

ВПЛИВ СОЛІ LiClO_4 НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ ТА КАРБОНАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков^{1,2}, Ю. В. Яковлев², В. В. Клепко²

¹ Миколаївський національний університет імені В. О. Сухомлинського,
вул. Нікольська, 24, Миколаїв, 54030, Україна

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
вул. Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

(Отримано 16 травня 2012 р.; в остаточному вигляді — 11 березня 2013 р.)

Використовуючи метод імпедансної спектроскопії, досліджено електричні та діелектричні властивості систем на основі поліпропіленгліколю та карбонанотрубок, які містять неорганічну сіль LiClO_4 і без солі. Визначено пороги перколяції для цих систем ППГ–КНТ, які становлять 0.45% та 0.40% відповідно. Установлено, що переноси зарядів добре описуються в межах моделі міжкластерної поляризації. Для системи ППГ– LiClO_4 –КНТ наявний так званий “bridge”-ефект, який приводить до зниження порога перколяції.

Ключові слова: поріг перколяції, наноккомпозит, електропровідність, поліпропіленгліколь, перхлорат літію.

PACS number(s): 73.61.Ph, 73.63.Fg

I. ВСТУП

Електропровідні полімерні композити викликають підвищену увагу науковців через різноманітність застосувань для виготовлення електростатичних матеріалів, фотоелектричних пристроїв та електропровідних покриттів [1]. Карбонанотрубки (КНТ) є найбільш перспективними наповнювачами для полімерних композитів завдяки своїм унікальним електричним [2], теплофізичним [3] та механічним властивостям [4].

Є багато публікацій, присвячених вивченню полімерних систем, наповнених КНТ. Наприклад, у праці [5] автори вводили до складу епоксидного полімеру багатопшарові КНТ методом ультразвукового змішування. При цьому поріг перколяції був зафіксований при вмісті нанотрубок 0.05%. У праці [6] системи на основі поліетилену високої густини та одностінних КНТ готували методом гарячого пресування та отримали значення порога перколяції, рівне 0.25%. Автори роботи [7] показали, що поріг перколяції для систем ПЕО–КНТ становить 0.45%.

Однак КНТ здатні до утворення агломератів завдяки дуже сильним вандерваальсівським силам притягання, що обмежує їх використання. Оскільки агломерати з КНТ здебільшого мають нерозгалужену структуру, то їх утворення приводить до великих порогів перколяції [8]. Щоб розв'язати цю проблему, поверхню КНТ хімічно модифікують для поліпшення диспергування в полімерній матриці, а також для зменшення сил притягання й запобігання агломерації [9]. Проте цей метод призводить до порушення ідеальності атомної структури нанотрубок, тому провідність КНТ значно знижується [10]. Одним із перспективних методів поліпшення властивостей систем, що містять КНТ, є введення до їхнього складу неорганічних наповнювачів, таких як оксиди металів та шаруваті силікати (органоглини). Ці наповнювачі запобі-

гають агломерації КНТ, що приводить до зниження порога перколяції. При введенні таких нанонаповнювачів вдається поліпшити не тільки електричні, але й механічні властивості композитів [11]. Проте для розшарування та рівномірного розподілу шаруватих силікатних нанонаповнювачів потрібно надати системі велику енергію, що може призвести до руйнування КНТ, а цим самим і до зниження провідності. Іншим підходом до зниження порога перколяції є модифікація полімерної матриці. Для реалізації цього підходу перспективним є введення неорганічних солей до складу поліетерних матриць, які при дисоціації утворюють поперечні зв'язки між катіонами й етерними киснями та підвищують провідність системи [12]. Полімерні наноккомпозитні системи, які містять LiClO_4 , є дуже перспективними й можуть бути використані для створення полімерних електролітів для хімічних джерел струму [13].

Однак переважна більшість подібних робіт спрямована на отримання матеріалів із покращеними функціональними властивостями, і майже відсутні праці, які розкривають фундаментальні закономірності впливу наповнювачів на перколяцію. Тому метою цієї роботи було дослідити вплив неорганічної солі на перколяційні властивості модельної системи на основі поліпропіленгліколю (ППГ) та КНТ.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліпропіленгліколю та провідних анізотричних нанонаповнювачів — карбонанотрубок.

Поліпропіленгліколь $M_w=400$, виробництва компанії “Aldrich”, був обраний полімерною матрицею.

Багатопшарові КНТ виробництва ВАТ “Спецмап” (Україна) виготовлені методом CVD при вмісті мінеральних домішок 0.1%. Питома поверхня — 190 м²/г,

зовнішній діаметр 40 нм, довжина (5 ÷ 10) мкм. Неорганічна сіль — перхлорат літію (LiClO₄) виробництва компанії “Aldrich”. Перед розчиненням сіль сушили у вакуумі протягом доби при температурі 80°C. Після висушування сіль розчиняли в полімері при кімнатній температурі. Вміст солі становив 2 мас. %.

Перед використанням ППГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2–6 годин за 80–100°C при залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування в нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Уміст наповнювача становив (0.1 ÷ 2) мас. % (далі %).

Для встановлення впливу наповнювача на процеси переносу зарядів досліджували електричні властивості, використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000. Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із одержаних залежностей Z''(Z') визначали опір зразків при постійному струмі (R_{dc}). Провідність при постійному струмі визначали згідно з методикою, описаною в [14]. Для кожного зразка частотну залежність провідності вимірювали тричі, а потім усереднювали отримані результати. Похибка вимірювання становила не більше 3%. Виміри проводили при температурі 293 К і частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0.11 мм.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Полімерні системи наповнені КНТ, що мають провідні властивості, завдяки гнучкості та нанорозмірам нанотрубок, характеризуються дуже низькою критичною перколяційною концентрацією (порогом перколяції). Перехід діелектрик–провідник частково описує перколяційна теорія, яку зазвичай використовують для встановлення відношення між мікроструктурою цих систем та їхніми фізичними властивостями [5–7,15,16].

Для повнішого й коректнішого опису перколяційного переходу у вуглецевмісних нанокомпозитних системах використовують рівняння Бруггемана–МакЛахлана [17–18]:

$$\frac{(1 - \varphi)(\sigma_l^{1/s} - \sigma_m^{1/s})}{(\sigma_l^{1/s} + A\sigma_m^{1/s})} + \frac{\varphi(\sigma_c^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{(\sigma_c^{1/t} + A\sigma_m^{1/t})} = 0, \quad (1)$$

де φ — уміст КНТ, σ_c — провідність наповнювача, σ_l — провідність полімерної матриці, σ_m — провідність нанокомпозита, t — показник степеня, критичний індекс провідності, який, в основному, залежить від топологічної розмірності системи й не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії; s — критичний індекс.

Слід відзначити, що в рівнянні (1) можуть входити як комплексні величини σ_c , σ_l та σ_m , так і їхні дійсні частини. Значення об'ємної частки лежить у межах від 0 до 1, при $\varphi = 0$ середовище є непервідним

($\sigma_m = \sigma_l$), а при $\varphi = 1$ — стає провідним ($\sigma_m = \sigma_c$). Критична об'ємна частка або поріг перