE, UHMW/LMW = 6:1	МСНТ	—	—	—	Смешение в растворе			0,1 (10)	[15]
PE, LD	МСНТ* (CVD)	HCl, HNO ₃ , центрифуга	$< 10^3$	—	Мельница, горячее прессование	2	—	3 (10)	[89]
PE, HD	ОСНТ* (HiPco)	Очистка	—	H ₂ O, SDS	Центрифуга, УЗ, экструзия	4	—	0,5 (6)	[90]
PE, HD	ОСНТ				Кристаллизация из раствора	0,13		70 (8)	[91]
PE, MD	МСНТ (CVD)	HCl	> 100	—	Экструзия	7,5	—	0,01 (10)	[92]
PE, LD	МСНТ* (CVD)	—	100	C ₈ H ₁₀	УЗ, жидкое смешение	15	—	5×10^{-6} (30)	[93]
PEI	ОСНТ				Смешение в растворе, коагуляция			2×10^4 (75)	[94]
РЕМА	ОСНТ				Полимеризация	3		0,4 (23)	[95]
Полиэфиримид	МСНТ				Шаровая мельница		1–2	2×10^{-3} (10)	[96]
Натриевая соль полиимид	ОСНТ				Полимеризация			1 (10)	[97]
PEO	МСНТ (CVD)	—	$< 10^3$	H ₂ O, GA	УЗ, мешалка	0,45	1,3		[98]
PEO	МСНТ (CVD)	HNO ₃	—	C ₃ H ₈ O	Мешалка	15–50	—	700 (50)	[99]
PEO	ОСНТ				Смешение в растворе		0,24	0,03 (0,5)	[100]
PET	ОСНТ* (дуга)	—	10^3	—	Экструзия, горячее прессование	0,7	—	10^{-2} (2)	[101]
PET	МСНТ* (CVD)	HCl	10^3	ODCB-C ₆ H ₆ O	УЗ	0,9	2,2	0,03 (9)	[102]
PET	ОСНТ	—			Плавление	≤ 2		10^{-4} (5)	[101]
PET	ОСНТ				Смешение в расплаве	0,024		1 (3)	[103]
PETI	МСНТ				Шаровая мельница			4×10^{-3} (15)	[104]
PFA	МСНТ (CVD)	Отжиг	< 30	—	УЗ, мешалка	8	—	10 (15)	[105]
PI	ОСНТ* (лазер)	—	> 300	C ₃ H ₈ O	УЗ, мешалка	0,05	1,5	10^{-4} (1)	[106]
PI	МСНТ* (CVD)	—	—	C ₄ H ₉ NO	УЗ, мешалка	0,3	1,6	10 (7,4)	[107]
PI	МСНТ				Полимеризация	0,27	1,56	10 (6,7)	[107]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , См м ⁻¹ (Φ)	Литература
PI	MCNT				Смешение в растворе	0,5		10 (3)	[108]
PI-LMW	OCNT				Смешение в растворе	< 0,1		$2,9 \times 10^{-8}$ (1)	[109]
PI-HMW	OCNT				Смешение в растворе	< 0,5		$1,6 \times 10^{-6}$ (1)	[109]
PI	MCNT				Смешение в растворе			$2,4 \times 10^{-3}$ (7)	[110]
PI	MCNT	Обработка в кислоте						$3,8 \times 10^{-6}$ (7)	[110]
PI	MCNT	Обработка в аммиаке						$5,8 \times 10^{-6}$ (7)	[110]
PI	MCNT (CVD)	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , центрифуга	100	C ₄ H ₉ NO	УЗ	9,5	—	0,002 (12)	[111]
PLLA	MCNT				Смешение в растворе	13,5		0,4 (20)	[112]
PLLA/PCL (30:70)	Оксид MCNT				Смешение в расплаве	1		10^{-5} (3)	[113]
PMMA	MCNT # (CVD)	—	—	C ₈ H ₁₈ O ₄	Мешалка	0,084	1,8	200 (1,5)	[114]
PMMA	MCNT	—	10 ³	C ₂ HF ₃ O ₂	УЗ	0,12	—	0,8 (1,5)	[115]
PMMA	OCNT * (HiPco)	SOCl ₂	—	CHCl ₃	Мешалка	0,17	2,2	10 ⁴ (10)	[116]
PMMA	OCNT * (HiPco)	—	—	CHCl ₃	Мешалка	0,17	1,3	2000 (10)	[116]
PMMA	MCNT * (CVD)	—	—	C ₇ H ₈	УЗ, мешалка				[117]
PMMA	OCNT * (дуга)	—	—	C ₇ H ₈	УЗ	0,33	2,1	50 (8)	[118]
PMMA	OCNT * (HiPco)	HCl, CH ₄ O, отжиг	45	C ₆ H ₈ O	УЗ, H ₂ O, горячее прессование	0,37	—	0,05 (2)	[119]
PMMA	OCNT * (HiPco)	HCl	—	C ₆ H ₈ O	УЗ, H ₂ O, горячее прессование	0,39	2,3	0,001 (2)	[120]
PMMA	OCNT * (дуга)	HNO ₃	> 10 ³	C ₆ H ₈ O	УЗ, горячее прессование	0,5	—	0,1 (7), параллель	[121]
PMMA	OCNT * (дуга)	HNO ₃	> 10 ³	C ₆ H ₈ O	УЗ, горячее прессование	0,5	—	10^{-5} (7), перпендикуляр	[122]
PMMA	MCNT	C ₆ H ₈ O, C ₂ HF ₃ O ₂ , центрифуга	100	C ₆ H ₈ O, C ₂ HF ₃ O ₂	УЗ	0,65	—	0,08 (1,5)	[115]
PMMA	OCNT * (дуга)	—	—	H ₂ O, SDS	УЗ, центрифуга, горячее прессование	0,7	2,0	0,1 (1,5)	[122]
PMMA	OCNT * (HiPco)	HCl, CH ₄ O, отжиг	—	C ₆ H ₈ O	УЗ, H ₂ O, горячее прессование	1,3	—	0,01 (2)	[123]
PMMA	OCNT * (HiPco)	SOCl ₂	—	CHCl ₃	УЗ, смешение	< 0,1	—	50 (0,5)	[124]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , $\text{См м}^{-1} (\Phi)$	Литература
PMMA	МСНТ	—	—	—	Смешение	10^{-3}		0,5 (16)	[125]
PMMA	МСНТ	—	—	—	Смешение в растворе	0,003	2,2	3000 (0,4)	[126]
PMMA	ОСНТ	—			Смешение в растворе	0,003		1000 (0,3)	[127]
PMMA	ОСНТ	—	—	—	Смешение в растворе	0,429	2,1	50 (10,4)	[128]
PMMA	МСНТ	—	—	—	Электроспиннинг			0,053 (2)	[129]
PMMA	Массив МСНТ	—	—	—	Капельная формовка			1250	[130]
PmPV	МСНТ * (дуга)	—	—	C_7H_8	УЗ	0,06	1,4	10^{-5} (4)	[131]
PmPV	МСНТ * (дуга)	—	> 25	C_7H_8	УЗ	7,5	—	0,002 (35)	[132]
PmPV	МСНТ * (дуга)	—	—	C_7H_8	УЗ	8	—	3 (36)	[12]
PmPV	МСНТ				Смешение в растворе			0,01 (0,35)	[132]
PmPV	УНТ				Смешение в растворе	8,4		3 (10)	[133]
PP	МСНТ # (CVD)	—	10^3	—	Экструзия	0,07	—	—	[134]
PP	МСНТ (CVD)	—	—	—	УЗ, экструзия	0,4	—	0,1 (0,07)	[135]
PP	МСНТ	—	—	—	Экструзия, горячее прессование	0,44	—	2 (9)	[136]
PP	МСНТ * (CVD)	H_2SO_4 , HNO_3 , фильтрация	10^3	—	Экструзия, горячее прессование	1,5	—	0,2 (5)	[137]
PP	МСНТ (CVD)	HF , HCl	—	—	Экструзия, горячее прессование	2	—	0,5 (10)	[138]
PP	ОСНТ	—	—	—	Горячее прессование	5,25		8 (10,4)	[57]
PP	МСНТ	—	—	—	Смешение	1,1		4,6 (10,7)	[139]
PP	МСНТ	—	—	—	Экструзия, горячее прессование	2,62	—	10^{-4} (2,5)	[136]
PP	МСНТ	—	—	—	Инжекция, формовка	3,8	3,8	180 (12)	[2]
PPS	МСНТ				Смешение и прессование порошка	0,4	3,55	10^3 (5,4)	[140]
PPV	ОСНТ * (лазер)	—	—	—	УЗ	1,8	2,0	1000 (64)	[141]
PPY	УНТ				Полимеризация			$1,6 \times 10^3$ (50)	[142]
PPY	УНТ				Полимеризация с окислением			$2,3 \times 10^3$ (25)	[143]
PPY	МСНТ				Микроэмульсия			40 (30)	[144]
PPY	МСНТ				Полимеризация с окислением			390 (3)	[145]
PS	ОСНТ * (HiPco)	Функционализация РЕЕ	—	CHCl_3	УЗ, смешение	0,05	1,5	7 (7)	[67]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , См м ⁻¹ (Φ)	Литература
PS	MCNT* (CVD)	—	< 60	C ₆ H ₈ O	УЗ, смешение	0,16	—	—	[146]
PS	OCNT* (дуга)	Отжиг	—	C ₆ H ₄ Cl ₂	УЗ, смешение	0,27	2,0	0,001 (1)	[147]
PS	OCNT				Смешение в растворе	0,3	—	1 (1,5)	[148]
PS	OCNT с RMPV-покрытием				Смешение в растворе	0,17	2	2×10^{-7} (1,5)	[149]
PS	OCNT				Смешение в растворе	0,1	2	0,45	[150]
PS	Массив MCNT				Капельная формовка			1330	[130]
PS	OCNT* (дуга)	—	—	H ₂ O, SDS	УЗ, центрифуга, горячее прессование	0,28	1,6	1 (1,5)	[122]
PS	OCNT* (дуга)	—	—	C ₆ H ₄ Cl ₂	УЗ, смешение	0,44	3,6	3×10^{-6} (2)	[147]
PS	MCNT# (CVD)	—	10 ³	—	Экструзия	0,45	—	—	[134]
PS	MCNT* (CVD)	HNO ₃ , HCl	—	—	УЗ	0,8	—	0,02 (2)	[89]
PS	OCNT* (дуга)	—	—	H ₂ O, GA	УЗ, центрифуга, горячее прессование	—	—	10 ⁻⁶ (3)	[151]
PS	MCNT* (дуга)	C ₃ H ₆ O, фильтрация	—	C ₇ H ₈	УЗ, горячее прессование	< 12	—	10 ⁴ (25)	[152]
PS	MCNT* (дуга)	C ₃ H ₆ O, фильтрация	—	C ₇ H ₈	УЗ, горячее прессование	< 12	—	300 (25)	[153]
PS-латекс	OCNT* (дуга)	HF, фильтрация	2000	H ₂ O, AIBN, C ₅ H ₈ , SDBS	УЗ, смешение	0,2	7,3	10 ⁻⁴ (3)	[154]
PS-латекс	OCNT* (дуга)	HF, фильтрация	2000	H ₂ O, AIBN, C ₅ H ₈ , SDBS	УЗ, смешение	0,2	7,6	5×10^{-5} (3)	[154]
PS-латекс	MCNT* (CVD)	HNO ₃	> 100	H ₂ O, SDBS	УЗ	0,36	1,7	10 (6)	[155]
PS-латекс	MCNT* (CVD)	HNO ₃	> 100	H ₂ O, SDBS	УЗ, холодная сушка, горячее прессование	0,9	3,9	0,1 (6)	[155]
PS-латекс	OCNT* (дуга)	—	10 ³	H ₂ O, SDS	УЗ, центрифуга, горячее прессование	1,5	4,9	0,005 (5)	[155]
PS-латекс	MCNT (CVD)	—	—	H ₂ O, SDBS	УЗ, центрифуга, смешение	2,5	—	10 (15)	[156]
PS-b-EB-bS	MCNT				Смешение в расплаве	1,25–2,5		516 (15)	[157]
PTH	OCNT				Окисление, хим. полимеризация			41 (50)	[158]
PU	MCNT* (CVD)	Окисление	10 ³	MEK, BKC	УЗ, смешение, прессование	0,018	1,5	8 (8)	[159]

Таблица 1. (продолжение)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , См м^{-1} (Φ)	Литература
PU	MCNT	—	> 100	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Смешение	1	3,1	200 (15)	[160]
PU	MCNT				Смешение/литьё			0,1 (5)	[161]
PU	MCNT				Полимеризация			30 (3)	[162]
PUF	MCNT	Дробление, УЗ, H_2O_2			Смешение, формовка	0,01	—	2,5 (0,03)	[163]
PVA	MCNT #	H_2SO_4 , HNO_3 , фильтрация	—	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	УЗ, смешение, электрокручение	0,2	—	10 (5)	[164]
PVA	MCNT * (CVD)	H_2SO_4 , HNO_3 , фильтрация	—	H_2O	Смешение	< 10	—	100 (60)	[165]
PVA	MCNT				Смешение в растворе	0,72	2,7	0,27 (22)	[166]
PVAc	ОСНТ	GA			Смешение в эмульсии	0,04		20 (4)	[167]
PVAc	MCNT				Смешение в расплаве			$2,9 \times 10^{-6}$ (5)	[168]
PVA – ла-текс	ОСНТ * (HiPco)	—	—	H_2O , GA	УЗ, смешение, фильтрация	0,038	1,9	100 (4)	[167]
PVC	MCNT (CVD)	—	10^3	—	УЗ, дробление, горячее прессование	0,094	3,3	0,01 (1,4)	[169]
PVDF	ОСНТ	H_2SO_4	> 10^3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	Кручение	0,02	—	3×10^{-4} (0,05)	[170]
PVDF	MCNT	Обработка трифторфенилом			Смешение в растворе	0,144	1,54	0,01 (0,32)	[171]
PVDF	MCNT	—	—	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	УЗ, горячее прессование	3,2	0,9	2×10^{-4} (4)	[172]
SBA	MCNT				Смешение в суспензии			20 (5,4)	[173]
SBR	MCNT				Формовка	0,25–0,50		200 (12)	[174]
SE	Смесь MCNT/ОСНТ				Смешение, помол			3,6 (3,8)	[175]
SE	"Губка" из УНТ				Спиновое покрытие			4×10^{-4} (0,4)	[176]
SE	MCNT	Функционализация octenyl-trichlorosilane			Смешение	< 2		10 (5)	[177]
SIBS	ОСНТ				Смешение, формовка			850 (0,3)	[178]
SPPA	MCNT	—	—	—	УЗ	3,5	—	0,2 (20)	[179]
UPR	MCNT * (CVD)		160		Отжиг	0,026	2,5	0,13 (0,3)	[180]
UPR	MCNT (CVD)	Отжиг	—	—	УЗ, магнит	< 1	—	0,1 (1), параллель	[181]
UPR	MCNT (CVD)	Отжиг			УЗ, магнит	< 1	—	0,005 (1)	[181]
VE	MCNT (CVD)	NaOH , HCl , K_2MnO_4	—	—	УЗ, смешение	< 0,5	—	0,04 (2)	[182]

Таблица 1. (окончание)

Полимер	Тип УНТ	Обработка	Аспектное отношение	Растворитель	Способ диспергирования	Φ_c , масс. %	t	σ_{\max} , См м ⁻¹ (Φ)	Литература
VMQ	МСНТ	Функционализация APTS	500	—	Горячее прессование	2,4	2,9	4×10^{-4} (5)	[183]
WBPU	МСНТ	Обработка HNO ₃			Смешение, формовка			0,08 (1,5)	[184]

В таблице используются обозначения: ОСНТ — однослойные УНТ, МСНТ — многослойные УНТ, ДСНТ — двухслойные УНТ, УНВ — углеродные нановолокна, ADA — аминодекановая кислота, АНА — аминогексановая кислота, AIBN — азоизобутилонитрил, APTS — аминопропилтриэтоксисилан, ASTAA — алкоксисилан, функционализированный амидной кислотой, ВКС — бензалкония хлорид, ЕММА — полиэтилметилметакрилат, GA — гуммиарабик, MEK — метилэтилкетон, ОР — полиоксиэтилен-октил-фенил эфир, РЗНТ — поли-3-гексил тиофен, РЗОТ — поли-3-октилтиофен, РА-6 — полиамид-6, PAN — полиакрилонитрил, PANI — полианилин, PARMAX — поли(бензоил-1,4-фенилен)-ко-(1,3-фенилен), РАТ — полигексадецил тиофен, РВТ — полибутилентерефталат, P(BuA) — полибутилакрилат, РС — поликарбонат, PCL — поликапролактон, PDMS — полидиметилсилоксан, РЕ — полиэтилен, РЕ (UHMW) — полиэтилен с ультравысоким молекулярным весом, LMWPE — полиэтилен с низким молекулярным весом, РЕЕ — полифенилен этинилен, РЕI — полиэтиленэмин, РЕМА — полиэтилметакрилат, РЕО — полиэтиленоксид, РЕТ — полиэтилен тетрафталат, РЕТИ — имид с фенилэтильной концевой группой, PFA — полифурфуроловый спирт, PI — полиимид, PLLA — поли(1-молочная) кислота, РММА — полиметилметакрилат, РmPV — поли-*m*-фенилен винилен, PP — полипропилен, PPS — поли(фенилен сульфид), PPV — полипарафенилен-винилен, PPY — полипиррол, PS — полистирол, PS-b-EB-bS — поли(стирол-*b*-этилен-ко-бутилен)-*b*-стирол, РТН — политиофен, PU — полиуретан, PUF — полиуретановая пена, PVA — поливинилацетат, PVC — поливинилхлорид, PVDF — поливинилиден дифторид, SE — силиконовый эластомер, SBA — полистиролбутилакрилат, SBR — стирол-бутадиеновая резина, SDBS — додецилбензосульфат натрия, SDS — додецилсульфат натрия, SIBS — поли(стирол-*b*-изобутилен-*b*-стирол), SPPA — сульфополифенилацетилен, UPR — ненасыщенная полиэфирная смола, VE — винилэфир, VMQ — метил-винил-силиконовая резина, WBPU — полиуретан на водной основе, * — нанотрубки спутаны, # — нанотрубки не спутаны, ЭС — эпоксидная смола, УЗ — ультразвук, CVD — химическое парофазное осаждение, HiPco — метод получения УНТ в результате термokatалитического разложения СО высокого давления.

2.2. Перколяционная проводимость в переменном поле

По мере увеличения частоты изменения электрического поля снижается роль перколяционных контактов в осуществлении переноса заряда. Это связано с увеличением вклада в перенос заряда реактивной составляющей. Проводящие частицы, внедрённые в композитный материал, играют роль обкладок конденсатора, которые в переменном поле периодически заряжаются и разряжаются, вызывая эффект переноса заряда. Указанные эффекты нашли своё отражение в результатах экспериментов, выполненных различными авторами.

В серии работ [58, 185] приведены результаты детальных исследований электрических характеристик полиамида-6 (РА6) с добавлением многослойных УНТ. В качестве исходного материала использовались таблетки РА6 с присадкой 20 масс.% УНТ. Диаметр нанотрубок D составлял примерно 10 нм, а длина l превышала 10 мкм, что соответствует аспектному отношению $l/D \sim 1000$. Для приготовления образцов с меньшим содержанием УНТ исходные образцы расплавлялись и перемешивались с желаемым количеством расплава того же полимера РА6. Полученная вязкая жидкость разливалась в формы под давлением. Образцы РА6/МСНТ, предназначенные для исследования проводимости, представляли собой пластинки толщиной около 0,5 мм.

Электрические характеристики образцов исследовались методом диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС), в соответствии с которым исследуемый образец с напылёнными золотыми электродами помещался между пластинами конденсатора и подвергался воздействию переменного электрического поля с частотой, варьируемой в диапазоне $10^{-2} - 10^6$ Гц. Это позволяло измерить комплексное электрическое сопротивление (импеданс) образца $Z^* = Z' - iZ''$, на основании чего получалась частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ согласно извест-

ному выражению

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0}. \quad (1)$$

Здесь $\omega = 2\pi f$ — угловая частота изменения электрического поля, f — круговая частота, C_0 — эквивалентная ёмкость свободного пространства. Проводимость образца в переменном поле σ' стандартным образом выражается через мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(\omega)$:

$$\sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega), \quad (2)$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф м⁻¹ — диэлектрическая проницаемость свободного пространства. Наряду с понятиями комплексной проводимости и диэлектрической проницаемости используется понятие электрического модуля (M^*), который выражается через ε^* следующим образом:

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \quad (3)$$

Результаты измерений электрических характеристик композитов РА/МСНТ различного состава показаны на рис. 2 [58, 185]. На рисунке 2а представлены полученные на основании обработки экспериментальных данных в соответствии с выражениями (1), (2) частотные зависимости проводимости образцов различного состава (σ_{ac}). Область частот, где проводимость не зависит от частоты, соответствует значению проводимости при постоянном поле. Обычно частотная зависимость проводимости материала представляется в виде

$$\sigma'(\omega) = \sigma(0) + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s, \quad (4)$$

где σ_{dc} — проводимость материала при постоянном поле, A и s — эмпирические параметры.

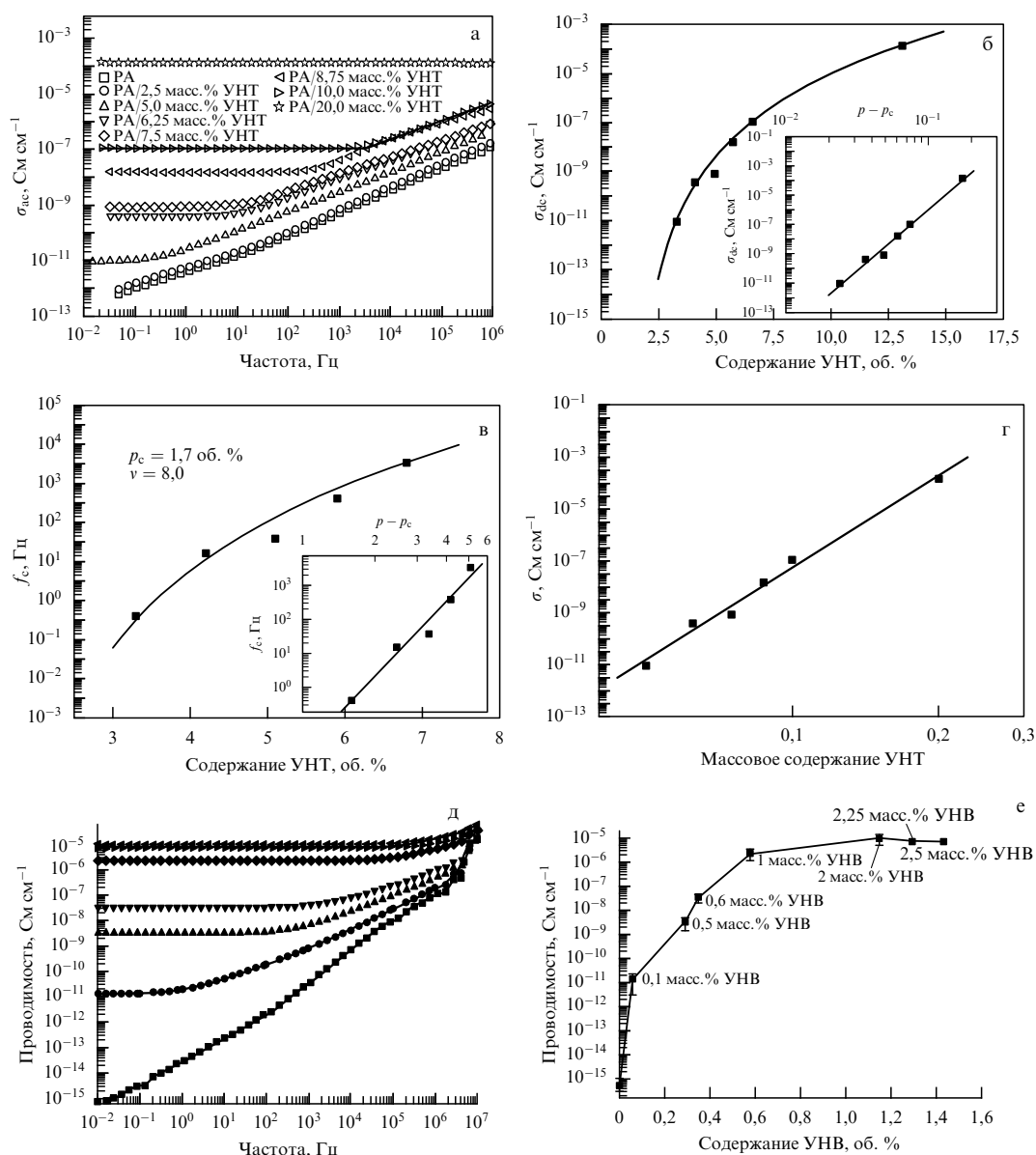


Рис. 2. Результаты измерений электрических характеристик образцов композитов с присадками УНТ и УНВ различного состава при комнатной температуре. (а) Частотные зависимости проводимости композита на основе полиамида (РА) с присадкой УНТ [58]; сплошной линией показана зависимость (4), восстановленная для образца РА/10,0 масс.% УНТ. (б) Зависимость проводимости композита РА6/МСНТ от объёмного содержания УНТ. На вставке эта зависимость показана в логарифмическом масштабе, откуда следует значение показателя степени в перколяционной зависимости (5) $t = 8,4$ и положение перколяционного порога $p_c = 1,7$ об.% [58]. (в) Зависимость критической частоты f_c от объёмного содержания УНТ [58]. На вставке эта зависимость дана в относительных единицах p/p_c . Прямая линия соответствует выражению (6) с параметрами $\nu = 8,0$ и $p_c = 1,7$ об.%, полученными из условий наилучшего соответствия эксперимента и зависимости (6). (г) Зависимость проводимости композита РА6/МСНТ от массового содержания УНТ, представленная в логарифмических координатах согласно выражению (8) [58]. (д) Частотная зависимость проводимости композитов различного состава на основе эпоксидной смолы с присадкой УНВ (масс.%): (■) чистая смола, (●) 0,1, (▲) 0,5, (▼) 0,6, (◆) 1, (◀) 2, (▶) 2,25, (*) 2,5 [29]. (е) Зависимость проводимости при постоянном токе от концентрации присадки для композитов на основе эпоксидной смолы с присадкой УНВ [29].

В таблице 2 приведены параметры соотношения (4), полученные на основании обработки данных рис. 2. Здесь критическая частота f_c соответствует точке перехода проводимости от постоянного значения к возрастающей частотной зависимости. Как видно из данных, представленных на рис. 2 и в табл. 2, с ростом содержания УНТ в образце возрастает как абсолютное значение проводимости, так и значение частоты f_c , при котором наблюдается переход от постоянного значения проводимости к частотно-зависимому значению.

На рисунке 2б приведена зависимость проводимости нанокомпозита РА6/МСНТ в постоянном поле ($\sigma_{dc} =$

$\sigma'(\omega \rightarrow 0)$) от объёмного содержания УНТ, восстановленная на основании результатов измерений методом ДРС [58]. Указанная зависимость хорошо описывается выражением [7–10]

$$\sigma_{dc}(p) = \sigma_0(p - p_c)^t, \quad (5)$$

где показатель степени $t = 8,4 \pm 0,4$ существенно превышает значение $t \approx 2,0$, которое следует из статистической теории перколяции [7–10]. Подобный результат был отмечен также в некоторых других работах ($t = 8$ для композита полиэтилен/полиоксиметилен с присадкой

Таблица 2. Значения проводимости σ_{dc} , критической частоты f_c и показателя степени s , восстановленные в соответствии с выражением (4) на основании измерений для образцов РА6/МСНТ различного состава [58, 185]

Образец	σ_{dc} , См м ⁻¹	f_c , Гц	s
РА/5 масс.% УНТ	$9,69 \times 10^{-10}$	0,42	0,73
РА/6,25 масс.% УНТ	$4,16 \times 10^{-8}$	16,52	0,68
РА/7,5 масс.% УНТ	$9,42 \times 10^{-8}$	38,87	0,68
РА/8,75 масс.% УНТ	$1,53 \times 10^{-6}$	412,95	0,68
РА/10,0 масс.% УНТ	$1,1 \times 10^{-5}$	3519,00	0,68
РА/20,0 масс.% УНТ	$1,34 \times 10^{-4}$	—	—

частиц железа [186] и $t = 6,27$ для композита полиэтилен/графит [187]). Отмеченное отклонение показателя зависимости (5) от значения $t \approx 2,0$, присущего большинству материалов с перколяционным механизмом проводимости, указывает на более сложный характер переноса заряда в указанных композитах. В частности, при отсутствии непосредственного электрического контакта между проводящими частицами присадки электропроводность может осуществляться за счёт туннельных переходов носителей заряда от одной частицы к другой [188, 189]. В этом случае, в силу значительного разброса расстояний между частицами, выражение (5) теряет свой универсальный характер, и величина параметра t уже не является однозначной характеристикой данного композитного материала.

На отсутствие электрического контакта между УНТ в композитном материале РА6/МСНТ указывает отмеченное в работе [185] явление формирования тонкого слоя полимера, окружающего нанотрубку. Тем самым из результатов экспериментов [58, 185] следует необходимость развития перколяционной модели с учётом возможного туннелирования электронов от одной частицы к другой. Проблема описания перколяционной проводимости композитов при отсутствии непосредственного контакта между проводящими частицами обсуждается в последующих разделах 2.4 и 3.7.

Согласно классической перколяционной модели [190, 191], зависимость критической частоты f_c от содержания проводящей присадки в композитном материале описывается выражением, аналогичным рассмотренному выше соотношению (5), которое описывает перколяционное поведение электрической проводимости:

$$f_c(p) \sim (p - p_c)^v. \quad (6)$$

Здесь v — показатель степени, значение которого, в соответствии с классической теорией перколяции [191], составляет 3,1. На рисунке 2в представлено сравнение результатов эксперимента [58, 185] с аналитической зависимостью (6), которая наилучшим образом соответствует экспериментальным данным при значениях параметров $v = 8,0 \pm 0,4$ и $p_c = 1,7 \pm 0,1$ об. %. Как видно, и в этом случае величина показателя степени v существенно отличается от значения, которое следует из классической перколяционной теории, что также указывает на более сложный механизм перколяционной проводимости, включающий возможное туннелирование электронов.

Наряду с УНТ в качестве присадки к полимерным материалам применяются также углеродные наново-

локна (УНВ), структура которых несколько отличается от структуры УНТ, однако в отношении таких физических характеристик, как теплопроводность, электропроводность, химическая и термическая стабильность и др. эти два типа объектов подобны друг другу. Поведение композитов на основе эпоксидной смолы с присадкой УНВ под воздействием переменного электрического поля исследуется в работе [29]. УНВ диаметром от 100 до 200 нм и длиной от 30 до 100 мкм подвергались термообработке при температуре до 3000 °С. С целью удаления примесей образцы УНВ в течение 5 дней выдерживались в дихлорметане CH_2Cl_2 при 35 °С, после чего промывались в деионизованной воде и вторично в течение 24 ч обрабатывались в CH_2Cl_2 . После просушивания образцы УНВ хранились в условиях, исключающих попадание влаги.

С целью приготовления образцов желаемого состава суспензия УНВ в диметилацетамиде (DMAc) в течение часа подвергалась УЗ-обработке и механическому перемешиванию, после чего в неё вводилась эпоксидная смола и смесь вновь подвергалась УЗ-обработке и механическому перемешиванию в течение 3 ч. Затем раствор в течение суток выдерживался в условиях вакуума при 80 °С с целью удаления DMAc. Полученный жидкий материал разливался в различные формы для дальнейших исследований, перед проведением которых осуществлялась термическая обработка образцов в течение 2 ч при 125 °С и в течение последующих 2 ч при 177 °С. Содержание УНВ в образцах композита варьировалось от 0 до 2 масс. %.

Измерения проводимости и диэлектрической проницаемости образцов композита проводились в диапазоне частот $10^{-2} - 10^7$ Гц. Для обеспечения хорошего контакта образцы размером $1,5 \times 1,5$ см с двух сторон покрывались тонким слоем серебра (100 нм). Серебряные электроды имели форму круга диаметром 0,5 см. Каждая точка на рис. 2а–г является результатом усреднения данных, полученных для трёх-четырёх образцов. При каждом значении частоты измерялась ёмкость образца (C_p), на основании чего определялось значение диэлектрической проницаемости в соответствии с тривиальным выражением $\epsilon = C_p t / (A \epsilon_0)$, в котором $t \sim 0,5$ мм — толщина образца, A — площадь электрода и $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф м⁻¹ — диэлектрическая проницаемость вакуума.

На рисунке 2д показана частотная зависимость проводимости композитов на основе эпоксидной смолы с различным содержанием УНВ. Как видно, для чистого полимера без присадки указанная зависимость имеет линейный характер, что является типичным для непроводящих материалов. Для композитов с присадкой УНВ проводимость не зависит от частоты в области низких частот, однако возрастает с ростом частоты при превышении критического значения частоты. Возрастание этого критического значения по мере увеличения содержания УНВ-присадки является типичным для поведения реактивного сопротивления в переменном электрическом поле.

На рисунке 2е показана зависимость проводимости композита при постоянном токе от объёмного содержания УНВ-присадки, полученная в результате обработки данных рис. 2д [29]. Как видно, введение присадки на уровне 1 масс. % приводит к возрастанию проводимости композита на четыре порядка величины, что является

характерным признаком перколяционного перехода. При достижении массового содержания присадки 1 % величина проводимости композита на 10 порядков превышает соответствующее значение для чистого полимера. Дальнейшее увеличение содержания присадки практически не вызывает изменения проводимости, что указывает на формирование разветвлённой проводящей сети. При этом значение показателя степенной зависимости проводимости от содержания присадки $\sigma \sim (p - p_c)^t$, восстановленное на основании результатов измерений, составляет $t = 1,83$.

2.3. Зависимость перколяционного порога от аспектного отношения

Интуитивно ясно, что в композите на основе непроводящего полимера, содержащем присадку проводящих частиц протяжённой структуры, положение перколяционного порога зависит от величины аспектного отношения таких частиц. В самом деле, если длина проводящей частицы порядка поперечного размера образца, то уже одной такой частицы может быть достаточно для того, чтобы сделать образец проводящим. Этот вывод подтверждается результатами анализа [192–194], выполненного на основании классической перколяционной теории. Согласно выводам указанных работ, значение перколяционного порога в композитном материале с присадкой, представляющей собой частицы с большим аспектным отношением, $l/D \gg 1$, выражается следующим образом:

$$\Phi_c = 1 - \exp \left(- \frac{1,4(\pi/4) D^2 l + (\pi/6) D^3}{(4\pi/3) D^3 + 2\pi D^2 l + (\pi/2) D l^2} \right). \quad (7)$$

Как видно, при условии большого аспектного отношения показатель экспоненты в (7) много меньше единицы, что позволяет представить данное выражение в существенно более простой форме:

$$\frac{l}{D} \Phi_c \approx 0,7, \quad (7a)$$

из которой следует обратно пропорциональная зависимость положения перколяционного порога от аспектного отношения проводящих частиц, отмечавшаяся выше [6]. Такая зависимость определяет преимущества использования УНТ в качестве проводящей присадки к композитам на основе полимеров.

Выражение (7) позволяет использовать результаты измерения положения перколяционного порога для проводимости композита с целью оценки аспектного отношения нанотрубок. Так, наблюдаемое в условиях экспериментов [58, 185] значение $p_c = 1,7$ об. % соответствует, согласно соотношению (7), аспектному отношению $l/D \approx 40$. Это существенно ниже исходного значения $l/D \sim 1000$, оцениваемого на основании наблюдений с помощью туннельного электронного микроскопа (ТЕМ). Можно предположить, что такое несоответствие обусловлено уменьшением аспектного отношения частиц в процессе приготовления образцов. В качестве возможной причины подобного уменьшения можно рассматривать либо объединение УНТ в жгуты, приводящее к увеличению эффективного диаметра проводящих частиц, либо укорачивание УНТ. Авторы [58, 185], учитывая результаты наблюдения образцов с помощью ТЕМ, склонны принимать во внимание последнюю причину. Действительно, ТЕМ-наблюдения указывают на

присутствие в образце нанотрубок длиной $l \approx 500$ нм, которые не наблюдались в исходном композите. Тем самым оказывается, что использованная процедура приготовления образцов композитов, основанная на формовке под давлением, сопровождается примерно 20-кратным сокращением длины нанотрубок, что приводит к получению композитного материала с относительно высоким значением перколяционного порога $p_c = 1,7$ об. %.

2.4. Контактное сопротивление

Как видно из результатов измерений, представленных на рис. 2б и в табл. 1, максимальное значение проводимости образцов, как правило, не превышает $0,1 \text{ См м}^{-1}$, что на несколько порядков ниже измеренной проводимости многослойной УНТ, составляющей $\sim 10^4 \text{ См м}^{-1}$ [3, 195, 196]. Между тем можно ожидать, что при достаточно высоком содержании проводящей присадки (на уровне нескольких десятков процентов) проводимость композита должна приближаться к соответствующему значению для присадки. Одной из причин обнаруженного расхождения является высокое значение сопротивления контакта между двумя близко расположенными нанотрубками.

Учёт влияния контактного сопротивления на проводимость композита, содержащего присадку протяжённых проводящих частиц, может быть выполнен на основании модели [22], авторы которой рассмотрели проводимость композита со статистически равномерно распределёнными жёсткими проводящими цилиндрическими частицами радиусом r и длиной l . Согласно результатам расчётов, выполненных в рамках этой модели, проводимость материала в области концентраций присадки, далёкой от перколяционного порога, выражается через массовое содержание присадки Φ соотношением:

$$\sigma = \frac{l}{2\pi r^2} \frac{\Phi^{2\chi+1}}{R + R_c}, \quad (8)$$

где R — сопротивление частицы, R_c — сопротивление контакта с соседней частицей, χ — эмпирический параметр. Очевидно, что в условиях плохого контакта проводимость композита определяется контактным сопротивлением и практически не зависит от сопротивления проводящей присадки R . Обработка результатов измерений проводимости образцов различного состава позволяет определить значение R_c в условиях, когда сопротивление контакта значительно превышает сопротивление индивидуальной нанотрубки. Результаты такой обработки показаны на рис. 2г, откуда с учётом значений $r = 5$ нм и $l = 500$ нм следует величина $R_c = 10^5$ Ом. Это значение на 1–2 порядка превышает типичное значение сопротивления индивидуальной УНТ и по порядку величины совпадает с соответствующими данными, полученными для эпоксидной смолы и поликарбоната с присадкой многослойных УНТ [22].

Следует отметить, что приведённые значения контактного сопротивления, полученные в результате обработки экспериментальных данных [22, 58], представляют собой наиболее низкие значения этого параметра. В большинстве публикаций наблюдаются существенно более высокие контактные сопротивления, которые могут быть обусловлены существованием в композите тонкого полимерного слоя, покрывающего поверхность нано-

трубки [195]. Наличие этого слоя препятствует прохождению носителей тока (электронов) от одной нанотрубки к другой и, следовательно, увеличивает контактное сопротивление.

Отметим также, что описанный подход к моделированию проводимости композитов с учётом контактного сопротивления является весьма грубым, поскольку в рамках этого подхода всем контактам между нанотрубками приписывается единое значение сопротивления. В действительности значения контактного сопротивления характеризуются статистическим разбросом, который соответствует разбросу значений толщины полимерного слоя, разделяющего соседние УНТ. При туннельном механизме преодоления указанного слоя электронами зависимость вероятности прохождения от толщины полимерного слоя имеет весьма резкий убывающий характер, что усложняет перколяционное поведение композита. Особенности перколяционной проводимости композитов с присадкой УНТ, обусловленные образованием полимерного слоя, разделяющего соседние нанотрубки, обсуждаются также в разделе 3.7.

2.5. Температурные зависимости и механизм проводимости

С целью анализа механизма проводимости авторами работ [58, 185] были измерены температурные зависимости электрических характеристик образцов композитов различного состава. Так, на рис. 3а показаны частотные зависимости мнимой части электрического модуля (M'') композита РА6/2,5 масс.% УНТ, измеренные при различных температурах. Аналогичные измерения проводились также для чистого полимера РА6. Максимум в измеренных зависимостях соответствует переходу от проводимости при постоянном поле к высокочастотной проводимости, причём положение этого максимума (f_{\max}) определяет значение постоянной времени релаксации (τ) согласно соотношению $2\pi f_{\max} \tau = 1$ [194]. Температурные зависимости параметра f_{\max} приведены на рис. 3б, где они сравниваются с аналитической зависимостью

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_V}\right), \quad (9)$$

характерной для перехода материала в стекловидную фазу [197]. Здесь f_0 — предэкспоненциальный множитель, B — параметр и T_V — температура Фогеля. Наилучшее соответствие между результатами измерений и выражением (9) достигается при $f_0 = 1212$ Гц, $B = 428$ К, $T_V = 274$ К для чистого полимера РА6 и $f_0 = 812$ Гц, $B = 390$ К, $T_V = 275$ К для композита РА/2,5 масс.% УНТ. Следует отметить, что полученные значения T_V оказались примерно на 50°C ниже значения температуры перехода T_g этих же материалов в стекловидную фазу [198]. Таким образом, приведённые результаты экспериментов показывают, что в обоих исследованных непроводящих материалах основной механизм переноса заряда при температурах, превышающих точку перехода в стекловидную фазу, связан с движением полимерных цепей с характеристическим временем $\sim f_0^{-1}$ [198].

Результаты аналогичных измерений, выполненных с проводящими композитами, указывают на возрастание проводимости и переходной частоты f_c с увеличением температуры в диапазоне от -150 до 150°C . Так, на рис. 4 показаны температурные зависимости проводимости при постоянном поле, измеренные в работах [58, 185] для двух образцов композитов различного состава и выраженные в аррениусовских координатах. Как видно, при переходе через точку фазового перехода T_g характер температурной зависимости проводимости изменяется.

В области температур ниже фазового перехода T_g реализуется механизм проводимости, связанный с туннелированием, индуцированным тепловыми флуктуациями (FIT) [199, 200]. Согласно этому механизму, электропроводность обусловлена туннелированием электронов через потенциальный барьер переменной высоты, которая определяется локальными флуктуациями температуры. В этом случае температурная зависимость проводимости выражается следующим соотношением:

$$\sigma_{dc} = A \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right), \quad T < T_g, \quad (10)$$

где параметр T_1 может интерпретироваться как энергия, которой должен обладать электрон, чтобы преодолеть изолирующий барьер между двумя нанотрубками, T_0 — температура, при превышении которой становится возможным надбарьерный переход электрона, A —

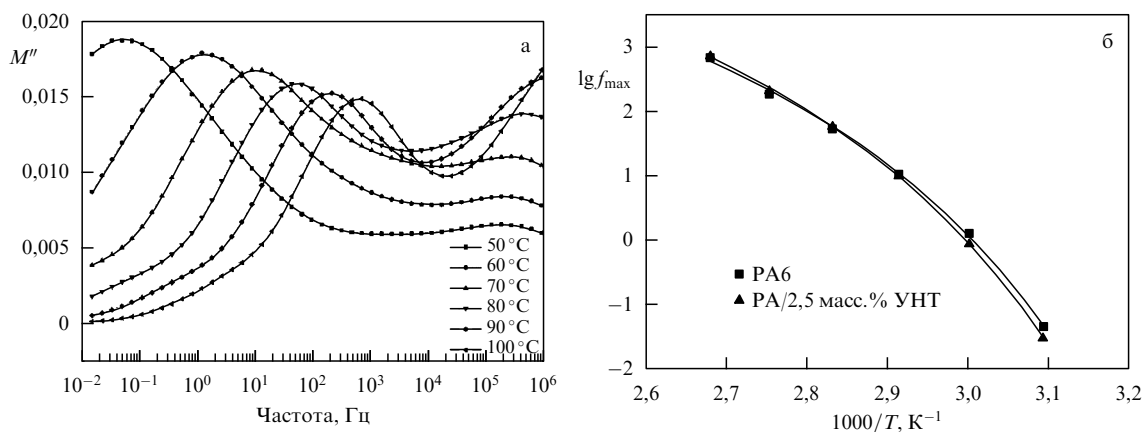


Рис. 3. Электрические характеристики образцов композита РА6/УНТ в переменном электрическом поле [58, 185]: (а) частотные зависимости мнимой части электрического модуля композита РА6/2,5 масс.% УНТ, измеренные при различных температурах, (б) температурные зависимости параметра f_{\max} , определённые на основании данных рис. 3а для чистого полимера РА6 и композита РА/2,5 масс.% УНТ. Сплошные линии соответствуют соотношению (9).

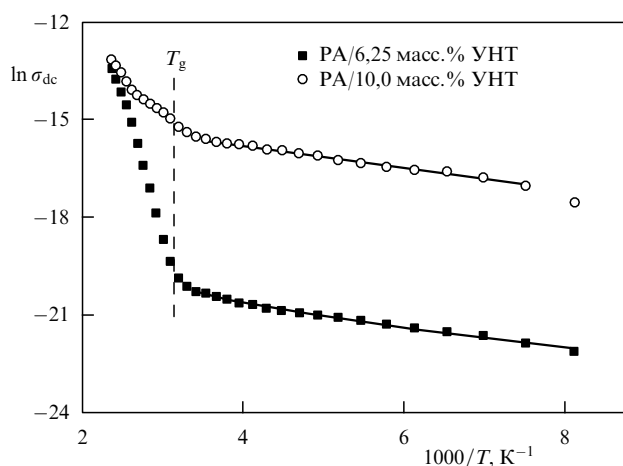


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости для образцов различного состава. Сплошные линии соответствуют уравнению (10) [58, 185].

предэкспоненциальный множитель. Обработка экспериментальных данных, приведённых на рис. 4, в соответствии с выражением (10) даёт значения $T_1 = 875$ K, $T_0 = 100$ K для PA/6,25 масс.% УНТ и $T_1 = 466$ K, $T_0 = 30$ K для PA/10 масс.% УНТ. Указанные величины превышают соответствующие значения, полученные для композитов полиэтилентерефталат/активированный уголь [201], что лишней раз указывает на зависимость электрических характеристик композита от природы полимера и проводящей присадки.

Менее успешными оказались попытки объяснить полученные и представленные на рис. 4 экспериментальные результаты в рамках одно-, дву- и трёхмерной модели прыжковой проводимости (VRH) [202]. В пользу модели FIT говорит также линейный характер зависимости $\ln \sigma_{dc}$ от $p^{-1/3}$ (p — массовое содержание присадки), измеренной для образцов того же композита и приведённой на рис. 5а [58, 185].

Влияние проводящей присадки на механизм диэлектрической релаксации полимера исследовалось методом диэлектрической релаксационной спектроскопии. Результаты этого исследования показаны на рис. 5б, где приведены температурные зависимости мнимой части

диэлектрической проницаемости (ϵ''), ответственной за диэлектрические потери, для образцов чистого полимера PA6 и композита PA6/2,5 масс.% УНТ, измеренные при частоте 95 Гц. Измерения могли быть выполнены только для образцов, не обладающих проводимостью при постоянном поле, поскольку в случае проводящих образцов, в которых содержание присадки превышает перколяционный порог, диэлектрическая релаксация маскируется проводимостью. Два пика (в точках -100° и -30°), наблюдаемых на зависимостях рис. 5б, соответствуют механизмам γ и β вторичной диэлектрической релаксации в полимере PA6, отвечающим локальному движению диполей [203]. В частности, γ -релаксация связана с вращательным движением аддуктов CH_2 , присоединённых к полярным группам, а β -релаксация обусловлена движением амидных связей [204].

Введение проводящей присадки в полимер вызывает изменение как абсолютного значения диэлектрической проницаемости композитного материала, так и её частотной зависимости. Типичным примером подобных изменений могут служить результаты измерения диэлектрической проницаемости композита на основе эпоксидной смолы с присадкой УНВ в переменном электрическом поле, показанные на рис. 6а [29]. При фиксированном значении частоты электрического поля величина ϵ возрастает с ростом содержания присадки. При заданном значении содержания присадки значение ϵ падает с увеличением частоты, что связано с уменьшением периода изменения электрического поля по сравнению с характерным временем перезарядки эффективного конденсатора, образованного соседними проводящими частицами. При высоких частотах конденсатор вообще не успевает перезарядаться, и величина диэлектрической проницаемости стремится к значению, характерному для чистого полимера без присадки.

На рисунке 6б показаны частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости, измеренные при температурах -100 , -30 , и 50°C , для непроводящих образцов чистого полимера PA6 и композита PA/2,5 масс.% УНТ. Пик, наблюдаемый в средней области частотного диапазона при -100°C , обусловлен γ -релаксацией. С ростом температуры (-30°C) этот пик сдвигается в направлении повышенных частот ($\sim 3 \times 10^5$ Гц), в то время как в области низких частот

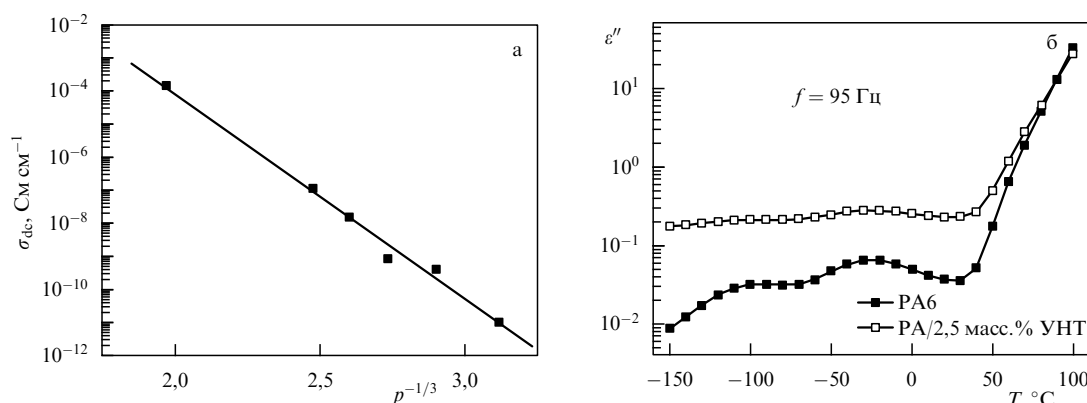


Рис. 5. (а) Зависимость σ_{dc} от массового содержания УНТ, измеренная при комнатной температуре и представленная в координатах $\lg \sigma_{dc}(p^{-1/3})$. Линейный характер этой зависимости указывает на соответствие механизма проводимости модели FIT [58, 185]. (б) Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ''), измеренная на частоте 95 Гц для непроводящих образцов полимера PA6 и композита PA6/УНТ [58, 185].

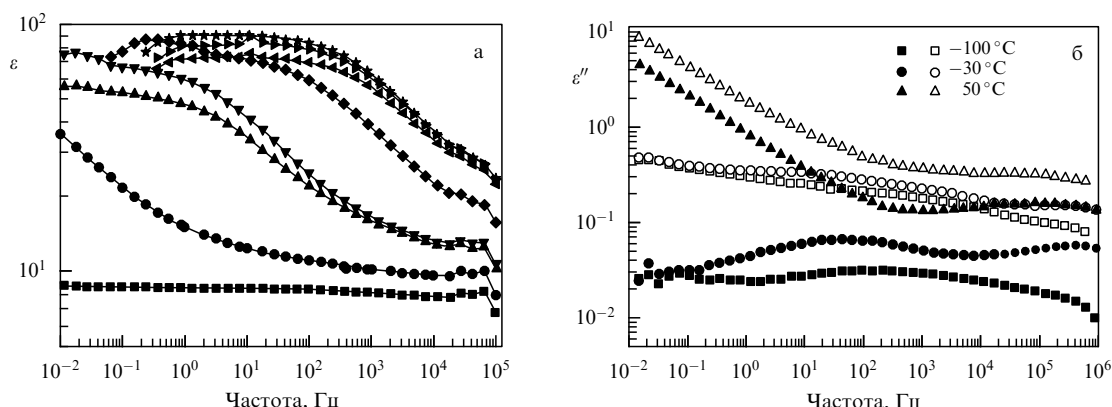


Рис. 6. (а) Частотная зависимость диэлектрической проницаемости композитов на основе эпоксидной смолы с присадкой УНВ (масс.%) [29]: (■) чистая смола, (●) 0,1, (▲) 0,5, (▼) 0,6, (◆) 1, (◄) 2, (►) 2,25, (*) 2,5. (б) Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ''), измеренная при температурах -100 , -30 и 50°C [58, 185]. Зачернённые и незачернённые символы соответствуют чистому полимеру РА6 и композиту РА/2,5 масс.% УНТ.

(~ 40 Гц) возникает пик, связанный с β -релаксацией. При $T = 50^\circ\text{C}$ пик, ответственный за γ -релаксацию, смещается в область частот вне исследуемого диапазона, в то время как пик, обусловленный β -релаксацией, попадает в высокочастотную область этого диапазона. При $f < 10^3$ Гц величина ϵ'' достигает высоких значений, что обусловлено эффектами проводимости.

Как видно из данных, представленных на рис. 6б, влияние присадки УНТ к матрице РА6 на процессы вторичной β - и γ -релаксации вряд ли может считаться существенным. Единственным эффектом, заслуживающим внимания, является значительное (на порядок величины) увеличение параметра ϵ'' , которое может быть обусловлено увеличением внутреннего поля, вызванного присутствием УНТ.

2.6. Влияние перемешивания на проводимость композита

Наряду с контактным сопротивлением, важным фактором, определяющим абсолютное значение проводимости композитов с присадками УНТ, является степень однородности композита. Опыт показывает, что тщательное перемешивание жидкой полимерной основы с присадкой УНТ приводит к снижению перколяционного порога полученного композита. Этот эффект наблюдался, в частности, авторами работы [180], где получено достаточно низкое значение порога перколяции (0,026 масс.%) для нанокompозита, приготовленного в результате введения многослойных УНТ со степенью очистки 90 % в матрицу ненасыщенного полиэфир. Многослойные УНТ диаметром около 9,5 нм и длиной $\sim 1,5$ мкм были синтезированы методом CVD. Для получения образцов, подлежащих исследованию, использовался метод, детально описанный в работах [47, 205] и основанный на предварительном приготовлении исходного материала с повышенной концентрацией УНТ (masterbatch) и его последующем разбавлении полимерной смолой. Содержание УНТ в исследуемых образцах варьировалось от 0,05 до 0,3 масс.%. Каждый образец подвергался перемешиванию в лабораторной мешалке при температуре $30\text{--}35^\circ\text{C}$ в течение 7 ч со скоростью 1000 об/мин $^{-1}$.

Полученные в результате перемешивания образцы толщиной 100 ± 20 мкм исследовались с помощью опти-

ческого и сканирующего электронного микроскопа. Электрические характеристики образцов измерялись методом импедансной спектроскопии с помощью частотного анализатора. Импеданс измерялся в частотном диапазоне между 1 Гц и 1 МГц. Проводимость образца определялась на основании результатов измерения импеданса $Z(\omega)$ в соответствии с соотношением

$$\sigma = \frac{l}{Z(\omega)}, \quad (11)$$

в котором ω — угловая частота изменения электрического поля, $l = 3,93 \text{ м}^{-1}$ — геометрическая постоянная измерительного устройства сенсора. Проводимость материала при постоянном токе измерялась двухконтактным методом при температуре 20°C . С этой целью использовались цилиндрические образцы диаметром 8 мм и высотой 4 мм, покрашенные с торцов проводящей краской на основе серебра.

Динамика изменения удельного сопротивления жидкой смолы на основе ненасыщенного полиэфир с присадкой УНТ в процессе перемешивания показана на рис. 7а [180]. Следует отметить, что на рисунке не показана аналогичная зависимость для $p_c = 0,05\%$, которая практически не отличается от зависимости, полученной для образца с $p_c = 0,1\%$. Однако возникновение воздушных пузырьков при перемешивании вызывает значительные шумы на указанной зависимости. Как видно, сопротивление смолы с присадкой УНТ на уровне 0,2–0,3 % падает более чем на 2 порядка величины примерно через 50 мин после начала перемешивания. Величина падения, естественно, возрастает при увеличении содержания УНТ. Столь длительный инкубационный период требуется для достижения перколяционного порога, которое возможно только при условии однородного распределения УНТ по материалу. Однако даже перемешивание в течение 420 ч не обеспечивает полную однородность распределения УНТ по образцу, поскольку, как видно из представленных на рис. 7а зависимостей, спад сопротивления со временем не прекращается.

На рисунке 7б показаны результаты измерений частотной зависимости проводимости твёрдых образцов композита различного состава, выполненных методом импедансной спектроскопии [180]. Частотная зависи-

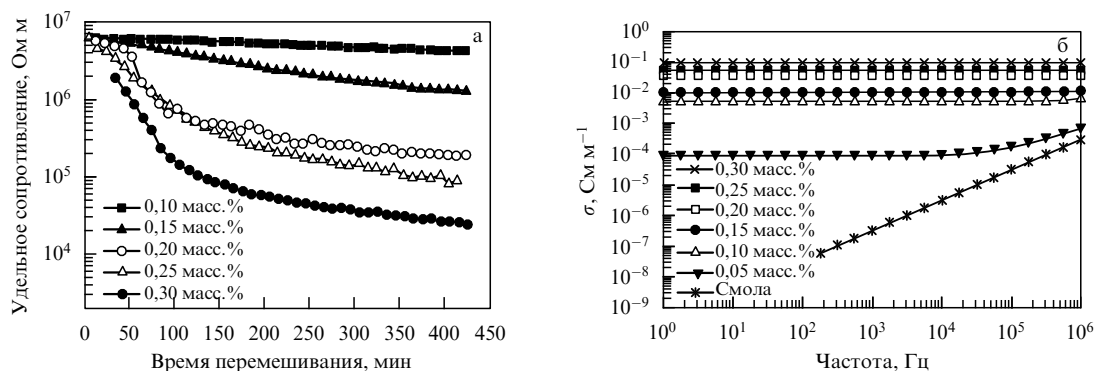


Рис. 7. (а) Динамика изменения удельного сопротивления жидкой смолы ненасыщенного полиэфира при перемешивании многослойных УНТ [180]. (б) Частотная зависимость проводимости композитов различного состава, измеренная по окончании процесса приготовления образцов [180].

мость проводимости чистого полимера соответствует ёмкостному поведению. Композит с присадкой УНТ на уровне 0,05 масс.% имеет не зависящую от частоты проводимость в области частот ниже 10^4 Гц, а в области более высоких частот проявляет ёмкостное поведение. Проводимость композитов с содержанием УНТ выше 0,1 масс.% практически не зависит от частоты и заметно возрастает с ростом содержания УНТ.

На рисунке 8а зависимость проводимости твёрдых композитов при постоянном токе от содержания УНТ-присадки сравнивается с соответствующими данными для жидких композитов аналогичного состава [180]. Проводимость чистого полимера имеет величину порядка 10^{-12} См м⁻¹. При этом добавление УНТ-присадки в количестве всего лишь 0,05 масс.% приводит к увеличению проводимости на восемь порядков величины, до значения $2,7 \times 10^{-4}$ См м⁻¹. Дальнейшее увеличение содержания присадки вызывает рост проводимости до $1,3 \times 10^{-1}$ См м⁻¹. Измеренные двухконтактным методом значения проводимости композита при постоянном токе совпадают с соответствующими значениями, полученными на основании измерений методом импедансной спектроскопии. Следует отметить отличие проводимостей твёрдого и жидкого композитов одного и того же состава примерно на четыре порядка величины.

Результаты обработки измеренной зависимости проводимости твёрдого композита от содержания УНТ-присадки на основании соотношения (5) представлены

на рис. 8б и используются для определения параметров этого соотношения [180]. В результате такой обработки получают значения перколяционного порога $\Phi_c = 0,026$ масс.% и $t = 2,55$. Интересно сравнить полученное значение перколяционного порога с результатом оценки этого параметра на основании статистической перколяционной теории, развитой для описания перколяционной проводимости композитного материала с малой присадкой протяжённых проводящих частиц цилиндрической формы с диаметром D и длиной l . Согласно этому подходу, величина перколяционного порога даётся соотношением (7) [192–194], которое в случае частиц с высоким аспектным отношением ($D \ll l$) сводится к приближённому выражению $\Phi_c \approx 0,7 D/l$. Для исследованного в [180] композита, содержащего УНТ с $D = 9,5$ нм и длиной $l = 1,5$ мкм, такая оценка даёт $\Phi_c \approx 0,045$ %. Тем самым измеренное положение перколяционного порога (0,026 %) примерно в 1,6 раза ниже результата оценки на основании статистической теории. Возможно, такое расхождение объясняется явлением выстраивания УНТ в композите, что эффективно увеличивает аспектное отношение частиц, участвующих в перколяционном переносе заряда.

Измеренное положение перколяционного порога сопоставимо с другими аналогичными данными, полученными для таких полимерных матриц, как эпоксидная смола, полиуретан и винилэфир (см. табл. 1). Однако эта величина примерно в 40 раз ниже значения (1 %), по-

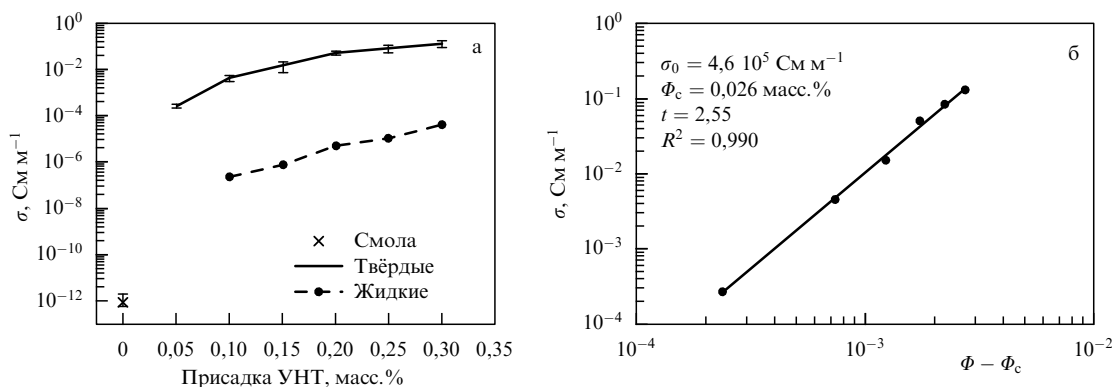


Рис. 8. (а) Зависимость проводимости при постоянном токе твёрдых (сплошная линия) и жидких композитов по окончании процедуры перемешивания (штриховая линия) от массового содержания УНТ [180]. (б) Зависимость $\sigma(\Phi)$, представленная в двойном логарифмическом масштабе, которая позволяет определить параметры соотношения (5) [180].

лученного для композита на основе ненасыщенного эфира с присадкой спутанных многослойных УНТ, и в 4 раза ниже значения (0,1 %) для присадки из неспутанных УНТ к тому же полимеру [206]. Отметим, что минимальное значение перколяционного порога (0,0021 масс.%) наблюдалось в композитах на основе эпоксидной смолы с присадкой неспутанных многослойных УНТ [18, 23, 207]. Укажем также значение $\Phi_c = 0,005$ масс.%, измеренное для композита на основе эпоксидной смолы с присадкой однослойных УНТ [193], и $\Phi_c = 0,011$ масс.% для композита на основе эпоксидной смолы с присадкой спутанных многослойных УНТ [22, 23].

Перколяционное поведение композита на основе полипропилена (PP) с присадкой многослойных УНТ исследовалось экспериментально авторами работы [2]. Для получения образцов нанокompозита различного состава использовался исходный композит (master-batch) на основе PP с присадкой 20 % МСНТ. Разбавление этого материала чистым полимером с последующим перемешиванием и инъекционной разливкой позволило получить композиты с различным содержанием УНТ. Скорость инъектирования варьировалась в пределах от 25 до 178 мм с⁻¹. Для измерения электропроводности полученных композитов использовался стандартный двухконтактный метод. С этой целью были изготовлены образцы композита различного состава прямоугольной формы, противоположные торцы которых покрывались проводящей краской на основе серебра.

Результаты измерений проводимости образцов показаны на рис. 9. На рисунке 9а представлены зависимости проводимости образцов композита от массового содержания присадки УНТ, измеренные для различных значений скорости инъектирования жидкого композита. Результаты этих измерений обрабатывались на основе статистической теории перколяции [10], в соответствии с которой зависимость проводимости от концентрации присадки вблизи перколяционного порога описывается выражением (5). Наряду с этим при обработке экспериментальных данных использовался более современный подход [192], согласно которому зависимость проводимости образца от содержания проводящей присадки даётся выражениями

$$\sigma = 2,70 \times 10^5 (p - p_c)^{3,8} \text{ См м}^{-1}, \quad p > p_c, \quad (12)$$

$$\sigma = 1,0 \times 10^{-9} (p_c - p)^{-0,9} \text{ См м}^{-1}, \quad p < p_c. \quad (13)$$

Параметры выражений (12), (13) (множители и показатели степени) подобраны из условия наилучшего совпадения с экспериментальными зависимостями, показанными на рис. 9. Здесь положение перколяционного порога, установленное на основании экспериментальных результатов, составляет $p_c = 3,8$ масс.%. Там же показана зависимость, описываемая стандартным перколяционным выражением (5). В этом случае положение перколяционного порога оказалось равным указанному выше значению. Сравнение зависимостей, полученных при использовании различных теоретических подходов, показывает, что модели перколяции [10] и [192] одинаково пригодны для описания экспериментальных данных по проводимости композитов с присадкой УНТ.

На рисунке 9б показаны зависимости приведённой проводимости образцов различного состава от скорости инъектирования. Как видно, скорость инъектирования оказывает существенное влияние на перколяционное поведение композитов и, в зависимости от состава композита, указанное влияние может принимать немонотонный характер. Максимальное влияние скорости инъектирования на проводимость композита наблюдается для образцов с содержанием УНТ на уровне 4,5 %. Наблюдаемое в эксперименте влияние скорости инъектирования на проводимость связано с зависимостью степени однородности распределения УНТ по образцу от скорости инъектирования. В частности, наблюдения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показывают, что при перемешивании композита УНТ образуют агрегаты, которые случайным образом распределены по всему объёму материала. С ростом скорости инъектирования происходит преимущественная ориентация этих агрегатов в направлении течения смолы, что способствует образованию перколяционных каналов для проводимости. Однако эти каналы могут формироваться лишь при достаточно высоком содержании УНТ-присадки. Таким образом, представленные на рис. 9 зависимости свидетельствуют о недостаточно однородном диспергировании материала при его получении методом инъектирования с последующей разливкой в формы. На это указывает также аномально высокое значение перколяционного порога (3,5 %), измеренное для композита указанного состава.

Следует отметить, что положение перколяционного порога для композитов МСНТ-PP на уровне 3 % отмечалось также авторами работы [208], которые для

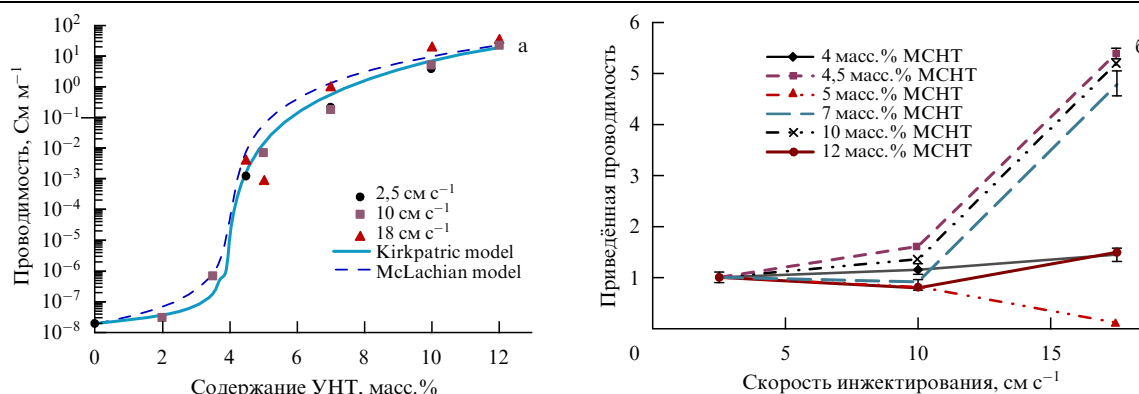


Рис. 9. (а). Зависимости проводимости композита МСНТ/PP от массового содержания УНТ-присадки, измеренные для образцов, которые получены при различных значениях скорости инъектирования [2]. (б) Зависимость приведённой проводимости композитов МСНТ/PP различного состава от скорости инъектирования [2]. Линиями показаны результаты расчётов, выполненных в рамках различных моделей.

Таблица 3. Состав смеси, используемой для получения полиуретановой пены с присадкой многослойных УНТ [163]

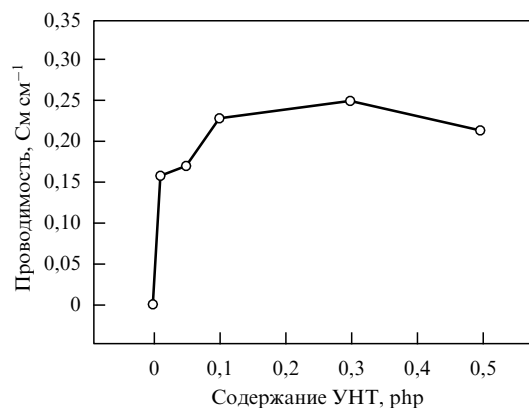
Компонент	Название	Масса, г
MDI	4,4-дифенилметан диизоцианат	143,0
Полиол	Тип полиэфира	100,0
Поверхностный активатор	Тип силикона	2,0
Стабилизатор	Циклопентан/вода	6,0/1,0
Катализатор	Тип амина	1,5
Присадка	Многослойные УНТ	0,01, 0,05, 0,1

получения композита использовали литьё под давлением. Подобный же результат ($p_c \sim 3\%$) был получен авторами [209], которые синтезировали композит на основе полиимида с присадкой многослойных УНТ, используя процесс полимеризации *in situ*.

Примером композита с высокой степенью однородности проводящей примеси может служить полиуретановая пена (ПУП) с присадкой УНТ [163]. Этот материал сочетает в себе низкий удельный вес и высокие теплоизолирующие свойства с хорошей электропроводностью, что делает его весьма привлекательным для широкого круга приложений. Для повышения степени однородности распределения многослойных УНТ, использованные для получения композита, подвергали укорачиванию от 3,5 до 1 мкм посредством обработки в шаровой мельнице, после чего функционализировали с помощью перекиси водорода H_2O_2 . С этой целью 1,5 г УНТ заливались 500 мл 98%-ного раствора H_2O_2 и в течение 90 мин подвергались УЗ-обработке при комнатной температуре. Химический состав смеси, использованной для получения ПУП, приведён в табл. 3.

Для приготовления ПУП в полиол вводились УНТ при помешивании с помощью механической мешалки со скоростью, плавно возрастающей от 100 до 3000 об. мин⁻¹. Продолжительность перемешивания составляла 5 мин. После этого в раствор добавлялись вода, катализаторы и поверхностный активатор, и сформированная суспензия перемешивалась в течение 60 с со скоростью 3000 об. мин⁻¹ до получения однородного материала. Затем в смесь добавлялся MDI при скорости помешивания 5000 об. мин⁻¹, которое продолжалось 10 с. Полученный материал, представляющий собой свободно растущую пену, разливался в форму размером 250 × 250 × 250 мм, где выдерживался в течение 10 мин при комнатной температуре. Впоследствии пена извлекалась из формы и выдерживалась при комнатной температуре в течение суток. Проводимость композита исследовалась на образцах размером 15 × 15 × 5 мм, которые помещались между двумя дисковыми электродами с золотым покрытием диаметром 30 мм.

На рисунке 10 показана зависимость проводимости композитов на основе полиуретановой пены от содержания присадки многослойных УНТ (в единицах $\text{phr} = 0,1\%$) [163]. Обращает на себя внимание низкое значение перколяционного порога, $\sim 0,01$ масс.%, при превышении которого наблюдается скачок проводимости от 0 до 23 См м⁻¹. Столь низкое значение порога перколяции обусловлено высокой степенью однородности композита, которая достигается, с одной стороны, механическими свойствами полиуретановой смолы, благодаря которым происходит хорошее перемешивание полимера с присадкой УНТ, а с другой стороны — малой

**Рис. 10.** Зависимость проводимости композитов на основе полиуретановой пены от содержания присадки многослойных УНТ ($\text{phr} = 0,1\%$) [163].

длиной нанотрубок, которая также способствует более эффективному перемешиванию. Дальнейшее увеличение содержания УНТ в композите до 0,05 % практически не приводит к изменению проводимости, в то время как превышение этого количества сопровождается спадом проводимости. Подобный характер перколяционного поведения композита обусловлен тенденцией УНТ к образованию спутанных комков при превышении определённого содержания нанотрубок в образце.

2.7. Влияние ориентации УНТ на перколяционное поведение композита

Наличие у нанотрубок, введённых в нанокompозит, определённой степени ориентационного упорядочения придаёт этому материалу анизотропные электрические свойства. Проводимость материала оказывается зависящей от угла между направлением электрического поля и направлением преимущественной ориентации нанотрубок. Детальное экспериментальное исследование указанной зависимости в условиях перколяционной проводимости выполнено, в частности, в работах [119, 120]. В результате исследования была обнаружена немонотонная зависимость проводимости композита от степени ориентационного упорядочения УНТ.

В работах [119, 120] образцы композита на основе полиметилметакрилата (PMMA) с присадкой однослойных УНТ были приготовлены методом коагуляции [123], который обеспечивает однородное распределение нанотрубок по объёму. В исходных образцах нанотрубки, синтезированные методом HiPco, были объединены в жгуты со средним диаметром 6,9 нм и длиной ~ 310 нм, что соответствует аспектному отношению ~ 45 . Степень ориентационного упорядочения УНТ в образцах регулировалась в результате варьирования скорости экструзии в диапазоне 1–15 мм мин⁻¹, диаметра фильеры (0,5, 1,5, 2,5 мм) и скорости протяжки волокна (1–31 м мин⁻¹). Для получения образцов, не имеющих ориентационного упорядочения, использовалось горячее прессование коагулированного композита.

Электропроводность волокон, изготовленных из композита, измерялась при комнатной температуре двухконтактным методом с помощью импедансного электрометра. В качестве показателя, определяющего степень ориентационного упорядочения УНТ в образце, использовалась полная ширина на половине максимума (FWHM) распределения нанотрубок по углам ориента-

ции, которое устанавливалось на основании измерений методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Возрастанию степени ориентационного упорядочения от полной изотропии до полного упорядочения соответствует уменьшение фактора FWHM от 180° до 0° .

Результаты измерений электропроводности композитов [119, 120] показаны на рис. 11. Согласно этим измерениям (рис. 11а), положение перколяционного

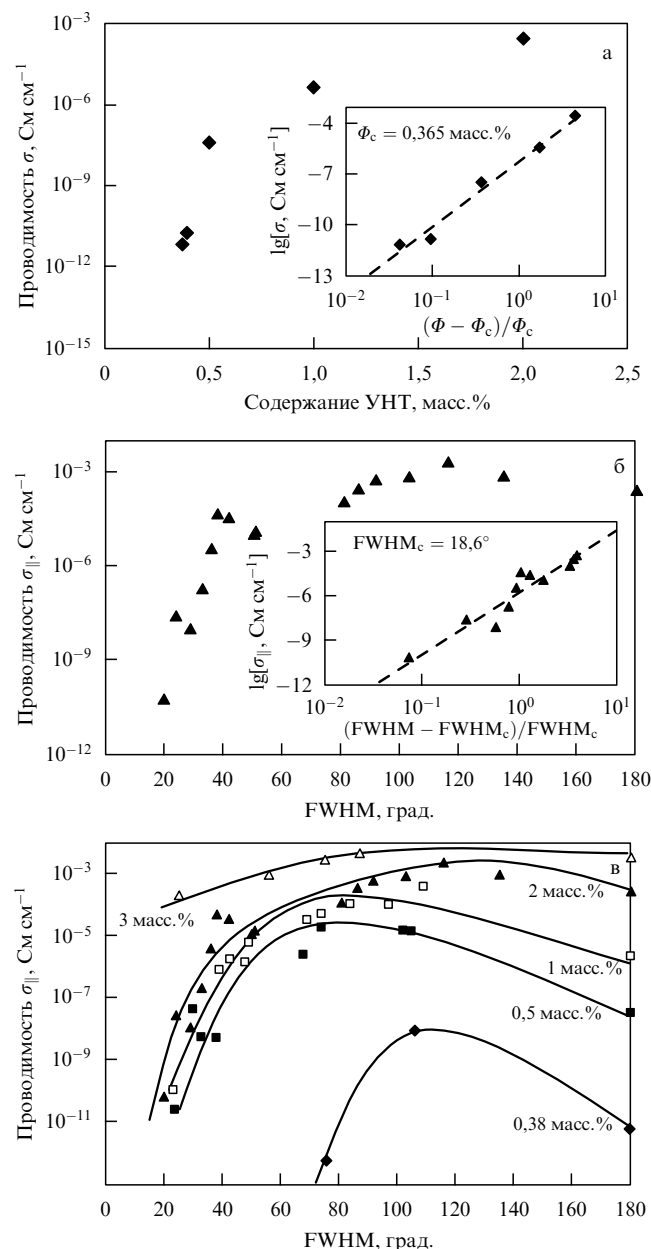


Рис. 11. (а) Зависимость проводимости изотропных образцов композита УНТ/РММА от содержания присадки. На вставке эта же зависимость представлена в логарифмическом масштабе, что позволяет определить положение перколяционного порога Φ_c . (б) Зависимость проводимости композита УНТ/РММА с содержанием присадки 2 масс.%, измеренной в направлении ориентационного упорядочения, от степени упорядочения. На вставке эта же зависимость представлена в логарифмическом масштабе, что позволяет определить значение критической степени ориентационного упорядочения $FWHM_c$. (в) Зависимость проводимости композитов УНТ/РММА с различным содержанием присадки, измеренной в направлении ориентационного упорядочения, от степени упорядочения. (Δ) 3, (\blacktriangle) 2, (\square) 1, (\blacksquare) 0,5, (\blacklozenge) 0,38 масс.% [119, 129].

порога изотропного композита соответствует значению $\Phi_c = 0,365$ масс.%. Интересной особенностью полученных данных является наличие перколяционного перехода при изменении степени ориентационного упорядочения УНТ (рис. 11б). Так, для образца композита с содержанием УНТ 2 масс.% величина проводимости $\sigma_{||}$, измеренная в направлении ориентационного упорядочения, испытывает резкий скачок от $6,5 \times 10^{-11}$ до $4,4 \times 10^{-6}$ См см⁻¹ при увеличении FWHM (уменьшении степени упорядочения) от 20° до 36° . Такое поведение обусловлено тем обстоятельством, что при малых содержаниях УНТ повышение степени упорядочения сопровождается уменьшением числа возможных контактов между соседними нанотрубками.

Измерения показывают, что в области перколяционного перехода зависимость проводимости от степени упорядочения описывается степенной функцией

$$\sigma_{||} = \sigma_0 (FWHM - FWHM_c)^{\beta_{or}}, \quad (14)$$

которая аналогична перколяционной зависимости (5). При этом как пороговое значение степени ориентационного упорядочения $FWHM_c$, так и значение показателя экспоненты β_{or} в выражении (14) оказываются зависящими от содержания присадки УНТ. В частности, измерения показывают, что при массовом содержании присадки 2% пороговое значение $FWHM_c = 18,6$. Как видно из данных, приведённых на рис. 11в, зависимость электропроводности композита определённого состава от степени ориентационного упорядочения нанотрубок имеет немонотонный характер, причём максимум этой зависимости также немонотонным образом зависит от содержания УНТ.

Результаты обработки экспериментальных данных, показанных на рис. 11в и относящихся к образцам с различным содержанием присадки УНТ, приведены в табл. 4. Как видно, максимальная степень увеличения проводимости образцов в результате ориентационного упорядочения присадки $\sigma_{max}/\sigma_{iso}$ резко возрастает по мере уменьшения содержания УНТ. Высокое значение этого отношения при малых содержаниях присадки указывает на то, что в образце со слабой степенью анизотропии образуется больше перколяционных путей, чем в полностью изотропном материале. Наряду с этим, по мере увеличения содержания УНТ в образце от 0,38 до 3 масс.% наблюдается снижение порогового значения $FWHM_c$ от $\sim 75^\circ$ до $\sim 19^\circ$, что соответствует увеличению

Таблица 4. Проводимость изотропного композита σ_{iso} , пороговое значение степени ориентационного упорядочения $FWHM_c$ и максимальное значение проводимости σ_{max} , измеренное при соответствующем значении $FWHM_{max}$ для композитов различного состава [119]

Содержание УНТ, масс.%	$FWHM_c$, град	$FWHM_{max}$, град	σ_{max} , См см ⁻¹	σ_{iso} , См см ⁻¹	$\sigma_{max}/\sigma_{iso}$
0,38	75	116	$1,0 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{-11}$	1400
0,5	23	109	$1,9 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-8}$	470
1	22	80	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-6}$	46
2	19	106	$2,7 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$	8
3	< 19			$4,2 \times 10^{-3}$	

пороговой степени ориентационного упорядочения присадки УНТ. Это связано с тем обстоятельством, что по мере увеличения содержания УНТ возрастает количество контактов между ними, так что разрушение перколяции происходит при более высокой степени анизотропии.

Описанные зависимости находятся в качественном соответствии с результатами простой численной модели, развитой в работе [211]. Вычисленная в рамках этой модели вероятность пересечения цилиндров с аспектным отношением $l/D = 20$ возрастает при слабой степени упорядочения системы по сравнению со значением вероятности для изотропной системы.

Измерения показывают, что немонотонный характер зависимости проводимости от степени ориентации присадки УНТ наиболее ярко проявляется при малых содержаниях присадки. При содержании присадки 3 масс.% эта зависимость переходит в монотонно возрастающую, достигая насыщения при $\text{FWHM} \approx 75^\circ$. Таким образом, при столь высоких содержаниях УНТ придание композиту слабой анизотропии не вызывает существенных изменений в характере перколяционной проводимости, поскольку число контактов между УНТ в подобном образце достаточно велико. С другой стороны, при более низком содержании присадки перколяционная сеть, содержащая небольшое число каналов проводимости, значительно изменяется в результате придания частицам присадки небольшого упорядочения, поскольку это существенно влияет на структуру перколяционной сети. В развитие работы [109] члены того же авторского коллектива выполнили исследование зависимости электрической проводимости и теплопроводности композитов на основе полиэтилена с присадкой однослойных УНТ от степени ориентации молекул полимерной матрицы [210].

В качестве полимерной матрицы использовался полиэтилен низкой и высокой плотности с кристалличностью 33 и 78 % соответственно. Однослойные УНТ были синтезированы стандартным методом лазерной абляции. Для получения образцов композита с различной степенью ориентационного упорядочения полиэтилена использовался метод кручения волокна. Объёмная доля УНТ в образцах композита на основе полиэтилена низкого давления (LDPE) составляла $p \sim 0,56$ и 19,5 %, что соответствует массовой доле 1 и 30 %, а содержание УНТ в образцах на основе полиэтилена высокого давления (HDPE) $p \sim 0,6$, 3, 6 и 20 %, что соответствует массовой доле 1, 5, 10 и 30 %. Изотропные образцы приготавливались с помощью горячего прессования путём рекристаллизации. Для приготовления анизотропных образцов на основе HDPE использовались композиты с объёмным содержанием УНТ $p \sim 0,6$ и 1,2 % (1 и 2 масс.% соответственно). Измерения электропроводности композитов проводились стандартным двухконтактным методом, в то время как для измерения электропроводности исходного полиэтилена использовался четырёхконтактный метод.

Измеренные зависимости электропроводности образцов композита на основе LDPE и HDPE от объёмного содержания однослойных УНТ имеют перколяционный характер. Положение перколяционного порога для обоих типов полимерной матрицы соответствует объёмному содержанию УНТ $p \sim 0,3$ %. При $p \sim 0,6$ % проводимость композита достигает значения $\sigma \sim 10^{-4}$ См см $^{-1}$, которое на 12 порядков превышает соответствующий

показатель для полимерной матрицы. Важным результатом рассматриваемых экспериментов [119, 210] является вывод о резком снижении электропроводности композита в результате ориентационного упорядочения полимерных волокон. Так, проводимость композитного материала на основе продольно упорядоченных волокон полиэтилена с присадкой 0,6 и 0,12 об.% однослойных УНТ, измеренная в направлении ориентации волокон, составляет, согласно измерениям [210], $\sim 5 \times 10^{-10}$ См см $^{-1}$, что примерно на шесть порядков ниже проводимости изотропного материала того же состава. Этот, на первый взгляд парадоксальный, вывод находится в противоречии с заключением о позитивном влиянии ориентационного упорядочения УНТ на проводимость композитов, однако такой вывод представляется вполне объяснимым с учётом немонотонной зависимости проводимости композита от степени ориентационного упорядочения, отмеченной выше (рис. 11в).

3. Моделирование проводимости композитов с присадкой УНТ

3.1. Перколяционная модель проводимости нанокомпозитов

Хотя основным источником информации об электрических характеристиках и перколяционном поведении композитов с присадкой УНТ служит эксперимент, многие вопросы, возникающие при исследовании этой проблемы, трудно прояснить чисто экспериментальным путём. Это связано с трудностями экспериментального определения геометрии нанотрубок, степени их дефектности, степени ориентационного упорядочения, степени однородности распределения присадки по объёму полимерной матрицы, характера контакта и т.п. Более целесообразным представляется поиск ответов на указанные вопросы на основании численного моделирования, результаты которого определяют дальнейшее развитие экспериментальных исследований и технических разработок.

Для описания перколяционного поведения гетерогенных систем, к которым относятся также композиты на основе полимеров с присадкой УНТ, развита теория перколяции [6 – 10], основанная на представлениях статистической физики. Указанная теория носит общий характер, и её результатом являются аналитические выражения типа (5), связывающие значения проводимости системы со степенью отклонения от перколяционного порога. Однако выводов и результатов классической теории перколяции недостаточно для детального описания поведения композитов с присадкой УНТ, поскольку эта теория изначально не учитывает таких факторов, как возможная агрегация, изогнутая, а зачастую волнистая, структура нанотрубок, разброс в проводимости УНТ, обусловленный естественным разбросом их диаметра и (в случае однослойных УНТ) хиральности, а также многообразии контактных явлений, которые усложняются возможным образованием тонкого полимерного слоя между соседними нанотрубками в полимере.

Учёт всех этих и некоторых других факторов может быть произведён в рамках современных вычислительных подходов, основанных на методах молекулярной динамики и Монте-Карло. В настоящее время происходит активное развитие таких подходов применительно к

описанию транспортных характеристик композитов с присадкой УНТ, и многие опубликованные работы на эту тему могут рассматриваться как первые шаги на пути построения адекватных моделей перколяции композитов с присадкой УНТ. Ниже представлен краткий обзор этих работ, сопровождаемый анализом возможных путей их дальнейшего развития.

Среди ранних публикаций, посвящённых моделированию проводимости композитов на основе полимеров с присадкой УНТ, заслуживает упоминания работа [212], где на основе идей классической перколяционной теории [11] развит трёхмерный подход к моделированию проводимости полимерной матрицы с присадкой УНТ, в рамках которого сделана попытка учёта тенденции к образованию агрегатов нанотрубок. С этой целью при расчёте перколяционного поведения композитов искусственным образом создавалась возможность образования жгутов однослойных УНТ, содержащих 3, 7 и 19 индивидуальных нанотрубок. Наряду с этим в работе [213] при моделировании композитов в рамках трёхмерного подхода учитывалось возможное искривление структуры УНТ, а также разброс в значениях контактного сопротивления соседних УНТ, входящих в состав одного или соседних жгутов.

Выполненная недавно серия работ [214, 215] посвящена моделированию с использованием метода Монте-Карло перколяционного поведения композитов с присадкой УНТ. Авторам этих работ удалось в рамках статистической перколяционной модели учесть влияние таких факторов, как аспектное отношение УНТ, степень агрегации, структура и электрические характеристики индивидуальных УНТ, на значение перколяционного порога и характер зависимости перколяционной проводимости от содержания присадки. Нанотрубки рассматривались как мягкие цилиндры длиной l и диаметром D , которым (с целью упрощения расчётов) открыта возможность взаимного проникновения друг в друга. Эти цилиндры случайным образом распределены по объёму параллелограмма.

Рассматриваются три типа контактов между соседними УНТ: совпадение координат концов, совпадение координаты конца одной из нанотрубок с координатами точки на наружной стенке второй УНТ и совпадение координат точек на стенках обеих УНТ. При этом расчёты показывают, что при выбранных параметрах УНТ большинство контактов (95 %) соответствует случаю, когда контактируют стенки соседних УНТ. Относительный вклад в перколяционную проводимость контактов первого типа (через концы соседних УНТ) составляет 0,1–0,2 %, а вклад контактов второго типа (контакт конца одной УНТ со стенкой другой) находится в пределах 4,8–4,9 %. Показано также, что относительная ошибка в расчётах, связанная с использованием предположения о возможности взаимного проникновения УНТ, пренебрежимо мала при рассматриваемом малом содержании УНТ-присадки.

С целью исследования влияния нарушения прямолинейной структуры УНТ на перколяционное поведение композита были рассмотрены композиты с искривлёнными УНТ. Согласно развитому подходу, нанотрубка разбивается на 10 прямолинейных сегментов (колен), каждый из которых может быть изогнут под некоторым углом θ по отношению к соседнему сегменту. Угол изгиба каждого из колен нанотрубки варьируется от 0

до θ_{\max} . Наряду с этим в расчётах исследовалось влияние неоднородности распределения УНТ по объёму полимерной матрицы на перколяционное поведение композита. Для этого в композит искусственным образом вводились агрегаты, параметры которых подчиняются нормальному распределению. Степень агрегации нанотрубок в композите характеризовалась одним параметром,

$$\delta = \frac{V_{\text{ag}}}{V_{1/4}}, \quad (15)$$

где V_{ag} — объём сферы, описанной вокруг агрегата и включающей в себя центры 95 % УНТ, а $V_{1/4}$ — четверть полного объёма параллелограмма, содержащего композит. При этом однородному распределению УНТ в композите соответствует значение $\delta = 1$, по мере увеличения степени агрегации значение параметра δ уменьшается. Процедура вычислений методом Монте-Карло включает в себя 100 независимых расчётов для каждого значения содержания УНТ с последующим усреднением результатов.

3.2. Влияние параметров УНТ на положение перколяционного порога

Развитый в [214, 215] и описанный выше подход использовался далее для установления зависимости характера перколяционного поведения композитов от проводимости УНТ, их аспектного отношения, степени искривления (θ_{\max}), а также степени агрегации δ . Результаты расчётов, выполненных для различных значений указанных параметров, показаны на рис. 12. Как следует из зависимостей, показанных на рис. 12а, б, величина электропроводности нанокомпозита пропорциональна электропроводности УНТ и их аспектному отношению. Рост аспектного отношения сопровождается снижением положения перколяционного порога. Так, проводимость на уровне 10 См м^{-1} достигается при объёмном содержании УНТ с аспектным отношением $l/D = 100$ и 1000 на уровне 1,3 и 0,3 % соответственно. Отсюда следует, что УНТ с более высоким аспектным отношением более предпочтительны для использования в качестве присадки к проводящим композитам. С другой стороны, как следует из данных, показанных на рис. 12в, искривление УНТ ведёт к некоторому, однако умеренному, снижению электропроводности. Более существенным представляется влияние агрегации УНТ (рис. 12г). По мере уменьшения параметра δ , соответствующего возрастанию степени агрегации, проводимость падает.

Вычисленные при различных значениях параметров зависимости проводимости композитов от содержания УНТ-присадки обрабатывались на основе стандартной перколяционной формулы (5). Результаты обработки показывают, что для случая прямолинейных УНТ значение параметра t , входящего в выражение (5), оказывается равным $1,8 \pm 0,05$ и практически не зависит ни от величины аспектного отношения, ни от степени искривления УНТ. С ростом степени агрегации УНТ значение параметра t плавно уменьшается.

Вычисленная зависимость положения перколяционного порога p_c от аспектного отношения УНТ аппроксимируется степенным выражением

$$p_c = \left(\frac{l}{D} \right)^{-1,1 \pm 0,03}, \quad (16)$$

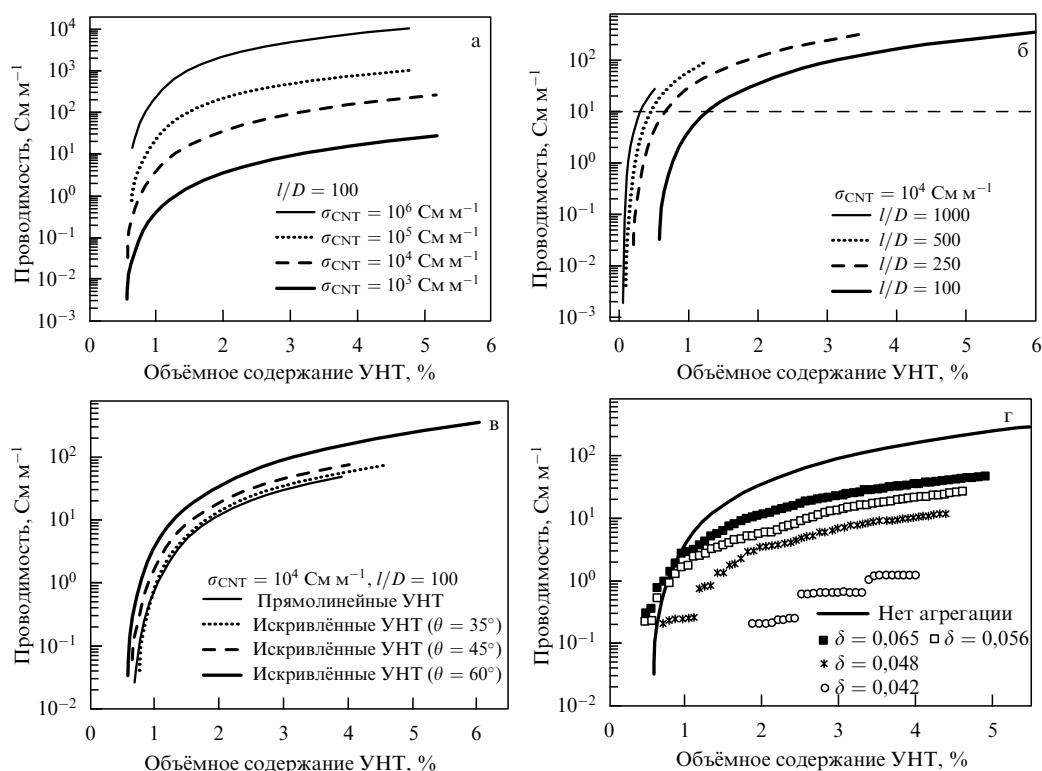


Рис. 12. Зависимости проводимости композитов от объёмного содержания УНТ, вычисленные для различных значений проводимости УНТ (а), аспектного отношения УНТ (б), значения параметра θ_{\max} , характеризующего степень изогнутости УНТ (в) и параметра δ , характеризующего степень их агрегации (г) [214, 215].

которое применимо для достаточно высоких аспектных отношений, $l/D > 20$, и находится в хорошем соответствии с аналитическим выражением (7). Результаты расчётов показывают также, что величина параметра σ_0 , входящего в перколяционное выражение (5), зависит не только от проводимости УНТ, но также от их аспектного отношения. С учётом этой зависимости перколяционная функция (5) представляется в виде

$$\sigma_{\text{com}} = \sigma_{\text{CNT}} 10^{0,85[\lg(l/D)-1]} [p - p_c]^t. \quad (17)$$

При этом показатель степени $t = 1,8$, а положение перколяционного порога p_c зависит от аспектного отношения согласно выражению $p_c = (l/D)^{-1,1}$.

Развитый подход применим для описания не только композитов с присадкой УНТ, но также и других композитов, например композитов с присадкой углеродных волокон. Это можно видеть из представленного на рис. 13 сравнения вычисленной на основании (17) зависимости проводимости композита с присадкой УНВ с различным аспектным отношением от содержания присадки (17) с результатами измерений [216, 217].

Эксперименты показывают, что в некоторых случаях поверхность нанотрубок, находящихся внутри полимерной матрицы, покрывается тонким слоем полимера, который препятствует возникновению электрического контакта между соседними УНТ [218, 219]. В этом случае перенос заряда осуществляется в результате туннелиро-

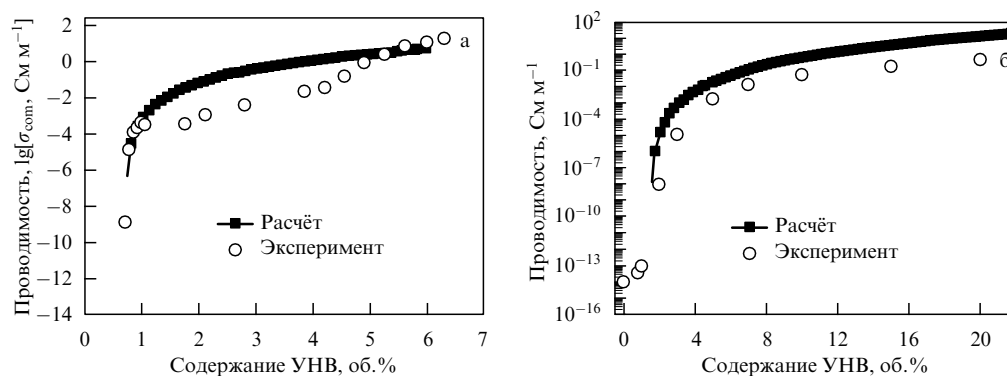


Рис. 13. (а) Сравнение вычисленной в работах [214, 215] зависимости проводимости композита с присадкой коротких УНВ (аспектное отношение $l/D = 428$, порог перколяции 0,7 об.%, $t = 3$) от содержания присадки (17) с результатами измерений [213]. (б) Сравнение вычисленной в работах [214, 215] зависимости проводимости композита с присадкой УНВ (аспектное отношение $l/D = 433$, порог перколяции 0,8 об.%, $t = 3$) от содержания присадки (17) с результатами измерений [216].

вания электрона через слой полимера [220]. В силу резкой зависимости вероятности туннелирования от расстояния между нанотрубками, которое подчиняется статистическому распределению, учёт этого эффекта усложняет перколяционную модель. Кроме того, даже в отсутствие изолирующего слоя непосредственному контакту между соседними нанотрубками препятствует ван-дер-ваальсово взаимодействие, в силу которого между поверхностями соседних УНТ поддерживается достаточно большое расстояние ($\approx 0,34$ нм). С целью установления влияния эффекта туннелирования на перколяционное поведение композитов с УНТ-присадкой авторами [221] разработана трёхмерная модель перколяции, модифицированная в последующих работах [222, 223]. Аналогичная задача учёта туннелирования была поставлена авторами [4], которые, однако, использовали упрощающее предположение о возможности взаимного проникновения УНТ.

Для моделирования изогнутых УНТ авторы [221–223] использовали подход, описанный в разделе 3.1 и применявшийся также в работах [214, 215]. Согласно этой модели, нанотрубка разбивается на 10 сегментов, каждый из которых изогнут по отношению к соседнему сегменту на угол $0 < \theta < \theta_{\max}$. Угол изгиба выбирается случайным образом. В отличие от ранее используемых моделей, авторы отказались от неоправданного предположения о взаимной проницаемости УНТ. Соседние нанотрубки отделены друг от друга расстоянием, определяемым потенциалом ван-дер-ваальсова взаимодействия. Минимальное расстояние d_v соответствует критическому расстоянию между УНТ, при котором возможно туннелирование электронов. Это расстояние зависит от свойств полимерной плёнки, покрывающей поверхность нанотрубки.

В процессе моделирования нанотрубки последовательно, по случайному закону, вводятся в трёхмерную кубическую ячейку размером L_{cell} . При этом вычисляется минимальное расстояние от вновь введённой УНТ до всех ранее введённых нанотрубок. Если минимальное расстояние D_{\min} меньше суммы диаметра УНТ D и ван-дер-ваальсова размера d_v , то введённая нанотрубка отбрасывается и вместо неё в ячейку вводится новая. Процесс повторяется до тех пор, пока кратчайшее расстояние между вновь введённой УНТ и всеми ранее введёнными УНТ превышает значение D_{\min} . Если кратчайшее расстояние между двумя УНТ меньше или равно максимальному значению $D_{\max} = D + d_t$, при котором возможно туннелирование, то считается, что данная пара УНТ находится в электрическом контакте. Во всех направлениях вводятся периодические граничные условия. Вычисления показывают, что для хорошей сходимости результатов расчётов достаточно использовать ячейку с размерами $L_{\text{cell}}/l_{\text{CNT}} = 5$. Для каждой выбранной пары значений l_{CNT} и D проводилось 100 расчётов методом Монте-Карло, результаты которых затем усреднялись.

На первой стадии расчётов, предпринятых в работах [221–223] с целью верификации модели, рассматривалась сеть взаимопроникающих УНТ без учёта туннелирования и ван-дер-ваальсова взаимодействия между нанотрубками. Это соответствует условиям $D_{\max} = D$ и $D_{\min} = 0$, принятым в рассмотренной выше модели [214, 215]. Следуя [214, 215], длина и диаметр УНТ принимались равными 5 мкм и 50 нм соответственно, а сторона

кубической ячейки равнялась 25 мкм. Расчёты, выполненные согласно описанной выше процедуре, привели к значению перколяционного порога 0,6107 %, которое хорошо согласуется с полученным ранее в [214, 215] значением 0,6165 %.

С целью упрощения расчётов в качестве ван-дер-ваальсова расстояния между УНТ было принято фиксированное значение $d_v = 0,34$ нм, которое соответствует равновесному расстоянию между гексагональными плоскостями в графите. В качестве максимального расстояния туннелирования взята величина $d_t = 1,8$ нм, вычисленная в [221]. Величина отношения D_{\min}/D_{\max} была фиксирована значением 0,4786, что также сокращает время вычислений. Расчёты проводились для УНТ длиной $l_{\text{CNT}} = 10, 20, 50, 100, 150$ и 200 нм, причём в каждом случае длина стороны кубической ячейки принималась равной $5l_{\text{CNT}}$.

На рисунке 14 представлены вычисленные на основании описанного выше подхода зависимости положения электрического перколяционного порога (ЕРТ) от аспектного отношения УНТ (l_{CNT}/D). Как видно, с ростом аспектного отношения значение порога резко снижается, особенно в области низких значений аспектного отношения. С целью проверки характера сходимости вычислительной процедуры результаты расчётов, выполненных для ячейки размером $5l_{\text{CNT}}$, сравнивались с соответствующими результатами для ячейки размером $8l_{\text{CNT}}$. Отличие в положениях порога для этих условий и величины аспектного отношения 20 не превысило 1,4 %. Это обосновывает достаточность использования ячейки размером $5l_{\text{CNT}}$ для получения надёжного результата.

Сравнение полученных зависимостей с результатами расчётов, выполненных в рамках стандартной перколяционной модели [214, 215] ($D_{\min} = 0$ и $D_{\max} = D$), показывает, что применение стандартной модели приводит к переоценке перколяционного порога, особенно в области низких значений этого параметра. Так, в случае аспектного отношения 10 степень переоценки составляет 110 %. Две другие модели ($D_{\max} = D + d_t$, $D_{\min} = D$ и $D_{\max} = D + d_t$, $D_{\min} = 0$) недооценивают положение порога. Однако по мере увеличения аспектного отношения различие между предсказаниями этих моделей нивели-

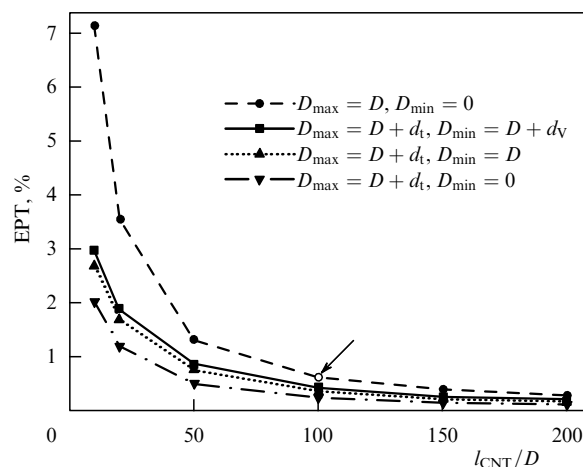


Рис. 14. Зависимости положения перколяционного порога (ЕРТ) от аспектного отношения УНТ, вычисленные для композита с присадкой прямолинейных УНТ [221–223]. Стрелкой показан результат [217, 218].

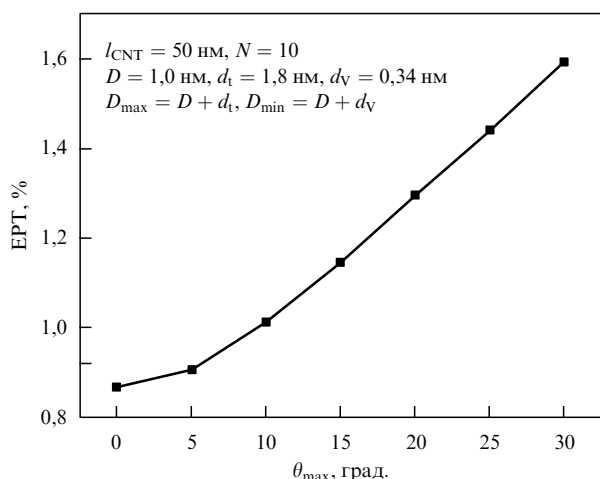


Рис. 15. Зависимость положения перколяционного порога (ЕРТ) от максимального угла изгиба, вычисленная для композита с присадкой изогнутых УНТ [221–223]. N — число сегментов.

руется. Так, при аспектном отношении > 200 применение традиционной перколяционной модели, не учитывающей искривление УНТ и эффект туннелирования, позволяет получать результаты с удовлетворительной точностью при значительном снижении времени счёта.

С целью исследования влияния нарушения прямолинейной структуры УНТ на перколяционное поведение композитов каждая нанотрубка разделялась на 10 сегментов, изогнутых по отношению к соседнему сегменту на случайный угол $0 < \theta < \theta_{\max}$. При этом для сокращения времени счёта величина θ_{\max} была ограничена значением 30° . На рисунке 15 показана вычисленная зависимость положения перколяционного порога (ЕРТ) от максимального угла изгиба. Эта зависимость соответствует отмеченной в работах [213–215] тенденции, согласно которой увеличение степени отклонения структуры УНТ от прямолинейной сопровождается увеличением перколяционного порога.

3.3. Роль ориентационного упорядочения

Одной из важных особенностей перколяционной проводимости нанокомпозитов с присадкой УНТ является зависимость электропроводности от соотношения между толщиной образца композита и длиной нанотрубки. На это указывают, в частности, результаты экспериментов [224, 225], в которых установлено, что удельное сопротивление УНТ-плёнок в области перколяционного порога проявляет обратную степенную зависимость от толщины образца. Другая особенность этого явления связана с возможным упорядочением ориентации УНТ в образце композита. На зависимость удельного сопротивления композита с присадкой УНТ от степени ориентации нанотрубок впервые было обращено внимание авторами экспериментальных работ [119, 120]. В работах [226–228] указанная зависимость исследовалась теоретически для случая трёхмерной сети УНТ.

Наряду с зависимостью проводимости материалов, содержащих УНТ, от степени их ориентации, подобные материалы характеризуются зависимостью проводимости от направления измерения. Для анализа рассмотренных в разделе 2.6 экспериментальных данных по исследованию перколяционной проводимости композитов в условиях частичного ориентационного упорядочения

присадки УНТ, полученных в работах [119, 120], авторы этих работ используют численное моделирование, основанное на методе Монте-Карло. Такой подход к теоретическому исследованию перколяционной проводимости впервые был применён в работе [227] задолго до открытия углеродных нанотрубок. Согласно этому относительно простому подходу, двумерная квадратная ячейка единичного размера заполняется стержнями нулевого диаметра и фиксированной длины l , составляющей некоторую часть от размера стороны ячейки. Центры стержней располагаются по случайному закону в пространстве ячейки.

Для моделирования ориентационного упорядочения присадки угол θ ориентации стержня относительно заданного направления задаётся случайным образом в интервале $-\theta_\mu > \theta > \theta_\mu$, так что максимальный угол $0 < \theta_\mu < 90^\circ$ характеризует степень ориентационного упорядочения стержней в материале. При $\theta_\mu = 90^\circ$ распределение стержней изотропно; меньшие значения θ_μ соответствуют ориентационному упорядочению. Электрический контакт стержней имеет место при их пересечении. Перколяция наступает в случае, когда образуется непрерывная цепочка контактирующих стержней, пронизывающая всю ячейку. Вероятность перколяции P определяется как доля из 1000 конфигураций, для которых произошла перколяция. Этот показатель может рассматриваться как проводимость ячейки в относительных единицах, поскольку большему значению параметра P соответствует большее количество перколяционных путей.

На рисунке 16 показаны зависимости вероятности перколяции P от степени ориентационного упорядочения, вычисленные для стержней длиной $l = 0,108 L_{\text{cell}}$ [119]. Резкий характер перехода к перколяции при некотором критическом значении угла ориентационного упорядочения θ_c качественно соответствует результатам экспериментов [119], приведённым на рис. 11. Обработка представленных на рис. 16 результатов расчётов показы-

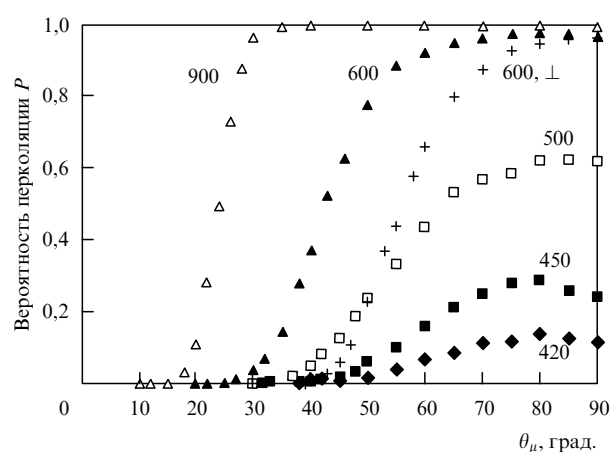


Рис. 16. Вероятность перколяции, вычисленная в зависимости от степени ориентационного упорядочения стержней по результатам 1000 испытаний для различного количества стержней длиной $l = 0,108 L_{\text{cell}}$ [119]. Количество стержней указано на соответствующих зависимостях. Значения критического угла θ_c , соответствующего наступлению перколяции, составляют: 11° (Δ), 21° (\blacktriangle), 31° (\square), 33° (\blacksquare), 37° (\blacklozenge). Значки (+) соответствуют зависимости вероятности перколяции для направления, перпендикулярного направлению выстраивания. В этом случае $\theta_c = 31^\circ$.

вает, что в области перколяционного перехода зависимость вероятности перколяции от степени ориентационного упорядочения приближённо описывается степенной функцией $P \sim (\theta_\mu - \theta_c)^{\beta_\theta}$, где β_θ — показатель степени. Из расчётов следует, что вероятность перколяции возрастает с ростом величины θ_c , что, в соответствии с экспериментом [119], указывает на эффект смещения порога выстраивания в направлении большей анизотропии.

Результаты расчётов, представленные на рис. 16, указывают на немонотонный характер зависимости проводимости от степени ориентационного упорядочения стержней, который имеет место при относительно небольшом содержании присадки (число стержней менее 600). При этом максимальное значение вероятности перколяции (проводимости) достигается при $\theta_\mu = 70^\circ - 90^\circ$, т.е. при весьма невысокой степени ориентационного упорядочения. Другими словами, при малом содержании присадки небольшое ориентационное упорядочение приводит к более высокой проводимости, чем в случае изотропного распределения присадки. Этот результат также находится в качественном соответствии с экспериментальными данными [119].

В качестве фактора, иллюстрирующего влияние ориентационного упорядочения УНТ на перколяционное поведение композитов, удобно использовать отношение максимального значения вероятности перколяции P_{\max} к соответствующему значению для случая изотропного распределения присадки P_{iso} . Для ячейки, содержащей 600 и более стержней, $P_{\max}/P_{\text{iso}} = 1$. Тем самым при высокой степени ориентационного упорядочения ($\theta_\mu < 50^\circ$) влияние эффекта выстраивания на число перколяционных путей отсутствует. Однако по мере уменьшения числа стержней это отношение возрастает и составляет 1,01, 1,19 и 1,22 для 500, 450 и 420 стержней соответственно. Таким образом, при низком содержании присадки даже слабая анизотропия способствует увеличению числа перколяционных путей. Этот вывод качественно соответствует полученным в [119, 120] экспериментальным данным по проводимости композитов ОСНТ/РММА.

Детальному исследованию влияния перечисленных эффектов на перколяционное поведение композитов с присадкой УНТ посвящена работа [229], в которой в основу моделирования также положен метод Монте-Карло. Эта работа является развитием более ранней публикации [230], посвящённой расчёту влияния различных параметров УНТ на электрические характеристики композитов.

Важным качественным выводом, который следует из результатов расчётов [229], является кажущееся парадоксальным заключение о том, что максимальная проводимость композита достигается не при полном, а при частичном ориентационном упорядочении УНТ. Этот вывод подтверждается результатами экспериментов [119, 231], в которых наблюдалась немонотонная зависимость проводимости композитов от степени упорядочения УНТ. При высокой степени упорядочения УНТ в композитном материале возникает анизотропия, проявляющаяся в зависимости проводимости от направления, в котором производится измерение.

В модели, развитой авторами работы [228], нанотрубка представляется в виде стержня длиной l_{CNT} , обладающего двумя степенями свободы (положение одно-

го из концов и углы ориентации). Нанотрубки вводятся в композит под случайным углом θ относительно горизонтальной оси, согласно условиям $\theta_m - \theta_a \leq \theta \leq \theta_m + \theta_a$ и $180^\circ + \theta_m - \theta_a \leq \theta \leq 180^\circ + \theta_m + \theta_a$. Первый из углов (θ_a) определяется как угол ориентации нанотрубки, который служит мерой степени упорядочения нанотрубки в материале. При $\theta_a = 90^\circ$ нанотрубки обладают совершенно случайной ориентацией, а при $\theta_a = 0^\circ$ они полностью упорядочены в определённом направлении. Второй угол (θ_m) определяет направление измерения проводимости, т.е. направление, соединяющее электроды. Если $\theta_m = 0^\circ$, то сопротивление измеряется в направлении, параллельном направлению ориентационного упорядочения УНТ, а если $\theta_m = 90^\circ$, то измерение производится в перпендикулярном направлении.

Генерация УНТ на двумерной сетке производится до тех пор, пока не достигается желаемое значение n поверхностной плотности УНТ в слое. Таким же образом формируются последующие слои, так что в результате этой процедуры образуется трёхмерная плёнка. Предполагается, что в контакт могут вступать только нанотрубки, принадлежащие соседним двумерным слоям; при этом положение точек контакта определяется в процессе расчёта. В результате эффективная интегральная плотность трёхмерной плёнки, состоящей из l слоёв, каждый из которых характеризуется плотностью n , всегда меньше, чем ln , поскольку электрическим контактом связаны только УНТ из ближайшего слоя. После завершения формирования плёнки определяются положения точек контакта между УНТ. Согласно [230], контакты между нанотрубками характеризуются единым эффективным контактным сопротивлением R_{JCT} (в пренебрежении разбросом в электронных характеристиках УНТ). Полученная электрическая цепь УНТ рассчитывается стандартным образом на основании законов Кирхгофа для цепи. Вычисленная в рамках такого подхода связь между приложенным напряжением и полным током через плёнку позволяет определить величину удельного сопротивления композита ρ .

Каждая точка получается в результате усреднения по меньшей мере 200 независимых, случайным образом генерированных конфигураций УНТ в композите. Основные расчёты были проведены для образца плёнки композита длиной 7 мкм, шириной 2 мкм, с плотностью УНТ в слое $n = 2 \text{ мкм}^{-2}$, при длине нанотрубок $l_{\text{CNT}} = 2 \text{ мкм}$ и числе слоёв в плёнке, равном 5, что соответствует толщине плёнки $t = 15 \text{ нм}$. Сопротивление контакта R_{JCT} принималось равным баллистическому сопротивлению ($\sim 6,5 \text{ кОм}$), умноженному на 100.

На рисунке 17а показаны зависимости нормированного сопротивления от угла ориентационного упорядочения УНТ в композите, вычисленные для трёх различных направлений измерения ($\theta_m = 0^\circ, 45^\circ$ и 90°). Очевидно, что при $\theta_m = 0^\circ$ сопротивление плавно снижается при уменьшении θ_a , достигая минимального значения при $\theta_a^{\min} = 45^\circ$. Такое поведение сопротивления можно объяснить тем, что с ростом степени ориентационного упорядочения УНТ уменьшается число контактов, необходимое для образования перколяционных путей. Однако дальнейшее уменьшение θ_a приводит к заметному возрастанию сопротивления, поскольку это сопровождается уменьшением числа проводящих путей. Например, в случае почти полного ориентационного упорядочения нанотрубки расположены почти параллельно

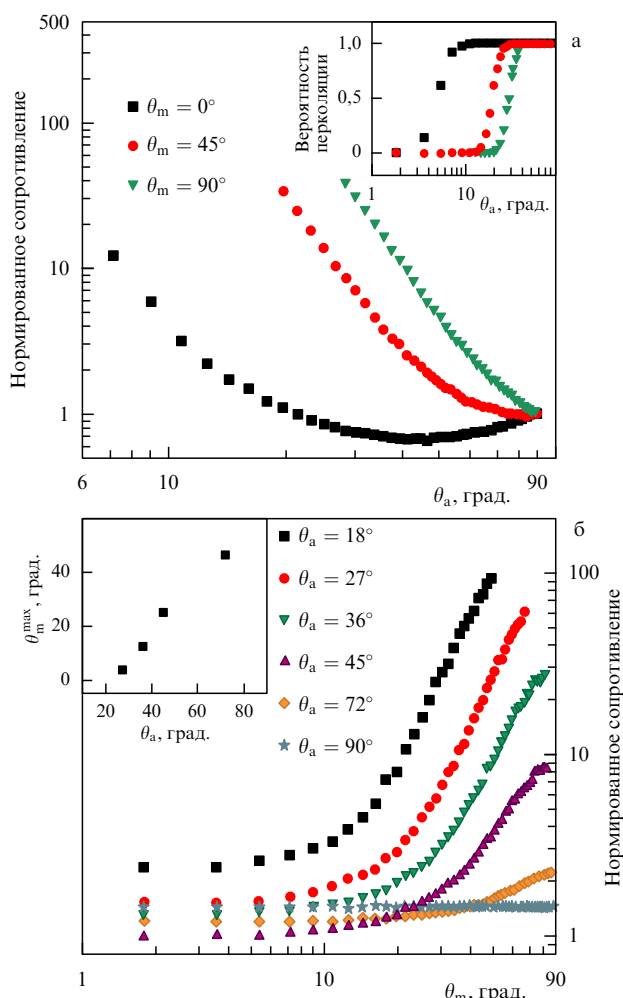


Рис. 17. (а) Зависимости нормированного сопротивления композита от угла ориентационного упорядочения УНТ (θ_a), вычисленные для различных направлений измерения (θ_m). Длина образца плёнки 7 мкм, ширина 2 мкм, число слоёв $l = 5$, $n = 2 \text{ мкм}^{-2}$, $l_{\text{CNT}} = 2 \text{ мкм}$, $t = 15 \text{ нм}$. На вставке показаны зависимости вероятности перколяции от угла ориентации θ_a , вычисленные для тех же значений θ_m . (б) Зависимости нормированного сопротивления от направления измерения, вычисленные для различных углов ориентационного упорядочения. Значения показателя степени в степенном выражении (19), аппроксимирующем зависимости $\rho(\theta_m)$ вблизи перколяционного порога, $\beta = 2,9, 2,9, 2,7, 1,85, 0,65$ и 0 для $\theta_a = 18^\circ, 27^\circ, 36^\circ, 45^\circ, 72^\circ$ и 90° соответственно. При приближении к значению $\theta_m = 90^\circ$ плёнки с высокой степенью упорядочения (т.е. $\theta_a = 18^\circ$ и 27°) полностью перестают пропускать ток. На вставке показана зависимость $\theta_m^{\max}(\theta_a)$ [229].

друг другу, поэтому число их контактов с соседями ничтожно.

Таким образом, наличие минимума удельного сопротивления при угле ориентационного упорядочения θ_a^{\min} является результатом конкуренции между уменьшением числа контактов и укорачиванием длины перколяционных путей (что увеличивает сопротивление). В рассматриваемой модели длина образца всегда превышает длину УНТ. При таком условии проводимость плёнки никогда не осуществляется за счёт протекания тока через одну нанотрубку. В этом случае при высокой степени упорядочения проводимость композита снижается.

Рисунок 17а иллюстрирует также влияние направления измерения проводимости на результаты измерения сопротивления композитов с различной степенью ориен-

тационного упорядочения УНТ. При $\theta_a = 90^\circ$ упорядочение отсутствует, так что величина сопротивления не зависит от направления измерения θ_m . В то же время при $\theta_m = 45^\circ$ и 90° наблюдается монотонный рост сопротивления при уменьшении θ_a . В указанных случаях, поскольку направление измерения не совпадает с направлением ориентационного упорядочения, повышение степени упорядочения не вызывает существенного уменьшения числа контактов и сокращения длины перколяционных путей. Следовательно, в этих условиях изменение сопротивления связано с уменьшением числа проводящих путей.

Зависимости удельного сопротивления от угла ориентационного упорядочения, представленные на рис. 17а, аппроксимируются обратной степенной функцией

$$\rho \sim (\theta_a)^{-\alpha}, \quad (18)$$

где $\alpha = 2,9, 3,6$ и $3,9$ — значения показателя степени, восстановленные на основании этих зависимостей при $\theta_m = 0^\circ, 45^\circ$ и 90° соответственно. Значение параметра α возрастает с ростом θ_m , поскольку при этом преобладает влияние эффекта уменьшения числа проводящих путей на изменение сопротивления. Результаты расчётов, приведённые на рис. 17, качественно согласуются с данными, полученными при экспериментальном исследовании влияния ориентационного упорядочения УНТ на перколяционную проводимость композитов на основе полимеров с присадкой УНТ [119, 120].

На вставке рис. 17а показаны зависимости вероятности перколяции P (т.е. вероятности возникновения хотя бы одного проводящего пути) от угла ориентационного упорядочения УНТ в композите, вычисленные для различных значений направления измерения проводимости θ_m . В случае, если направление измерения не совпадает с направлением ориентационного упорядочения, перколяционный порог наблюдается при более высоких значениях θ_a по сравнению со случаем совпадения указанных направлений. Так, при $\theta_m = 0^\circ$ переход от $P = 1$ до $P = 0$ наблюдается при $\theta_a < 10^\circ$, в то время как при $\theta_m = 90^\circ$ этот переход происходит уже при $\theta_a < 40^\circ$.

3.4. Влияние направления измерения на перколяционную проводимость

Влияние угла между направлением измерения проводимости и направлением ориентационного упорядочения УНТ в композите иллюстрируется представленными на рис. 17б зависимостями нормированного сопротивления композита от угла θ_m , вычисленными для различных значений θ_a . Как видно, в отсутствие упорядочения ($\theta_a = 90^\circ$) величина сопротивления практически не зависит от θ_m . Однако даже при небольшой степени упорядочения (такой как $\theta_a = 72^\circ$) наблюдается возрастающая зависимость сопротивления от θ_m , и при высокой степени упорядочения (такой как $\theta_a = 18^\circ$) эта зависимость принимает весьма резкий характер. При больших значениях угла измерения вычисленные зависимости в окрестности перколяционного порога подчиняются степенному закону

$$\rho \sim (90 - \theta_m)^{-\beta}. \quad (19)$$

Величина параметра β , восстановленная на основании результатов вычислений (рис. 17б), возрастает от 0,65 до

2,9 при уменьшении θ_a от 72° до 18° . Это свидетельствует о влиянии степени ориентационного упорядочения на характер зависимости сопротивления от угла θ_m .

В качестве меры чувствительности сопротивления плёнки к направлению измерения проводимости используется параметр θ_m^{\max} , определяемый как максимальное значение угла θ_m , при превышении которого сопротивление упорядоченной плёнки превышает сопротивление полностью разупорядоченной плёнки УНТ. Другими словами, параметр θ_m^{\max} представляет собой меру степени разупорядочения в направлении измерения, которая допустима без увеличения сопротивления плёнки по сравнению с сопротивлением полностью разупорядоченной плёнки. В соответствии с этим определением, параметр θ_m^{\max} имеет смысл только в случае таких углов ориентационного упорядочения θ_a , при которых сопротивление плёнки для $\theta_m = 0^\circ$ ниже, чем сопротивление полностью разупорядоченной плёнки. В случае, представленном на рис. 17а, это соответствует $\theta_a = 22^\circ$. На вставке рис. 17б показана зависимость $\theta_m^{\max}(\theta_a)$. Как видно, по мере снижения степени упорядочения величина параметра θ_m^{\max} возрастает. Это указывает на чувствительность результатов измерения сопротивления упорядоченных плёнок к направлению измерения.

3.5. Роль параметров УНТ и размеров образца

Расчёты, выполненные авторами работы [229], показывают, что как положение минимума сопротивления, так и значения подгоночных параметров α и β , входящих в выражения (18), (19), проявляют зависимость от размеров образца и геометрии УНТ. Результаты этих расчётов показаны на рис. 18а, где приведены зависимости нормированного сопротивления композитов от угла ориентационного упорядочения, вычисленные при $\theta_m = 0^\circ$ для трёх значений длины УНТ. Как видно, увеличение значения l_{CNT} от 1,5 до 3,0 мкм сопровождается уменьшением значения параметра θ_a^{\min} от 55° до 30° и показателя степени α от 2,9 до 1,6. Характер полученных зависимостей соответствует тому, что более длинные УНТ образуют больше контактов друг с другом, и число проводящих путей уменьшается с ростом степени упорядочения не так сильно, как в случае более коротких УНТ. Это объясняет уменьшение значений θ_a^{\min} и α по мере увеличения l_{CNT} .

На вставке рис. 18а показана зависимость θ_a^{\min} от длины нанотрубки. Очевидно, что по мере укорачивания УНТ скорость изменения θ_a^{\min} возрастает. Плёнка, состоящая из более коротких УНТ, находится ближе к перколяционному порогу, поэтому даже небольшое увеличение степени упорядочения может привести к удалению из плёнки значительной части проводящих путей. В результате в случае очень коротких УНТ значение параметра θ_a^{\min} приближается к 90° .

На рисунке 18б показаны зависимости нормированного сопротивления плёнки от угла θ_m , вычисленные при $\theta_a = 18^\circ$ для трёх значений l . Выбор значения $\theta_a = 18^\circ$ в расчётах продиктован тем, что влияние θ_m на сопротивление наиболее заметно при высокой степени ориентационного упорядочения (рис. 17б). При ещё более низких значениях θ_a перколяционный порог не достигается даже в случае малых θ_m . Показатель степени β в выражении (19), восстановленный на основании результатов расчётов (согласно данным рис. 18б), с ростом длины УНТ

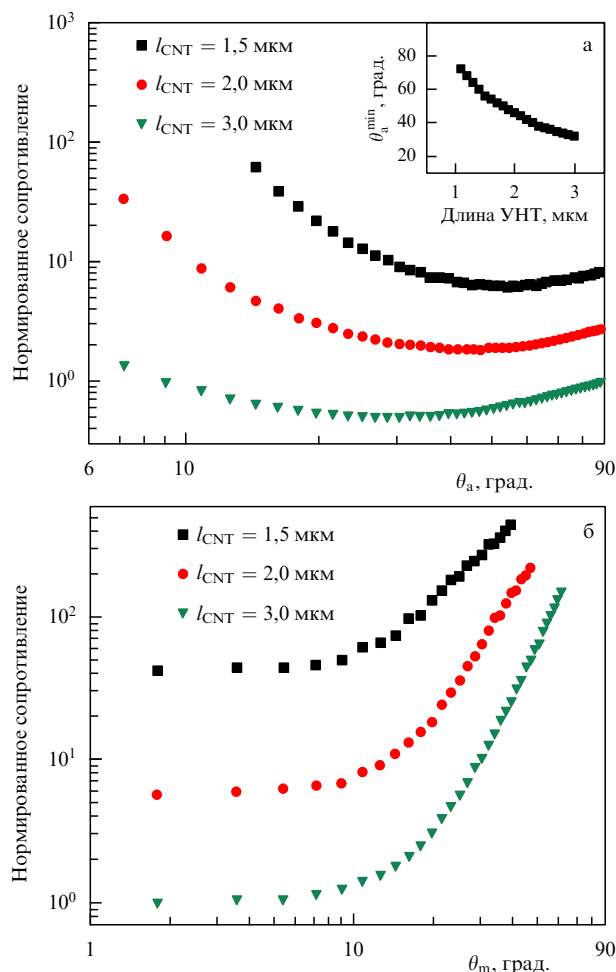


Рис. 18. (а) Зависимость нормированного сопротивления от угла между направлением измерения и направлением ориентационного упорядочения УНТ, вычисленная для УНТ различной длины при $\theta_m = 0^\circ$ (полное упорядочение). Значениям $l_{\text{CNT}} = 1,5, 2$ и 3 мкм соответствуют положение минимального сопротивления $\theta_a^{\min} = 55^\circ, 45^\circ$ и 30° и значение показателя степени в выражении (18) $\alpha = 2,9, 2,9$ и $1,6$. На вставке показана зависимость θ_a^{\min} от длины УНТ. (б) Зависимость нормированного сопротивления от угла между направлением измерения и направлением ориентационного упорядочения УНТ, вычисленная для УНТ различной длины при $\theta_a = 18^\circ$ [229].

возрастает ($\beta = 1,7, 2,9$ и $3,75$ для $l = 1,5, 2$ и 3 мкм соответственно). Характер этой зависимости качественно отличен от той, которая восстановлена на основании данных рис. 18а. Поскольку с самого начала число проводящих путей больше для плёнок с более длинными УНТ, изменение направления измерения проводимости по отношению к направлению упорядочения в большей степени уменьшает количество проводящих путей (а следовательно, повышает сопротивление) в случае плёнок с более длинными УНТ. Это отражается на увеличении параметра β .

На рисунке 19а показаны зависимости нормированного сопротивления плёнки от угла ориентационного упорядочения УНТ, вычисленные для плёнок с различной плотностью УНТ при $\theta_m = 0^\circ$ [229]. Как видно, влияние плотности УНТ на значение параметров θ_a^{\min} и α не столь существенно, как влияние длины УНТ. Представленная на вставке рис. 19а зависимость вероятности перколяции P от угла ориентационного упорядочения, вычисленная для различных значений плотности

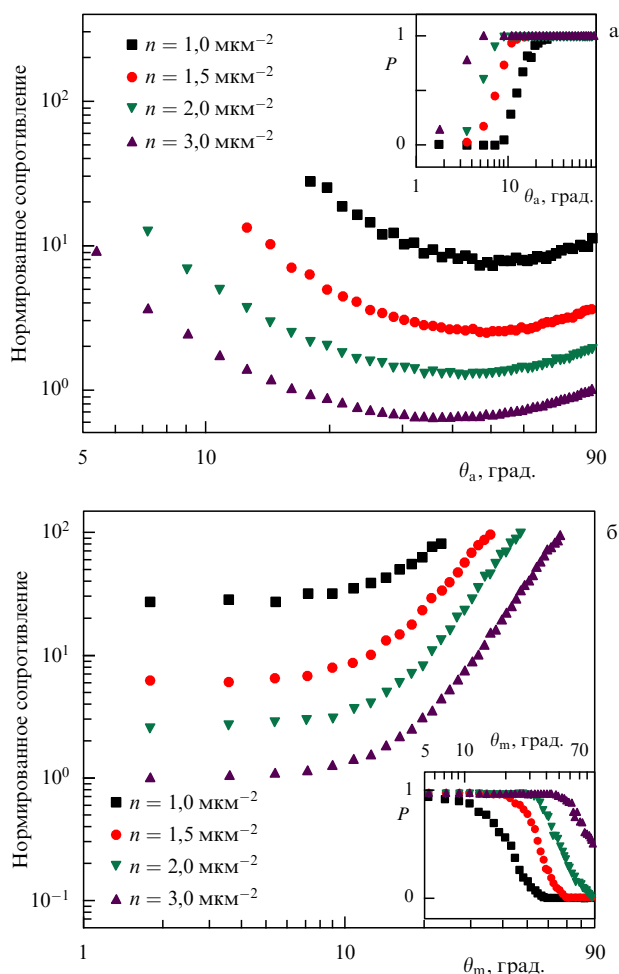


Рис. 19. (а) Зависимость нормированного сопротивления от угла ориентационного упорядочения УНТ, вычисленная для плёнок с различной плотностью УНТ при $\theta_m = 0^\circ$. Значениям $n = 1, 1.5, 2$ и 3 мкм^{-2} отвечают положения параметра $\theta_a^{\min} \sim 50^\circ, 45^\circ, 45^\circ$ и 40° и значения показателя степени $\alpha = 2.8, 3.0, 2.9$ и 2.9 соответственно. На вставке показана зависимость вероятности перколяции от угла упорядочения УНТ θ_a , вычисленная для тех же значений параметра n . (б) Зависимость нормированного сопротивления от угла измерения, вычисленная для плёнок с различной плотностью УНТ при $\theta_a = 18^\circ$. На вставке показана зависимость вероятности перколяции от θ_m для тех же значений n [229].

УНТ, указывает на существенную зависимость положения перколяционного порога от плотности УНТ. Так, в случае $n = 1 \text{ мкм}^{-2}$ переход от $P = 1$ к $P = 0$ происходит при $\theta_a \lesssim 30^\circ$, в то время как в случае $n = 3 \text{ мкм}^{-2}$ этот переход начинается при $\theta_a \lesssim 5^\circ$.

На рисунке 19б показаны зависимости нормированного сопротивления от угла ориентационного упорядочения УНТ, вычисленные для плёнок с различной плотностью УНТ при $\theta_a = 18^\circ$ [229]. Значениям $n = 1, 1.5, 2$ и 3 мкм^{-2} отвечают восстановленные на основании этих зависимостей положения параметра $\theta_a^{\min} \sim 50^\circ, 45^\circ, 45^\circ$ и 40° и значения показателя степени $\alpha = 2.8, 3.0, 2.9$ и 2.9 соответственно. Наблюдаемое влияние плотности УНТ на значение показателя степени β менее существенно, чем отмеченное выше влияние длины УНТ. На вставке показаны зависимости вероятности перколяции P от угла измерения, вычисленные для тех же значений плотности. Как видно, величина плотности УНТ оказывает достаточно существенное влияние на положение перко-

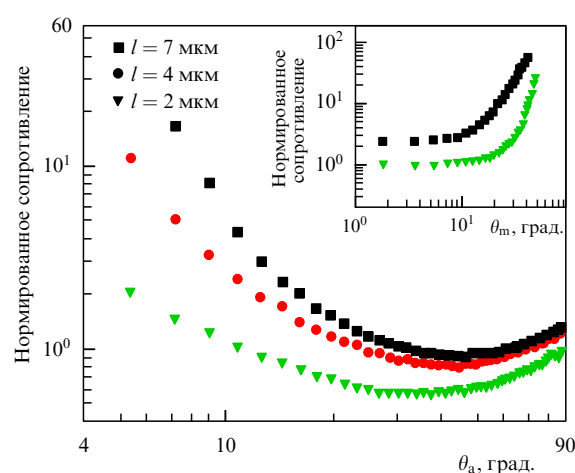


Рис. 20. Зависимости нормированного сопротивления от угла ориентационного упорядочения УНТ, вычисленные для образцов различного продольного размера при $\theta_m = 0^\circ$. На вставке показаны зависимости нормированного сопротивления от угла измерения, вычисленные для продольного размера образца $l = 2$ и 7 мкм при $\theta_a = 18^\circ$ [229].

ляционного порога. Так, в случае $n = 1 \text{ мкм}^{-2}$ переход от $P = 1$ к $P = 0$ происходит при $\theta_m \gtrsim 7^\circ$, в то время как в случае $n = 3 \text{ мкм}^{-2}$ этот переход начинается при $\theta_m \gtrsim 50^\circ$.

С целью установления влияния размера образца на перколяционное поведение композита в [229] были предприняты расчёты зависимостей удельного сопротивления плёнки различного продольного размера l от угла ориентационного упорядочения УНТ. Результаты этих расчётов, выполненных для случая $\theta_m = 0^\circ$, показаны на рис. 20. Значениям $l = 2, 4$ и 7 мкм отвечают значения параметров $\theta_a^{\min} = 35^\circ, 45^\circ$ и 45° , а также $\alpha = 0.9, 2.2$ и 2.9 соответственно. В случае более коротких образцов замыкание цепи может происходить за счёт протекания тока по одной нанотрубке. С ростом длины образца для образования перколяционного пути необходимо большее количество нанотрубок, причём это количество возрастает по мере увеличения степени ориентационного упорядочения. Это объясняется возрастающей зависимостью параметра α от продольного размера образца.

Аналогичным образом объясняется характер зависимости θ_a^{\min} от продольного размера образца. На вставке рис. 20 показаны зависимости нормированного сопротивления от угла измерения, вычисленные для различных продольных размеров образца $l = 2$ и 7 мкм при $\theta_a = 18^\circ$. Этим размерам соответствуют значения показателя степени $\beta = 4.9$ и 2.9 . Как и в рассмотренном выше примере, в случае коротких образцов даже незначительное увеличение угла измерения приводит к ликвидации заметного количества перколяционных путей, что выражается в более резкой зависимости проводимости от угла измерения для более коротких образцов. Тем самым значение показателя степени β тем выше, чем короче образец.

3.6. Композит в переменном поле

Особенности проводимости композитов с присадкой УНТ в переменном электрическом поле связаны с тем обстоятельством, что в этом случае благодаря существованию тока смещения для возникновения ненулевой проводимости не требуется формирования проводящих

перколяционных путей. При этом положение перколяционного порога зависит не только от содержания проводящей присадки, но и от частоты. В принципе, при достаточно высоких частотах понятие перколяционного порога вообще отсутствует, поскольку основной вклад в проводимость вносит ток смещения, который имеет место при любой концентрации присадки. Поведение композитов с присадкой УНТ в переменном электрическом поле моделировалось авторами работы [232], которые для расчёта комплексного импеданса материала использовали метод обратной матрицы, развитый в работах [233, 234].

Согласно этому подходу, УНТ в композите образуют разветвлённую электрическую цепь, суммарное сопротивление которой определяется численным методом на основании стандартных законов Кирхгофа. При этом рассматриваются два предельных случая, в одном из которых (NT-ограниченный случай) суммарное сопротивление цепи определяется сопротивлением индивидуальных УНТ, входящих в её состав, а в другом (CR-ограниченный случай) суммарное сопротивление цепи определяется величиной сопротивления контакта между соседними нанотрубками.

В качестве исходной модели рассматривается двумерная плёнка композита полимер/УНТ, для которой проводится вычисление частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, а также распределения тока по поверхности плёнки. Нанотрубки длиной l характеризуются сопротивлением R . Удельная ёмкость полимера в расчёте на единицу площади равна C . Согласно процедуре [233, 234], композит представляется в виде RC -цепи, так что каждому фрагменту УНТ между контактами приписывается сопротивление $r = R/N$, где N — полное число контактов, присущих данной нанотрубке, которое зависит от степени её ориентации. Угол между осью УНТ и вертикальной осью, соответствующей направлению электрического поля, равен θ . Степень ориентационного упорядочения УНТ в композите определяется максимальным углом ориентации (cutoff angle) θ_μ . Предполагается однородное распределение УНТ по углам θ в интервале

$$-\theta_\mu \leq \theta \leq \theta_\mu. \quad (20)$$

Концентрация УНТ n определяется как число нанотрубок, находящихся в квадрате площадью l^2 . Считается, что центры нанотрубок распределены случайным образом внутри этого квадрата. Сопротивление контакта между УНТ предполагается равным R_c .

Электрические свойства материала в переменном электрическом поле характеризуются комплексной проводимостью Y , которая выражается через тензор эффективной проводимости σ^{eff} и тензор эффективной ёмкости C^{eff} стандартным соотношением

$$Y = \sigma^{\text{eff}} + i\omega C^{\text{eff}}, \quad (21)$$

где ω — частота переменного тока. Элементы комплексной проводимости выражаются через зависящую от частоты комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega)$ соотношениями $Y = |Y| \exp(i\Phi)$, где $\text{Im}(\varepsilon)/\text{Re}(\varepsilon) = 1/\tan \Phi$.

В численных расчётах размер образца принимался равным $L = 10l$, а шаг $\Delta = L/20$. Расчёты проводились

для трёх значений концентрации УНТ в композите: $nl^2 = 6, 7$ и 10 . По мере снижения концентрации и приближения к перколяционному порогу начинает сказываться эффект конечного шага, что приводит к переоценке значения проводимости. По мере уменьшения значения Δ эффект конечного шага снижается и становится пренебрежимо малым при $\Delta = L/30$. Однако с целью сокращения времени счёта был выбран размер шага $\Delta = L/10$. Расчёты показывают, что при таком значении размера шага ошибка, вызванная эффектом конечного размера шага, не превышает 10 %. Каждая точка была получена в результате усреднения результатов расчётов для 100 образцов. В качестве значения эффективной проводимости σ^{eff} принималась величина $1/R$ или, в CR-ограниченном случае, $1/R_c$. В качестве эффективной ёмкости принималось значение C . Частота ω выражалась в единицах $1/RC$.

На рисунке 21 показаны зависимости вертикальной (продольной) σ_v^{eff} (а) и горизонтальной (поперечной) σ_h^{eff} (б) компонент эффективной проводимости от концентрации УНТ, вычисленные для NT-ограниченного случая при различных значениях θ_μ [232]. Как видно, увеличение степени ориентационного упорядочения УНТ сопровож-

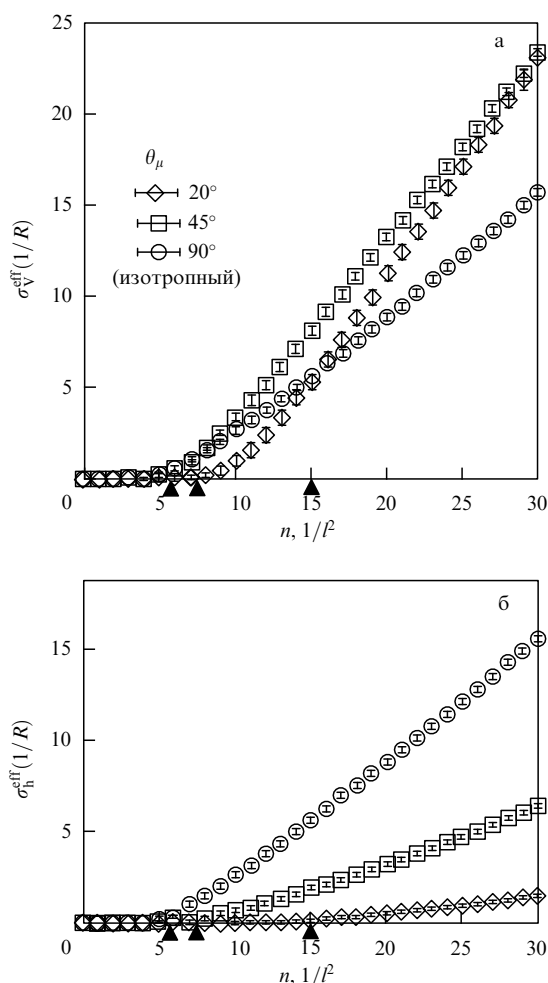


Рис. 21. Зависимости вертикальной σ_v^{eff} (а) и горизонтальной σ_h^{eff} (б) компонент эффективной проводимости от концентрации УНТ, вычисленные для различных значений θ_μ [69]. Стрелками показаны соответствующие положения перколяционного порога, вычисленные в рамках модели непрерывных стержней [188, 189, 227]. Концентрация n выражена в единицах $(1/l^2)$, проводимость — в $(1/R)$.

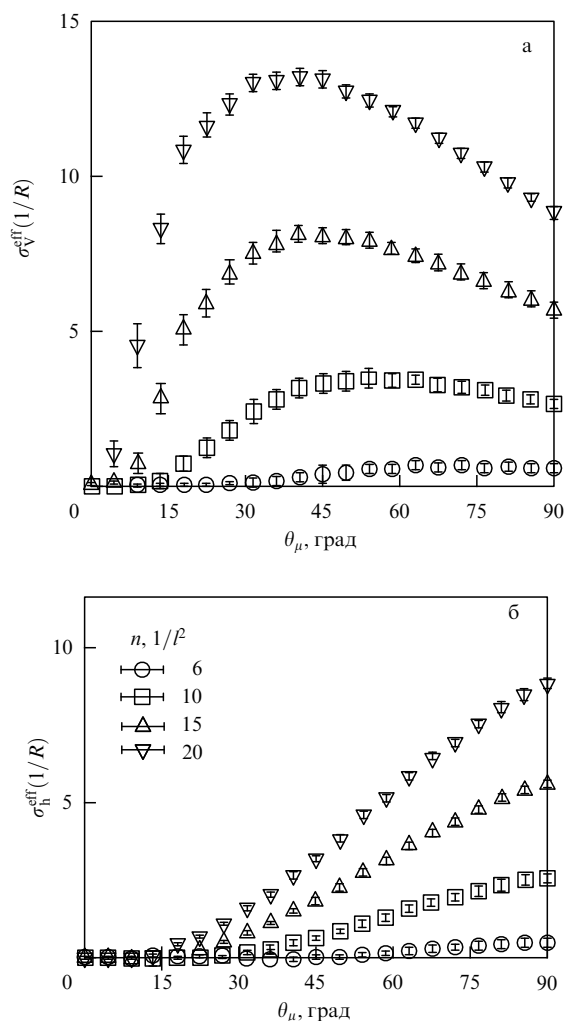


Рис. 22. Зависимости вертикальной σ_v^{eff} (а) и горизонтальной σ_h^{eff} (б) компонент эффективной проводимости от угла ориентационного упорядочения, вычисленные для различных значений концентрации УНТ (в единицах $(1/l^2)$) [232].

дается возрастанием различия между вертикальной и горизонтальной проводимостью. Стрелками показаны соответствующие положения перколяционного порога, вычисленные в рамках модели непрерывных стержней [188, 189, 227]. Как видно, уменьшение значения θ_μ приводит к увеличению положения перколяционного порога. Следует отметить, что представленные на рис. 21 значения перколяционного порога с точностью в пределах 2 % совпадают с результатами более точных расчётов [235], выполненных с использованием метода конечных элементов.

На рисунке 22 показаны компоненты эффективной проводимости композита в постоянном поле в зависимости от угла ориентационного упорядочения. В то время как горизонтальная составляющая проводимости монотонно возрастает с ростом θ_μ , вертикальная составляющая принимает максимальное значение при θ_μ^{max} , величина которого уменьшается с ростом концентрации УНТ n . Подобное поведение проводимости обсуждалось выше и наблюдалось экспериментально [119].

На рисунке 23 показаны частотные зависимости эффективной проводимости, эффективной ёмкости, аргумента комплексной диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь, вычисленные для изо-

тропного случая при различных концентрациях УНТ. При концентрациях УНТ выше перколяционного порога в области низких частот, $\omega \ll 1/RC$, эффективная проводимость не зависит от частоты, в то время как в высокочастотной области наблюдается монотонный рост проводимости с частотой. При концентрациях ниже перколяционного порога снижение частоты сопровождается уменьшением проводимости до нулевого уровня. Что касается эффективной ёмкости, то её значение монотонно уменьшается с ростом частоты независимо от концентрации УНТ, однако в высокочастотной области значение этого параметра достигает насыщения.

Аргумент комплексной диэлектрической проницаемости Φ с ростом частоты монотонно возрастает от 0 до $\pi/2$ для проводящих композитов, в то время как для непроводящих композитов его значение близко к $\pi/2$ при всех частотах, кроме окрестности $1/RC$. Фактор диэлектрических потерь для проводящих композитов монотонно уменьшается с ростом частоты, однако для непроводящих композитов он проявляет небольшой пик при частоте около $1/RC$. Подобное поведение композита согласуется с результатами эксперимента [172].

На рисунке 24 представлено сравнение концентрационных зависимостей проводимости композита с сопротивлением, ограниченным сопротивлением УНТ (NT) с соответствующими данными для композита с сопротивлением, ограниченным контактами (CR). Как в случае изотропного проводника, так и в случае проводника с ориентационным упорядочением CR-ограниченная проводимость проявляет резкую концентрационную зависимость в области концентраций выше $2n_c$ (n_c — положение перколяционного порога), в то время как в области ниже $2n_c$ проводники обоих типов ведут себя сходным образом. С целью установления влияния ориентационного упорядочения УНТ на эффективную проводимость композитов были вычислены зависимости вертикальной проводимости образцов от угла ориентационного упорядочения θ_μ . На рисунке 25 сравниваются зависимости вертикальной проводимости образцов от степени ориентационного упорядочения УНТ, вычисленные в CR- и NT-ограниченном случае. Видно, что CR-ограниченная проводимость характеризуется более плавным снижением при превышении пикового значения угла θ_μ^{max} , чем это имеет место в случае NT-ограниченной проводимости.

Физическая причина немонотонного поведения зависимости вертикальной (продольной) проводимости от степени ориентационного упорядочения УНТ обсуждалась в разделе 3.3 (см. текст к рис. 17). В то же время горизонтальная (поперечная) проводимость монотонным образом возрастает по мере увеличения угла θ_μ , т.е. уменьшения степени ориентационного упорядочения. При этом рост угла θ_μ сопровождается увеличением числа перколяционных каналов наряду с одновременным уменьшением степени извилистости этих каналов. Оба фактора способствуют увеличению горизонтальной проводимости.

Расчёты показывают, что зависимость проводимости композита от концентрации УНТ имеет несколько различный характер для CR- и NT-ограниченного механизма проводимости. Это можно видеть из сравнения данных, представленных на рис. 26. Показатель степени t , характеризующий указанные зависимости, имеет одно и то же значение для вертикальной и горизонтальной

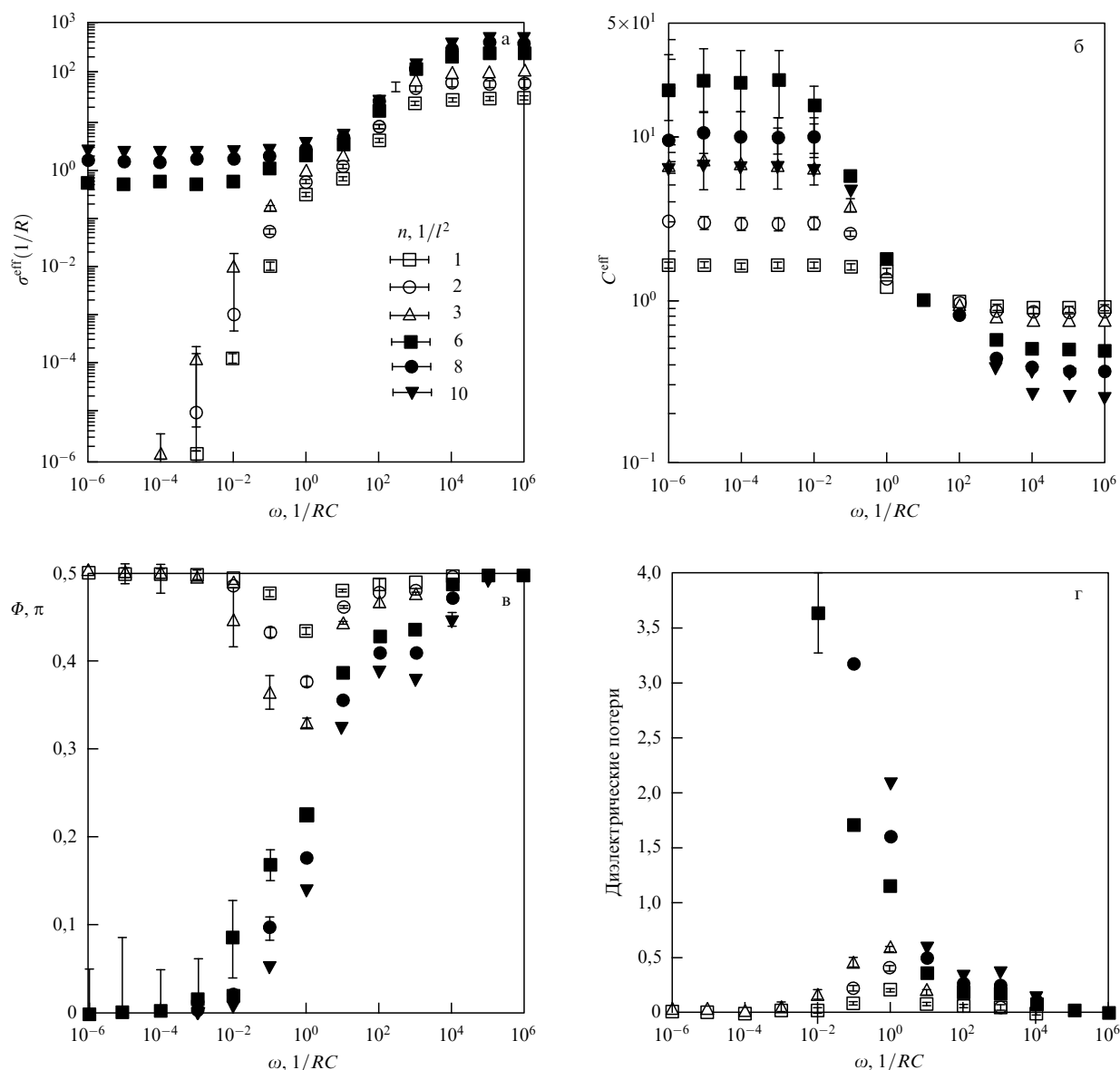


Рис. 23. Частотные зависимости эффективной проводимости σ^{eff} (а), эффективной ёмкости C^{eff} (б), аргумента комплексной проницаемости Φ^{eff} (в) и фактора диэлектрических потерь $\text{Im}(\varepsilon^{\text{eff}})/\text{Re}(\varepsilon^{\text{eff}}) = 1/\tan(\Phi^{\text{eff}})$ (г), вычисленные для изотропного случая при различных концентрациях УНТ [232].

проводимости, однако он зависит от механизма проводимости. В случае CR-ограниченной проводимости в области концентраций УНТ, превышающих значение $2n_c$, величина этого параметра составляет $t \approx 1.3$. Такое значение соответствует результатам классической двумерной модели перколяции [7–10]. Однако при CR-ограниченной проводимости $t \approx 1.0$, что противоречит выводу классической работы [227]. В качестве возможного объяснения причины такого различия можно привлечь рассуждение [236], согласно которому удвоение числа пересечений двух волокон при параллельном соединении проводников приводит к удвоению проводимости в случае NT-ограниченного механизма и к учетверению проводимости в случае CR-ограниченного механизма. Это приводит к менее резкой зависимости проводимости от концентрации носителей ($t \approx 1.0$) для NT-ограниченного механизма.

Важная проблема, возникающая при моделировании электрических свойств нанокомпозитов с присадкой УНТ, связана с установлением механизма прохождения

электронного тока через контакты между соседними нанотрубками. В большинстве известных работ вместо последовательного решения данной проблемы используются произвольные предположения о значении контактного сопротивления. В качестве исключения может рассматриваться работа [237], авторы которой уделили проблеме контакта особое внимание. В этой работе моделирование перколяционной проводимости композитов с присадкой УНТ производится на основании стандартного подхода Монте-Карло, в соответствии с которым нанотрубки распределены по случайному закону внутри куба единичного размера, заполненного полимерной матрицей. Предусмотрена возможность отклонения структуры УНТ от прямоугольной.

Согласно развитому подходу, электрическое сопротивление перколяционной сети, образуемой нанотрубками (R_{tot}) полностью определяется сопротивлением нанотрубок R_t и сопротивлением контактов R_c :

$$R_{\text{tot}} = R_t + n_c R_c, \quad (22)$$

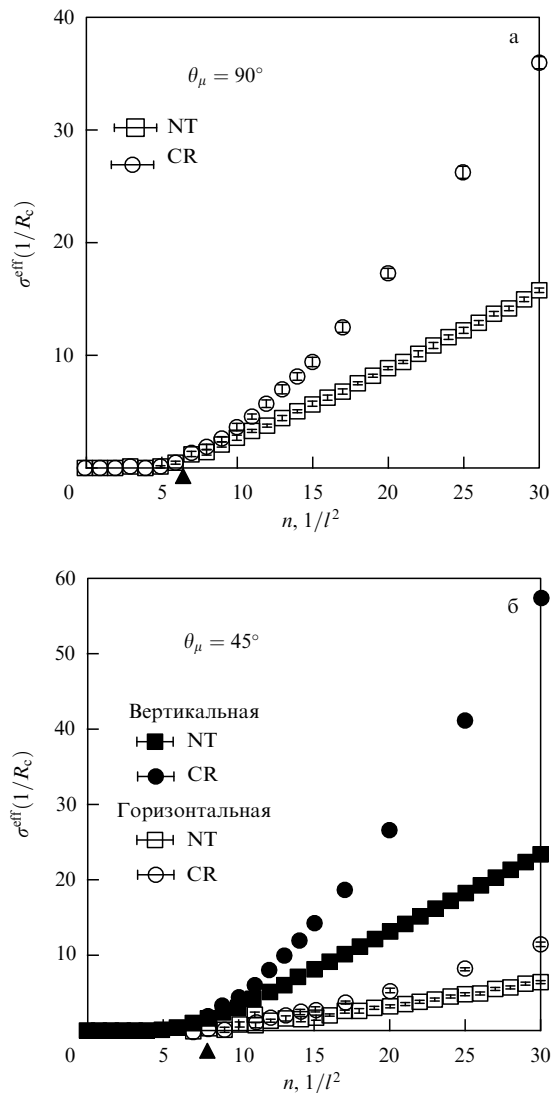


Рис. 24. Сравнение концентрационных зависимостей проводимости композита с сопротивлением, ограниченным сопротивлением УНТ (NT), с соответствующими данными для композита с сопротивлением, ограниченным контактами (CR). Эти зависимости вычислены для изотропного случая $\theta_\mu = 90^\circ$ (а) и случая ориентационного упорядочения с $\theta_\mu = 45^\circ$ (б). Стрелкой отмечено положение перколяционного порога, вычисленное в рамках модели непрерывного стержня [232].

где n_c – число контактов. Эквивалентная электрическая схема нанокompозита представляется в виде параллельно включённого сопротивления УНТ R_{tot} и сопротивления полимерной матрицы R_{polym} , так что эффективное сопротивление нанокompозита выражается стандартным соотношением

$$\frac{1}{R_{\text{com}}} = \frac{1}{R_{\text{tot}}} + \frac{1}{R_{\text{polym}}} . \quad (23)$$

Обычно выполняется соотношение $R_{\text{polym}} \gg R_{\text{tot}}$, так что $R_{\text{com}} \sim R_{\text{tot}}$. Эффективная удельная проводимость образца σ также стандартным образом выражается через его сопротивление и размеры:

$$\sigma = \frac{l_{\text{com}}}{R_{\text{com}} A_{\text{com}}} , \quad (24)$$

где l_{com} и A_{com} — длина и площадь поперечного сечения образца.

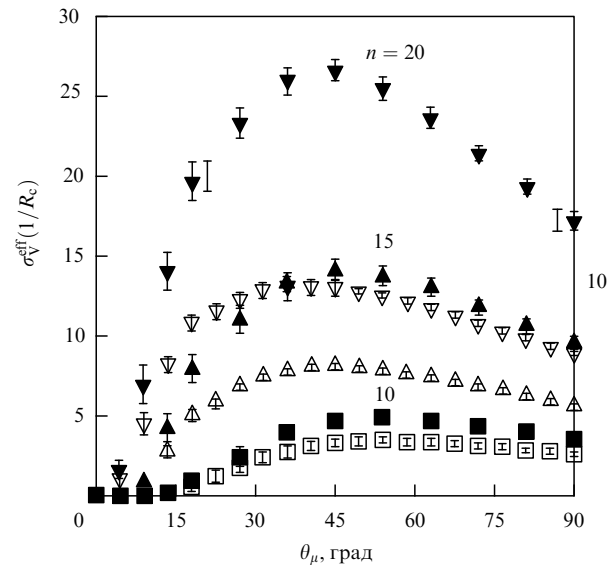


Рис. 25. Сравнение зависимостей вертикальной (продольной) проводимости σ_v^{eff} от степени ориентационного упорядочения композитов, вычисленных для композитов в CR-ограниченном (зачернённые символы) и NT-ограниченном (светлые символы) случае при различных значениях концентрации УНТ [232].

3.7. Моделирование контактных явлений

Сравнение результатов измерений проводимости нанокompозитов с присадкой УНТ с расчётами, выполненными на основании перколяционной теории, показывает, что абсолютная величина проводимости на несколько порядков ниже того значения, которое получается в предположении хорошего электрического контакта между соседними нанотрубками. В действительности, как уже отмечалось выше, электрическое сопротивление контакта между нанотрубками, как правило, значительно превышает типичное сопротивление нанотрубки, поэтому абсолютное значение проводимости нанокompозитов в области перколяционного порога практически полностью определяется контактным сопротивлением. В связи с этим далее будут рассмотрены основные эффекты, определяющие контактное сопротивление в местах пересечения нанотрубок.

Наиболее простой подход к описанию контактного сопротивления между нанотрубками основан на модели туннельного протекания электронов через прямоугольный потенциальный барьер. Детальные расчёты контактного сопротивления для данной модели были выполнены в работе [238] в рамках теории возмущений. Согласно этим расчётам, сопротивление контакта между плоскими проводниками, разделёнными слоем диэлектрика, выражается через высоту потенциального барьера, приложенное напряжение, площадь контакта и диэлектрическую проницаемость диэлектрика.

На рисунке 27 показаны вычисленные в работе [239] на основании изложенного выше подхода [238] зависимости сопротивления контакта между нанотрубками, разделёнными слоем эпоксидной смолы, от толщины этого слоя. Экспоненциальная зависимость сопротивления контакта от толщины изолирующего слоя является характерным признаком туннельного механизма проводимости. Небольшое отклонение от этой зависимости, наблюдаемое при больших значениях толщины диэлектрического слоя, обусловлено влиянием приложенного напряжения на

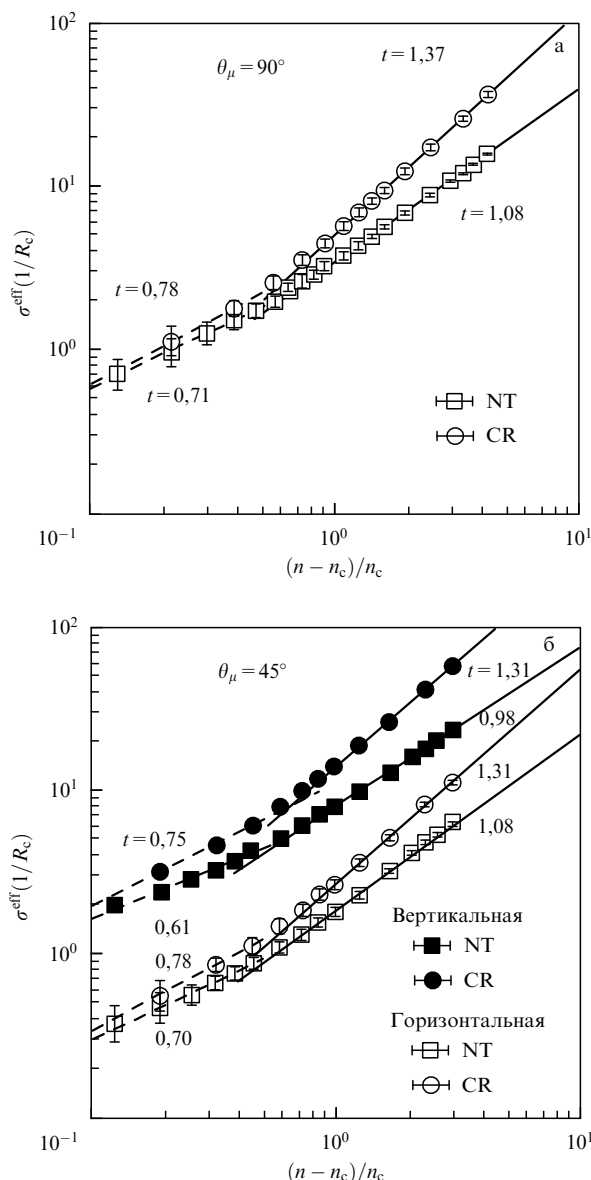


Рис. 26. Сравнение зависимостей проводимости композита от относительного содержания УНТ, вычисленных для случаев NT- и CR-ограниченного механизма переноса заряда: (а) изотропный композит ($\theta_\mu = 90^\circ$) и (б) композит с углом ориентационного упорядочения $\theta_\mu = 45^\circ$. На кривых указаны значения степенного фактора t , позволяющие наилучшим образом аппроксимировать эти зависимости [232].

параметры барьера. Для сравнения отметим, что типичная проводимость нанотрубок составляет 10^6 См м^{-1} , так что сопротивление нанотрубки с длиной в несколько микрометров и радиусом около 1 нм составляет порядка 10^6 Ом. Таким образом, контактное сопротивление между нанотрубками лимитирует проводимость нанокомпозита в случае, если толщина изолирующего слоя превышает 0,5 нм.

В рамках модельного подхода [238] зависимость вероятности туннелирования через барьер на контакте от толщины слоя диэлектрика d приближённо имеет следующий вид [240]:

$$T \propto \exp\left(-\frac{d-D}{d_{\text{tun}}}\right), \quad (25)$$

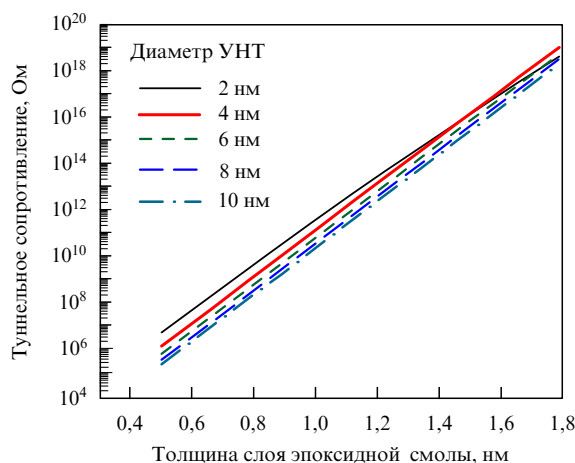


Рис. 27. Зависимость туннельного сопротивления от толщины слоя эпоксидной смолы между нанотрубками разных диаметров, вычисленная авторами [239] на основании подхода [238].

где $d_{\text{tun}} = \hbar/\sqrt{8m_e\Delta E}$ — характерная длина туннелирования, ΔE — высота барьера между УНТ и полимером, d — минимальное расстояние между осями нанотрубок, D — диаметр нанотрубки. На основе формулы (25) нетрудно оценить, что вероятность туннелирования для $\Delta E = 1$ эВ и $d - D = 20$ Å меньше 10^{-10} , а соответствующее контактное сопротивление превышает 10^{13} Ом. Столь высокое контактное сопротивление фактически эквивалентно отсутствию электрического контакта между трубками, поэтому нанотрубки, разделённые слоем полимера толщиной > 20 Å, можно считать электрически изолированными.

При условиях, когда проводимость нанокомпозита определяется контактным сопротивлением между нанотрубками, существенную роль играет статистическое распределение контактных сопротивлений в системе. В полуклассической модели туннелирования это распределение отражает распределение расстояний между нанотрубками в точках контакта. При расчётах проводимости нанокомпозитов с присадкой УНТ с учётом статистического распределения контактов между нанотрубками обычно используется метод Монте-Карло. При этом в большинстве работ предполагается, что расстояния между нанотрубками в контактах распределены однородно на интервале $(d_{\text{min}}, d_{\text{max}})$, где нижний предел соответствует ван-дер-ваальсову расстоянию между чистыми трубками, а верхний определяется максимально возможным сопротивлением.

Однако в действительности, как было отмечено в [241], распределение расстояний между нанотрубками в точках контакта неоднородно. В частности, имеется определённая доля контактов, не содержащих полимерных молекул. В этом случае среднее расстояние между нанотрубками близко к равновесному ван-дер-ваальсову расстоянию между листами графена, равному 3,4 Å. Для второй группы контактов, содержащих молекулы матрицы, минимальное расстояние также ограничено ван-дер-ваальсовым взаимодействием между интеркалированной молекулой и нанотрубками и составляет около 6 Å. Таким образом, функция распределения расстояний между наполнителями и, соответственно, функция распределения контактных сопротивлений должны иметь два отдельных пика — для контактов, содержащих и не

содержащих интеркалированные молекулы полимера. При этом, поскольку при наличии в контакте полимерных молекул минимальное расстояние между УНТ в контакте не может быть меньше 6 Å, величина контактного сопротивления существенно превышает сопротивление нанотрубки.

Однако контактное сопротивление между нанотрубками может быть достаточно большим даже при отсутствии слоя полимера между нанотрубками в точке контакта. Для анализа физических причин такого эффекта полезно рассмотреть проводимость модельных наноконтактов между углеродными нанотрубками и её зависимость от параметров контакта. При этом для расчёта контактного сопротивления с учётом квантово-механических эффектов удобно использовать формализм Ландауэра–Буттикера для описания транспорта носителей заряда. В рамках этого формализма контактное сопротивление может быть представлено как

$$R_c = \frac{1}{G_0} \frac{1}{MT}, \quad (26)$$

где M — число проводящих каналов, T — коэффициент прохождения, $G_0 = 1/12,9$ кОм — квант баллистической проводимости. Расчёт коэффициента прохождения может быть осуществлён на атомистическом уровне с использованием метода функций Грина.

Простейшей конфигурацией контакта между нанотрубками является параллельное расположение нанотрубок, которое характеризуется расстоянием между нанотрубками и длиной области перекрытия. На основании атомистических расчётов контактного сопротивления было установлено, что проводимость контакта между параллельными нанотрубками слабо зависит от размера трубок, но критически (немонотонным образом) зависит от длины области перекрытия и хиральности трубок [242]. Зависимость проводимости от длины области перекрытия характеризуется наличием осцилляций, связанных как с длиной периодичности нанотрубки, так и с фермиевской длиной волны электрона и квантовой интерференцией в области контакта. Для систем нанотрубок с одинаковой хиральностью (например, кресло/кресло или зигзаг/зигзаг) контактная проводимость может достигать $4G_0$ (проводимости идеальной нанотрубки) при длине контакта порядка 10 нм (рис. 28). Однако для длины области перекрытия порядка 1 нм контактная проводимость приблизительно на порядок меньше этого максимального значения.

Как показывают расчёты, зависимость проводимости от энергии электронов имеет минимумы, обусловленные наличием квазисвязанных состояний в области контакта, которые приводят к резонансному рассеянию носителей. Результаты расчётов [242], выполненных для контакта одностенных УНТ, имеющих различную хиральность, показывают, что в рассматриваемом случае проводимость контакта между нанотрубками существенно меньше — порядка $0,01G_0$ — даже при длине контакта 10 нм. Это объясняется нарушением закона сохранения момента электронов при переносе носителей между УНТ, имеющими различную хиральность и тем самым обладающими различной электронной структурой, что существенно уменьшает вероятность туннелирования между разными нанотрубками.

Другими словами, электронная проводимость контакта между бездефектными нанотрубками с несоответ-

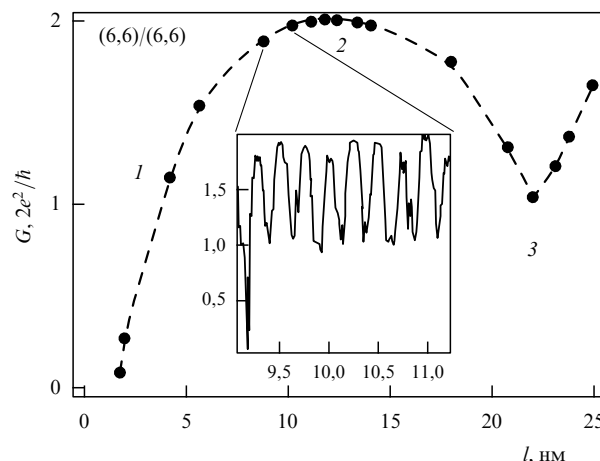


Рис. 28. Зависимость огибающей проводимости для системы из двух параллельных УНТ (6,6) от длины области перекрытия [242].

мерными хиральностями относительно невелика из-за несоответствия продольных компонент волнового вектора электрона в соседних УНТ. В этом случае параллельные нанотрубки ведут себя как независимые проводники. Результаты расчётов [243] показывают, что наличие дефектов в структуре УНТ (таких как вакансии) может способствовать туннелированию между несоответствующими УНТ. Так, одиночная вакансия в области контакта между нанотрубками с хиральностью (10,10) и (18,0) и длиной контакта около 10 нм приводит к увеличению проводимости до $0,01G_0$. При наличии нескольких некогерентных дефектов проводимость растёт пропорционально числу дефектов. Максимальная проводимость достигается при длине контакта порядка длины рассеяния электрона l_c в дефектной трубке [244], однако при этом значение проводимости всё равно существенно меньше кванта проводимости G_0 (рис. 29).

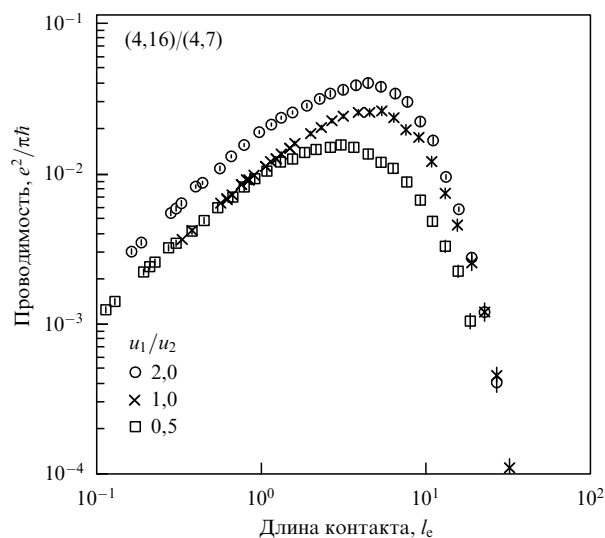


Рис. 29. Зависимость проводимости между слоями трубки от длины контакта для УНТ с хиральностями (4,16)/(4,7) [244]. Длина контакта выражена в единицах длины рассеяния электрона l_c , проводимость — в $e^2/\pi h$. u_1/u_2 соответствует отношению длины свободного пробега электрона в двух трубках: u_1 — внешняя трубка, u_2 — внутренняя.

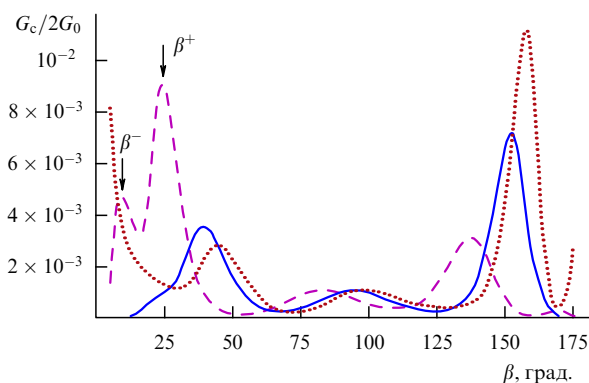


Рис. 30. Зависимость проводимости контакта между пересекающимися нанотрубками от угла пересечения [246].

Зависимость проводимости контакта пересекающихся металлических нанотрубок от геометрии контакта была исследована в работах [245, 246] при использовании формализма Ландауэра–Буттикера и гамильтониана метода сильной связи. Величина проводимости определяется расстоянием между трубками и немонотонным образом зависит от угла между нанотрубками в точке пересечения, который определяет площадь контакта (рис. 30). Было найдено, что обычно зависимость проводимости контакта от угла имеет три пика для диапазона возможных углов. Эти пики отвечают углам, при которых достигается максимальное соответствие между структурами нанотрубок в точке контакта. Поэтому ключевыми параметрами, определяющими проводимость контакта, являются хиральность трубок и угол пересечения, однако при этом в большинстве случаев максимальная проводимость существенно меньше кванта проводимости G_0 .

Механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью был детально исследован в [247] с использованием формализма Ландауэра–Буттикера. Было показано, что для увеличения коэффициента прохождения достаточно наличия протяжённого слабого потенциала, который может обеспечить рассеяние с изменением импульса электронов. В качестве источника такого потенциала могут выступать адсорбированные молекулы, полимерные цепочки, фононы в нанотрубках. Таким образом, данное исследование предсказывает, что наличие полимерных молекул в области контакта может оказывать позитивное влияние на облегчение транспорта электронов через контакты в УНТ-наноккомпозитах.

Зависимость контактного сопротивления между двумя УНТ, соединёнными торцами и разделёнными слоем полимера, от расстояния между УНТ исследовалась в работе [248] на основе метода атомистического моделирования. Структура полимера рассчитывалась при заданном положении трубок методом молекулярной динамики с использованием эмпирических потенциалов. Расчёт контактного сопротивления для заданной атомистической структуры полимера проводился на основе метода сильной связи и теории функционала плотности (DFTB) с использованием функций Грина и гамильтониана метода сильной связи. При этом контактное сопротивление усреднялось по многим конфигурациям, полученным из молекулярно-динамической траектории. Таким образом, данный метод позволяет учесть влияние тепловых флуктуаций на проводимость наноккомпозита.

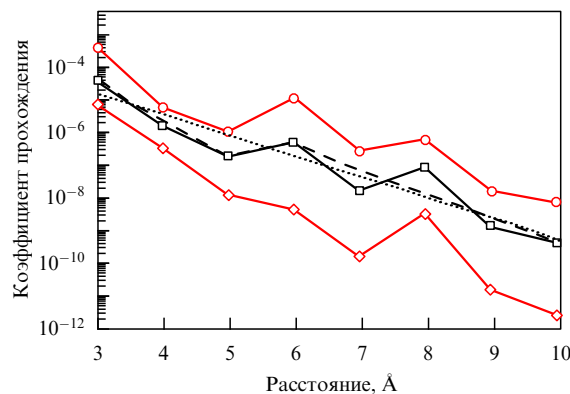


Рис. 31. Зависимость среднего (□), минимального (◇) и максимального (○) коэффициента прохождения через контакт между двумя УНТ в полимерной матрице от расстояния между УНТ [248]. Пунктирной и штриховой линией показаны результаты расчётов в рамках упрощённых моделей.

Расчёты показали (рис. 31), что характер зависимости контактного сопротивления от расстояния между нанотрубками при малых (< 6 Å) и больших (> 6 Å) расстояниях различный, что было объяснено отсутствием полимерных молекул между нанотрубками при малых расстояниях. В самом деле, из рис. 31 видно, что значения коэффициента прохождения на расстояниях > 6 Å могут превышать соответствующее значение на малых расстояниях, что может быть объяснено, с одной стороны, уменьшением барьера для туннелирования при интеркаливании полимера, а с другой стороны, увеличением вероятности туннелирования электронов за счёт возмущающего потенциала интеркалированной молекулы. На малых расстояниях между УНТ наблюдается прямое туннелирование электронов через вакуум с барьером около 5 эВ, в то время как наличие полимерного слоя между нанотрубками приводит к снижению туннельного барьера до величины около 3 эВ.

Полученные в работе [248] результаты находятся в согласии с результатами проведённых авторами настоящего обзора атомистических расчётов контактного сопротивления между УНТ, пересекающимися под прямыми углами, которые показали, что при проникновении между наполнителями одного слоя полимера контактное сопротивление уменьшается почти до величины сопротивления между нанотрубками, находящимися на ван-дер-ваальсовом расстоянии (3,4 Å) друг от друга. Таким образом, зависимость контактного сопротивления от расстояния между наполнителями в полимерной матрице не является монотонно растущей и имеет промежуточный минимум при проникновении первого слоя молекул полимера, что происходит на расстоянии между УНТ, приблизительно равном 6 Å.

Для снижения контактного сопротивления и улучшения проводимости УНТ-наноккомпозитов в работе [249] было предложено использовать декорирование нанотрубок атомами переходных металлов. Атомистические расчёты проводимости контакта между двумя УНТ при помощи метода функций Грина показали, что в результате гибридизации d-орбиталей атома переходного металла с π -орбиталями атомов углерода в УНТ оказывается возможным существенно увеличить вероятность туннелирования электрона через контакт и достичь

проводимости $0,8G_0$. Наилучшие результаты для проводимости контакта были получены для атомов Ti, V и Cr. Для увеличения энергии адсорбции атомов металла с нанотрубками было предложено использовать легирование УНТ азотом, который прочно связывается с атомами переходных металлов. Результаты экспериментов [250] убедительно показали, что декорирование УНТ кластерами металлов приводит к увеличению электрической проводимости нанокомпозита до величин порядка 1 См см^{-1} .

Экспериментальные значения контактного сопротивления в УНТ-нанокомпозитах обычно определяются путём сравнения результатов расчёта проводимости композита методом Монте-Карло с экспериментальными данными. Так, измеренные в работе [251] значения проводимости композита на основе эпоксидной матрицы с присадкой одностенных и многостенных УНТ находились в диапазоне $10^{-8} - 10^{-9} \text{ См см}^{-1}$, откуда авторы оценили величину туннельного сопротивления контактов в диапазоне $10^{12} - 10^{13} \text{ Ом}$. Данное значение контактного сопротивления соответствует толщине слоя полимера около $1,0 - 1,1 \text{ нм}$. В работе [226] в результате сопоставления результатов 3D моделирования методом Монте-Карло с экспериментальными данными [252] была получена оценка значения контактного сопротивления порядка 10^{13} Ом . В работах [253, 254] на основе измерения продольной проводимости тонких плёнок нанокомпозитов с массивом вертикально ориентированных нанотрубок определён интервал значений туннельного сопротивления между ориентированными нанотрубками $10^7 - 10^{10} \text{ Ом}$, что соответствует толщине слоя полимера около $0,6 - 1,0 \text{ нм}$. Таким образом, сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными косвенно подтверждает наличие тонкого слоя полимера между наполнителями в точке контакта, что существенно увеличивает контактное сопротивление.

Следует отметить, что предположение о случайном распределении нанотрубок в полимерной матрице не всегда выполняется. Экспериментальные данные [255] показывают, что в вязкой матрице со временем происходит агрегация УНТ, что обычно сопровождается ростом электрической проводимости. Основные механизмы агрегации связаны либо с гидродинамическими явлениями и возникающими при этом сдвиговыми напряжениями, либо с электростатическими эффектами, обусловленными воздействием внешних электрических полей. Так, в работе [207] было показано, что под действием переменного электрического поля, приложенного во время полимеризации матрицы, происходит образование проводящих сеток из нанотрубок. Подобная само-

организация УНТ в полимерной матрице в агрегаты может отразиться на свойствах контактов между УНТ. В качестве примера на рис. 32 показаны некоторые структуры, которые, в частности, могут образовываться в полимерной матрице с присадкой УНТ [256]. Контакты в подобных структурах характеризуются большой длиной, поэтому они должны обладать высокой проводимостью.

Таким образом, анализ электрических свойств контактов между нанотрубками в полимерном нанокомпозите показывает, что проводимость нанокомпозита, как правило, лимитируется сопротивлением контактов. При этом величина контактного сопротивления существенно зависит от структуры трубок и геометрии контакта (расстояния, угла пересечения). Высокое значение контактного сопротивления в нанокомпозите может быть обусловлено как большой шириной зазора между УНТ из-за проникновения молекул полимера между УНТ и, соответственно, низкой вероятностью туннелирования, так и различием электронной структуры нанотрубок. В частности, несоответствие продольных волновых векторов электронов в нанотрубках приводит к низкой вероятности перехода между нанотрубками с разной хиральностью. При этом проводимость контакта оказывается существенно ниже, чем квантовый предел проводимости.

В то время как порог перколяции определяется в основном геометрическими параметрами нанотрубок (такими как аспектное отношение, кривизна) и структурными свойствами ансамбля нанотрубок (диспергирование, однородность распределения, ориентация и упорядочение УНТ), абсолютное значение проводимости нанокомпозитов после перколяции определяется главным образом свойствами контактов между УНТ, которые в свою очередь зависят от функционализации УНТ, свойств полимерной матрицы и условий получения нанокомпозита. В частности, сильное взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей (например, за счёт функционализации поверхности наполнителя) улучшает дисперсию наполнителя в матрице, но вместе с тем может привести к росту контактного сопротивления вследствие сильного уменьшения вероятности туннелирования.

Свойства контактов между нанотрубками можно изменять, контролируя энергию взаимодействия УНТ с полимерной матрицей. В работе [257] было показано, что использование отожжённых УНТ, на поверхности которых имеется уменьшенное количество полярных групп, позволяет уменьшить поверхностную энергию нанотрубок и энергию адгезии с полиоксиметиленовой матрицей, что должно приводить к меньшему покрытию нанотрубок молекулами полимера в соответствии с полученными высокими значениями электрической проводимости нанокомпозита.

Сильная зависимость проводимости нанокомпозитов на основе УНТ от структуры может быть использована для измерения механических напряжений при помощи этих материалов и создания датчиков на их основе [258]. При механической деформации нанокомпозита происходит изменение структуры ансамбля наполнителей, которое можно описать посредством поворота, смещения и растяжения наполнителя в рамках модели реориентации волокон [259, 260]. Такая модификация структуры приводит к изменению толщины слоя полимера в контакте между наполнителями, что отражается

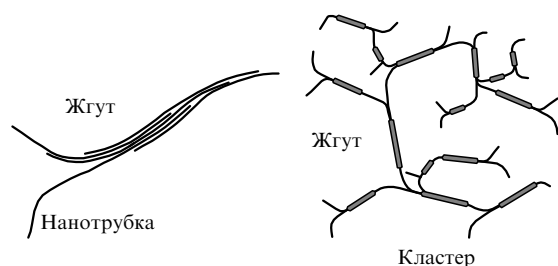


Рис. 32. Многомасштабные структуры агрегированных УНТ в полимерной матрице, предложенные в [256].

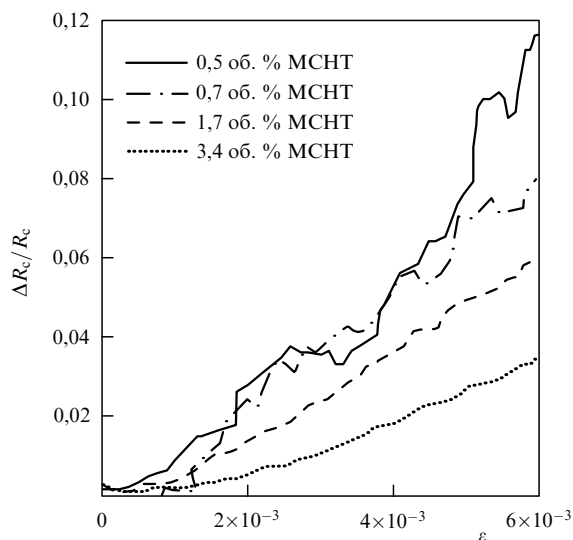


Рис. 33. Зависимости относительного сопротивления УНТ/поликарбонатного нанокompозита от малых механических напряжений, измеренные при различной концентрации присадки [258].

на изменении контактного сопротивления. При деформации полимерной матрицы вдоль наполнителя уменьшение толщины слоя полимера определяется коэффициентом Пуассона матрицы v_m . При этом чувствительность контактного сопротивления R_c к малым деформациям ε может быть получена из выражения для контактного сопротивления

$$\frac{\Delta R_c / R_c}{\varepsilon} \approx v_m \frac{d - D}{d_{\text{tun}}} \gg 1. \quad (27)$$

Результаты анализа находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными по зависимости проводимости нанокompозита от малых механических напряжений. Измеренные в работе [258] для композита МСНТ/поликарбонат зависимости $\Delta R_c / R_c$ от относительной деформации ε (рис. 33) показывают, что значение отношения $(\Delta R_c / R_c) / \varepsilon$ при низких концентрациях наполнителя может достигать 20.

4. Заключение

Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что добавление в полимерную матрицу присадки УНТ приводит к непропорциональному увеличению электропроводности полученного композитного материала. В результате добавления УНТ-присадки в количестве около 0,1 % проводимость композита может возрасти на 8–10 порядков величины, что переводит материал из класса диэлектриков в класс проводников. Такой переход имеет перколяционную природу, в соответствии с которой при превышении определённой концентрации (перколяционный порог) нанотрубки в полимерной матрице образуют при контакте проводящие пути, обеспечивающие перенос заряда. При этом экспериментальные данные, относящиеся к перколяционному порогу и максимальному значению проводимости композитов одного и того же состава, характеризуются весьма значительным разбросом, что связано с разбросом характеристик УНТ, их возможной агрега-

цией и ориентационным упорядочением, различной степенью однородности полимера и другими факторами, которые определяются условиями подготовки образцов.

В такой ситуации особую роль играют работы, направленные на моделирование электрических характеристик УНТ. Проведение модельных расчётов позволяет установить зависимость электрических характеристик композитов с перколяционной проводимостью от таких факторов, как длина и аспектное отношение УНТ, их проводимость, сопротивление контакта между соседними УНТ, возможность формирования тонкой полимерной плёнки, окружающей поверхность УНТ и препятствующей образованию электрического контакта, нарушение прямолинейной структуры УНТ, степень их агрегации и ориентационного упорядочения и др.

Основным методом, используемым при моделировании электрических характеристик композитов с присадкой УНТ, является метод Монте-Карло, позволяющий описывать и анализировать перколяционные цепи произвольной структуры из УНТ с произвольными физико-химическими характеристиками. Несмотря на значительное количество работ, посвящённых численному моделированию электрических характеристик композитов с присадкой УНТ с использованием метода Монте-Карло, многие вопросы, относящиеся к данной проблеме, остались до сих пор невыясненными. Так, авторы большинства работ обычно исходят из предположения, что все нанотрубки, входящие в композит, имеют одинаковые характеристики (длина, аспектное отношение, проводимость). Кроме того, предполагается, что величина электрического сопротивления при контакте между соседними УНТ фиксирована.

Указанные предположения продиктованы соображениями сокращения длительности расчёта и не соответствуют реальной физической ситуации. Можно выразить уверенность в том, что дальнейшее развитие вычислительной техники, и прежде всего использование суперкомпьютеров, позволит создавать модели, свободные от указанных выше и других упрощающих предположений. Такие модели послужат основой для широкой разработки и использования новых композитных материалов, сочетающих механические и оптические свойства полимерных материалов с электрическими свойствами УНТ.

Однако наряду с развитием методов моделирования композитов с присадкой УНТ необходимо совершенствование технологии приготовления таких композитов, с тем чтобы обеспечить создание композитов с полностью предсказуемыми характеристиками. Анализ ситуации на основе имеющихся экспериментальных данных и результатов модельных исследований показывает, что величина сопротивления контакта между нанотрубками критическим образом зависит от таких факторов, как наличие в области контакта молекул полимера, которые затрудняют туннелирование электронов через контакт, а также от соотношения между хиральностями нанотрубок, находящихся в контакте. Указанные факторы плохо поддаются контролю со стороны экспериментаторов, поэтому данные по проводимости композитов на основе УНТ характеризуются значительным разбросом, как это видно из табл. 1. Продемонстрированные недавно подходы, направленные на улучшение условий контакта между нанотрубками, включают в себя

функционализацию УНТ радикалами или атомами металлов, а также использование УНТ, легированных, например, азотом. Проблема сопряжения УНТ с различной хиральностью находит своё решение при использовании дефектных нанотрубок, при контакте которых частично преодолеваются трудности, связанные с несохранением электронного момента.

Практическая значимость проблемы создания и использования композитных материалов на основе полимеров с присадкой УНТ напрямую связана с вопросом стабильности таких композитов и стабильности их физико-химических характеристик. Стабильность подобных систем во многом определяется стабильностью полимерной матрицы, которая может испытывать термическую деградацию. Было показано [123, 261, 262], что добавление в полимерную матрицу УНТ, так же как и добавление наночастиц глины, приводит к повышению стабильности материала по отношению к термической деградации. При этом увеличивается температура максимальной скорости потери веса (на величину порядка 10 %) и существенно (более чем на 50 %) может снижаться абсолютная величина скорости потери веса материала. Это позволяет использовать такие материалы в качестве огнестойких и пожаробезопасных.

Необходимо понимать, что термическая стабильность полимерного материала связана с его реологическими свойствами, а добавление наночастиц позволяет существенно увеличить вязкость нанокомпозита. Реологические свойства нанокомпозитов также показывают пороговую зависимость от содержания нанотрубок, но порог перколяции при этом ниже, чем для электрической проводимости [112].

Следует отметить, что развитие исследований полимерных композитов с присадкой УНТ оказывает влияние на общую методологию подхода к теоретическому описанию подобных систем. В частности, при использовании в качестве присадки нанотрубок, которые характеризуются высоким аспектным отношением, на первый план выходит проблема анизотропии физико-химических и, в частности, электрических свойств таких материалов. Эта проблема вкратце уже обсуждалась в тексте обзора, однако, несмотря на её практическую важность, в большинстве теоретических работ ей уделяется недостаточное внимание. Причины возникновения анизотропии физико-химических характеристик композитного материала с присадкой УНТ могут быть связаны как с процедурой его получения, так и с воздействием внешнего электрического поля, которое вызывает преимущественную ориентацию нанотрубок в полимерной матрице и, соответственно, пространственную анизотропию свойств композита. Насколько нам известно, до сих пор не существует теории, описывающей процесс ориентационного упорядочения УНТ в жидкой полимерной матрице, подверженной воздействию электрического поля. Разработка и развитие подобной теории могли бы способствовать дальнейшему прогрессу в области композитных материалов с проводящими присадками.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Мегагранта № 14.Z50.31.0002, в рамках Государственной программы "Организация проведения научных исследований" (шифр проекта 1001140), а также грантов РФФИ № 14-29-04071 и 13-08-00404а.

Список литературы

1. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007); Eletsii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)
2. Ngabonziza Y, Li J, Barry C F *Acta Mech.* **220** 289 (2011)
3. Елецкий А В *УФН* **179** 225 (2009); Eletsii A V *Phys. Usp.* **52** 209 (2009)
4. Charlier J-C, Blase X, Roche S *Rev. Mod. Phys.* **79** 677 (2007)
5. Григорьев И С, Мейлихов Е З (Ред.) *Физические величины* (М.: Энергоатомиздат, 1991) с. 543; Grigoriev I S, Meilikhov E Z (Eds) *Handbook of Physical Quantities* (Boca Raton, NY: CRC Press, 1996)
6. Сарычев А К, Шалаев В М *Электродинамика метаматериалов* (М.: Научный мир, 2011); Sarychev A K, Shalae V M *Electrodynamics of Metamaterials* (Singapore: World Scientific, 2007)
7. Шкловский Б И, Эфрос А Л *УФН* **117** 401 (1975); Shklovskii B I, Efros A L *Sov. Phys. Usp.* **18** 845 (1975)
8. Stauffer D, Aharony A *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis, 1992)
9. Sahimi M *Applications of Percolation Theory* (London: Taylor and Francis, 1994)
10. Kirkpatrick S *Rev. Mod. Phys.* **45** 574 (1973)
11. Coleman J N et al. *Phys. Rev. B* **58** R7492 (1998)
12. Bauhofer W, Kovacs J *Compos. Sci. Technol.* **69** 1486 (2009)
13. Spitalsky Z et al. *Prog. Polymer Sci.* **35** 357 (2010)
14. Smith J G (Jr.) et al. *Polymer* **45** 825 (2004)
15. Chen Q, Bin Y, Matsuo M *Macromolecules* **39** 6528 (2006)
16. Bokobza L *Vib. Spectrosc.* **51** 52 (2009)
17. Landi B J et al. *Nano Lett.* **2** 1329 (2002)
18. Martin C A et al. *Compos. Sci. Technol.* **64** 1236 (2004)
19. Sandler J K W et al. *Polymer* **44** 5893 (2003)
20. Moisala A et al. *Compos. Sci. Technol.* **66** 1285 (2006)
21. Bryning M B et al. *Adv. Mater.* **17** 1186 (2005)
22. Kovacs J Z et al. *Compos. Sci. Technol.* **67** 922 (2007)
23. Sandler J et al. *Polymer* **40** 5967 (1999)
24. Gojny F H et al. *Polymer* **47** 2036 (2006)
25. Kim Y J et al. *Carbon* **43** 23 (2005)
26. Yu A P et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 133102 (2006)
27. Kim B, Lee J, Yu I J. *Appl. Phys.* **94** 6724 (2003)
28. Barrau S et al. *Macromol. Rapid. Commun.* **26** 390 (2005)
29. Sun L-H et al. *J. Nanomater.* **2011** 307589 (2011)
30. Brown J M et al. *Polymer* **46** 10854 (2005)
31. Li J et al. *Adv. Funct. Mater.* **17** 3207 (2007)
32. Hu N, Masuda Z, Fukunaga H, in *Proc. 16th Intern. Conf. on Composite Materials, Kyoto, Japan, 2007*
33. Du F M et al. *J. Polym. Sci. B* **44** 1513 (2006)
34. Bai J B, Allaoui A *Composites A* **34** 689 (2003)
35. Liu L J. *Appl. Phys.* **101** 94106 (2007)
36. Yuen S M et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **103** 1272 (2007)
37. Allaoui A et al. *Compos. Sci. Technol.* **62** 1993 (2002)
38. Cui S et al. *Carbon* **41** 797 (2003)
39. Barrau S et al. *Macromolecules* **36** 9678 (2003)
40. Song Y S, Youn J R *Carbon* **43** 1378 (2005)
41. Li N et al. *Nano Lett.* **6** 1141 (2006)
42. Thostenson E T, Chou T W *Carbon* **44** 3022 (2006)
43. Santos A S et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **108** 979 (2008)
44. Spitalsky Z et al. *Composites A* **40** 778 (2009)
45. Liu L et al. *Macromol. Rapid. Commun.* **30** 627 (2009)
46. Pecastaings G et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **4** 838 (2004)
47. Wichmann M H G et al. *Mech. Compos. Mater.* **42** 395 (2006)
48. Kodgire P V et al. *Chem. Phys. Lett.* **432** 480 (2006)
49. Krause B, Potschke P, Hauser L *Compos. Sci. Technol.* **69** 1505 (2009)
50. Kim H S et al. *Mater. Lett.* **61** 2251 (2007)
51. Wang T et al. *Adv. Mater.* **18** 2730 (2006)
52. Musumeci A W et al. *Polymer* **48** 1667 (2007)
53. Kuila B et al. *Macromolecules* **40** 278 (2007)
54. Singh I et al. *Carbon* **46** 1141 (2008)
55. Yoshino K et al. *Fullerene Sci. Technol.* **7** 695 (1999)
56. Kymakis E, Amaratunga G A J J. *Appl. Phys.* **99** 84302 (2006)
57. Tchmutin I A et al. *Carbon* **41** 1391 (2003)
58. Logakis E et al. *Polymer* **50** 5103 (2009)
59. Meincke O et al. *Polymer* **45** 739 (2004)

60. Han S J, Kim B, Suh K D *Macromol. Chem. Phys.* **208** 377 (2007)
61. Blanchet G B, Fincher C R, Gao F *Appl. Phys. Lett.* **82** 1290 (2003)
62. Konyushenko E N et al. *Polymer* **47** 5715 (2006)
63. Nogales A et al. *Macromolecules* **37** 7669 (2004)
64. Deng J et al. *Eur. Polym. J.* **38** 2497 (2002)
65. Huang J E et al. *Carbon* **41** 2731 (2003)
66. Sainz R et al. *Nanotechnology* **16** S150 (2005)
67. Ramasubramaniam R, Chen J, Liu H *Appl. Phys. Lett.* **83** 2928 (2003)
68. Takeda T et al. *Polymer* **52** 3852 (2011)
69. Pötschke P et al. *AIP Conf. Proc.* **786** 596 (2005)
70. Hornbostel B et al. *Phys. Status Solidi B* **243** 3445 (2006)
71. Pötschke P et al. *Polymer* **45** 8863 (2004)
72. Pötschke P, Dudkin S M, Alig I *Polymer* **44** 5023 (2003)
73. Chen L, Pang X J, Yu Z L *Mater. Sci. Eng. A* **457** 287 (2007)
74. Pötschke P, Fornes T D, Paul D R *Polymer* **43** 3247 (2002)
75. Pötschke P, Bhattacharyya A R, Janke A *Carbon* **42** 965 (2004)
76. Pötschke P, Bhattacharyya A R, Janke A *Eur. Polym. J.* **40** 137 (2004)
77. Pötschke P et al. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **13** 211 (2005)
78. Satapathy B K et al. *Compos. Sci. Technol.* **67** 867 (2007)
79. Kim K H, Jo W H *Carbon* **47** 1126 (2009)
80. Mitchell C A, Krishnamoorti R *Macromolecules* **40** 1538 (2007)
81. Saed K, Park S Y J. *Appl. Polym. Sci.* **104** 1957 (2007)
82. Worsley M A et al. *J. Mater. Chem.* **19** 3370 (2009)
83. Khosla A, Gray B L *Mater. Lett.* **63** 1203 (2009)
84. Mierczynska A, Mayne-L'Hermite M, Boiteux G J. *Appl. Polym. Sci.* **105** 158 (2007)
85. Lisunova M O et al. *Eur. Polym. J.* **43** 949 (2007)
86. Bin Y et al. *Macromolecules* **36** 6213 (2003)
87. Xi Y et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **105** 2868 (2007)
88. Isaji S, Bin Y, Matsuo M *Polymer* **50** 1046 (2009)
89. Gorrasi G et al. *J. Polym. Sci. B* **45** 597 (2007)
90. Zhang Q H et al. *Carbon* **44** 778 (2006)
91. Jeon K et al. *Polymer* **48** 4751 (2007)
92. McNally T et al. *Polymer* **46** 8222 (2005)
93. Zhao D *Pigment Resin Technol.* **35** 341 (2006)
94. Munoz E et al. *Adv. Mater.* **17** 1064 (2005)
95. Grimes C A et al. *Chem. Phys. Lett.* **319** 460 (2000)
96. Isayev A I, Kumar R, Lewis T M *Polymer* **50** 250 (2009)
97. Fukushima T et al. *Small* **2** 554 (2006)
98. McCullen S D et al. *Macromolecules* **40** 997 (2007)
99. Awasthi K et al. *Nanotechnology* **17** 5417 (2006)
100. Chatterjee T et al. *Adv. Funct. Mater.* **15** 1832 (2005)
101. Anand A K, Agarwal U S, Rani J J. *Appl. Polym. Sci.* **104** 3090 (2007)
102. Hu G J et al. *Polymer* **47** 480 (2006)
103. Hernandez J J et al. *Compos. Sci. Technol.* **69** 1867 (2009)
104. Ghose S et al. *Compos. Sci. Technol.* **66** 1995 (2006)
105. Lantice L J et al. *Carbon* **44** 3078 (2006)
106. Ounaies Z et al. *Compos. Sci. Technol.* **63** 1637 (2003)
107. Jiang X W, Bin Y Z, Matsuo M *Polymer* **46** 7418 (2005)
108. Srivastava R et al. *Macromol. Mater. Eng.* **294** 96 (2009)
109. Delozier D M et al. *Macromolecules* **39** 1731 (2006)
110. Yuen S M et al. *Compos. Sci. Technol.* **67** 2564 (2007)
111. Zhu B K et al. *Compos. Sci. Technol.* **66** 548 (2006)
112. Zhang D et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 12910 (2006)
113. Wu D et al. *Biomacromolecules* **10** 417 (2009)
114. Schmidt R H et al. *Langmuir* **23** 5707 (2007)
115. Chen H et al. *Nanotechnology* **18** 415606 (2007)
116. Skakalova V, Dettlaff-Weglikowska U, Roth S *Synth. Met.* **152** 349 (2005)
117. Kim H M et al. *Phys. Rev. B* **74** 054202 (2006)
118. Benoit J M et al. *Synth. Met.* **121** 1215 (2001)
119. Du F, Fischer J E, Winey K I *Phys. Rev. B* **72** 121404(R) (2005)
120. Du F et al. *Macromolecules* **37** 9048 (2004)
121. Dai J F et al. *Mater. Lett.* **61** 27 (2007)
122. Regev O et al. *Adv. Mater.* **16** 248 (2004)
123. Du F, Fischer J E, Winey K I *J. Polym. Sci. B* **41** 3333 (2003)
124. Dettlaff-Weglikowska U et al. *Phys. Status Solidi B* **243** 3440 (2006)
125. Stephan C et al. *J. Mater. Res.* **17** 396 (2002)
126. Kim H M et al. *Curr. Appl. Phys.* **4** 577 (2004)
127. Kim H M et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 589 (2004)
128. Chauvet O, Benoit J M, Corraze B *Carbon* **42** 949 (2004)
129. Sundaray B et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 143114 (2006)
130. Peng H, Sun X *Chem. Phys. Lett.* **471** 103 (2009)
131. Kilbride B E et al. *J. Appl. Phys.* **92** 4024 (2002)
132. Curran S A et al. *Adv. Mater.* **10** 1091 (1998)
133. Coleman J N et al. *Synth. Met.* **102** 1174 (1999)
134. Andrews R et al. *Macromol. Mater. Eng.* **287** 395 (2002)
135. Kharchenko S B et al. *Nature Mater.* **3** 564 (2004)
136. Tjong S C, Liang G D, Bao S P *Scripta Mater.* **57** 461 (2007)
137. Seo M K, Park S J *Chem. Phys. Lett.* **395** 44 (2004)
138. Gorrasi G et al. *Nanotechnology* **18** 275703 (2007)
139. Micusik M et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **113** 2536 (2009)
140. Yang J et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **109** 720 (2008)
141. Aarab H et al. *Synth. Met.* **155** 63 (2005)
142. Fan J et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **74** 2605 (1999)
143. Zhang X et al. *Chem. Phys. Chem.* **5** 998 (2004)
144. Yu Y et al. *J. Polym. Sci. A* **43** 6105 (2005)
145. Wu T M, Lin S H J. *Polym. Sci. B* **44** 1413 (2006)
146. Sluzarenko N et al. *Carbon* **44** 3207 (2006)
147. Chang T E et al. *Polymer* **47** 7740 (2006)
148. Grossiord N et al. *Chem. Mater.* **19** 3787 (2007)
149. Tchoul M N et al. *Chem. Mater.* **20** 3120 (2008)
150. Hermant M C et al. *Compos. Sci. Technol.* **69** 656 (2009)
151. Kim S T, Choi H J, Hong S M *Colloid Polym. Sci.* **285** 593 (2007)
152. Poa C H et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 3189 (2002)
153. Ha M L P et al. *Macromol. Chem. Phys.* **208** 446 (2007)
154. Dalmas F et al. *Compos. Sci. Technol.* **67** 829 (2007)
155. Antonucci V et al. *Macromol. Symp.* **247** 172 (2007)
156. Dufresne A et al. *J. Mater. Sci.* **37** 3915 (2002)
157. Li Y, Shimizu H *Macromolecules* **42** 2587 (2009)
158. Karim M R, Lee C J, Lee M S J. *Polym. Sci. A* **44** 5283 (2006)
159. Kim Y J et al. *IEEE Trans. Electromag. Compatibility* **47** 872 (2005)
160. Koerner H et al. *Polymer* **46** 4405 (2005)
161. Cho J W et al. *Macromol. Rapid. Commun.* **26** 412 (2005)
162. Yoo H J et al. *J. Macromol. Sci. B* **45** 441 (2006)
163. You K M et al. *J. Mater. Sci.* **46** 6850 (2011)
164. Wang G et al. *Nanotechnology* **17** 5829 (2006)
165. Shaffer M S P, Windle A H *Adv. Mater.* **11** 937 (1999)
166. Hernandez Y R et al. *Scripta Mater.* **58** 69 (2008)
167. Grunlan J C et al. *Adv. Mater.* **16** 150 (2004)
168. Choi C S, Park B J, Choi H J *Diamond Relat. Mater.* **16** 1170 (2007)
169. Mamunya Y et al. *Compos. Sci. Technol.* **68** 1981 (2008)
170. Seoul C, Kim Y T, Baek C K *J. Polym. Sci. B* **41** 1572 (2003)
171. Dang Z M et al. *Adv. Mater.* **19** 852 (2007)
172. Wang L, Dang Z M *Appl. Phys. Lett.* **87** 42903 (2005)
173. Dalmas F et al. *J. Polym. Sci. B* **43** 1186 (2005)
174. Pedroni L G et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **112** 3241 (2009)
175. Liu C H et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 4248 (2004)
176. Lahiff E et al. *Carbon* **44** 1525 (2006)
177. Vast L et al. *Compos. Sci. Technol.* **67** 880 (2007)
178. Gilmore K J, Moulton S E, Wallace G G *Carbon* **45** 402 (2007)
179. Bian C X et al. *Acta Chim. Sinica* **65** 525 (2007)
180. Battisti A, Skordos A A, Partridge I K *Compos. Sci. Tech.* **70** 633 (2010)
181. Kimura T et al. *Adv. Mater.* **14** 1380 (2002)
182. Gryshchuk O et al. *Composites A* **37** 1252 (2006)
183. Jiang M J, Dang Z M, Xu H P *Appl. Phys. Lett.* **90** 42914 (2007)
184. Kwon J Y, Kim H D J. *Appl. Polym. Sci.* **96** 595 (2005)
185. Logakis E et al. *J. Polym. Sci. B* **47** 764 (2009)
186. Mamunya Y P et al. *Polym. Eng. Sci.* **42** 90 (2002)
187. Ezquerro T A et al. *Adv. Mater.* **2** 597 (1990)
188. Balberg I et al. *Phys. Rev. B* **30** 3933 (1984)
189. Balberg I, Binenbaum N *Phys. Rev. A* **31** 1222(R) (1985)
190. Connor M T et al. *Phys. Rev. B* **57** 2286 (1998)
191. Barrau S et al. *Macromolecules* **36** 5187 (2003)
192. McLachlan D S et al. *J. Polym. Sci. B* **43** 3273 (2005)
193. Garboczi E J et al. *Phys. Rev. E* **52** 819 (1995)
194. Celzard A et al. *Phys. Rev. B* **53** 6209 (1996)
195. Елецкий А В *УФН* **180** 897 (2010); Eletsii A V *Phys. Usp.* **53** 863 (2010)
196. Бочаров Г С, Елецкий А В, Sommerer T J *ЖТФ* **81** (4) 111 (2011); Bocharov G S, Eletsii A V, Sommerer T J *Tech Phys.* **56** 540 (2011)

197. Schwarz M-K, Bauhofer W, Schulte K *Polymer* **43** 3079 (2002)
198. Kyritsis A, Pissis P, Grammatikakis J *J. Polym. Sci. B* **33** 1737 (1995)
199. Peoglos V et al. *J. Nanostruct. Polym. Nanocompos.* **3** 116 (2007)
200. Sheng P, Sichel E K, Gittleman J I *Phys. Rev. Lett.* **40** 1197 (1978)
201. Sichel E K, Gittleman J I, Sheng P, in *Carbon Black-Polymer Composites: the Physics of Electrically Conducting Composites* (Ed. E K Sichel) (New York: M. Dekker, 1982)
202. Mott N F, Davis E A *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2nd ed. (New York: Oxford Univ. Press, 1979)
203. Laredo E et al. *Macromolecules* **36** 9840 (2003)
204. Steeman P A M, Maurer F H J *Polymer* **33** 4236 (1992)
205. Thostenson E T, Ziaee S, Chou T W *Compos. Sci. Technol.* **69** 801 (2009)
206. Vera-Agullo J et al. *Compos. Sci. Technol.* **69** 1521 (2009)
207. Martin C A et al. *Polymer* **46** 877 (2005)
208. Liang G D, Bao S P, Tjong S C *Mater. Sci. Eng. B* **147** 55 (2007)
209. So H, Cho J W, Sahoo N G *Eur. Polym. J.* **43** 3750 (2007)
210. Haggemueller R et al. *Macromolecules* **40** 2417 (2007)
211. Munson-McGee S H *Phys. Rev. B* **43** 3331 (1991)
212. Grujicic M, Cao G, Roy W N *J. Mater. Sci.* **39** 4441 (2004)
213. Dalmas F et al. *Acta Mater.* **54** 2923 (2006)
214. Hu N et al. *Nanotechnology* **19** 215701 (2008)
215. Hu N et al. *Composites A* **39** 893 (2008)
216. Vilcakova J, Saha P, Quadrat Q *Eur. Polym. J.* **38** 2343 (2002)
217. Yang Y et al. *Adv. Mater.* **17** 1999 (2005)
218. Gao B et al. *Phys. Rev. B* **74** 085410 (2006)
219. Salvato M et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 246804 (2008)
220. Cardoso P et al. *Phys. Status Solidi A* **207** 407 (2010)
221. Li C Y, Thostenson E T, Chou T W *Appl. Phys. Lett.* **91** 223114 (2007)
222. Li C, Thostenson E T, Chou T W *Compos. Sci. Technol.* **68** 1445 (2008)
223. Lu W, Chou T-W, Thostenson E T *Appl. Phys. Lett.* **96** 223106 (2010)
224. Behnam A et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 093107 (2006)
225. Behnam A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** 348 (2007)
226. Foygel M et al. *Phys. Rev. B* **71** 104201 (2005)
227. Balberg I, Binenbaum N *Phys. Rev. B* **28** 3799 (1983)
228. Natsuki T, Endo M, Takahashi T *Physica A* **352** 498 (2005)
229. Behnam A, Guo J, Ural A *J. Appl. Phys.* **102** 044313 (2007)
230. Behnam A, Ural A *Phys. Rev. B* **75** 125432 (2007)
231. Kocabas C et al. *Nano Lett.* **7** 1195 (2007)
232. Hazama Y et al. *Phys. Rev. B* **82** 045204 (2010)
233. Derrida B, Vannimenus J *J. Phys. A Math. Gen.* **15** L557 (1982)
234. Bergman D J, Duering E, Murat M *J. Stat. Phys.* **58** 1 (1990)
235. Li J, Zhang S-L *Phys. Rev. E* **80** 040104(R) (2009)
236. Keblinski P, Cleri F *Phys. Rev. B* **69** 184201 (2004)
237. Narayanunni V, Gu H, Yu C *Acta Mater.* **59** 4548 (2011)
238. Simmons J D *J. Appl. Phys.* **34** 1793 (1963)
239. Yu Y, Song G, Sun L *J. Appl. Phys.* **108** 084319 (2010)
240. Bao W S et al. *Nanotechnology* **22** 485704 (2011)
241. Grimaldi C et al. *Appl. Phys. Lett.* **102** 223114 (2013)
242. Buia C, Buldum A, Lu J P *Phys. Rev. B* **67** 113409 (2003)
243. Tunney M A, Cooper N R *Phys. Rev. B* **74** 075406 (2006)
244. Uryu S, Ando T *Phys. Rev. B* **76** 155434 (2007)
245. Buldum A, Lu J P *Phys. Rev. B* **63** 161403(R) (2001)
246. Maarouf A A, Mele E J *Phys. Rev. B* **83** 045402 (2011)
247. Bell R A, Payne M C, Mostofi A A *Phys. Rev. B* **89** 245426 (2014)
248. Penazzi G et al. *J. Phys. Chem. C* **117** 8020 (2013)
249. Li E Y, Marzari N *ACS Nano* **5** 9726 (2011)
250. Ma P C, Tang B Z, Kim J-K *Carbon* **46** 1497 (2008)
251. DeVivo B et al., TNANO-00357-2012 (2012)
252. Park C et al. *Chem. Phys. Lett.* **364** 303 (2002)
253. Souier T, Stefancich M, Chiesa M *Nanotechnology* **23** 405704 (2012)
254. Souier T et al. *Carbon* **64** 150 (2013)
255. Alig I et al. *Polymer* **53** 4 (2012)
256. Faiella G et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** 153106 (2009)
257. Zeng Y et al. *Carbon* **48** 3551 (2010)
258. Kuronuma Y et al. *Compos. Sci. Technol.* **72** 1678 (2012)
259. Taya M, Kim W J, Ono K *Mech. Mater.* **28** 53 (1998)
260. Rahman R, Servati P *Nanotechnology* **23** 055703 (2012)
261. Kashiwagi T et al. *Macromol. Rapid Commun.* **23** 761 (2002)
262. Kashiwagi T et al. *Nature Mater.* **4** 928 (2005)

Electrical characteristics of carbon nanotube doped composites

A.V. Eletsii

National Research University "Moscow Power Engineering Institute",
ul. Krasnokazarmennaya 14, 111250 Moscow, Russian Federation
E-mail: eletsii@mail.ru

A.A. Knizhnik, B.V. Potapkin

National Research Center "Kurchatov Institute"; Kintech Lab Ltd.,
pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
E-mail: knizhnik@kintechlab.com

J.M. Kenny

Department of Civil and Environmental Engineering, University of Perugia,
Strada di Pentima 4, 05100 Terni (TR) Italy;
Institute of Polymer Science and Technology, ICTP-CSIC,
Calle Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain;
Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
V.O. Bol'shoi pr. 31, 199004 St. Petersburg, Russian Federation

This paper reviews research into the electrical characteristics that are imparted to composite materials by introducing carbon nanotubes (CNT) into their polymer matrices. Due to the large aspect ratio of CNTs, even a small amount of doping (at a level of 0.01–0.1%) is enough to increase the conductivity of the material by more than ten orders of magnitude, this changing it from an insulator to a conductor. At low doping, charge transfer is of percolation nature in the sense that nanotubes that are in contact with each other form conducting channels in the material. Importantly, the conductivity has a threshold nature, so that the conduction jump occurs at an arbitrarily small increase in doping above the critical value. This paper summarizes experimental data on the position of the percolation threshold and the maximum magnitude of the conductivity for composites obtained using various polymer types and various CNT geometries. Factors affecting the electrical characteristics of composites produced by various methods are analyzed. Methods for and basic results obtained from the simulation of the percolation conductivity of CNT doped composites are discussed. Particular attention is given to contact phenomena that occur at nanotube interfaces and which determine the conductivity of CNT doped composites.

Keywords: polymers, composites, carbon nanotubes, electrical properties

PACS numbers: 72.80.Tm, 73.61.Ph, 73.63.Fg

Bibliography — 262 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **185** (3) 225–270 (2015)

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201503a.0225

Received 10 October 2014, revised 8 November 2014

Physics – Uspekhi **58** (3) (2015)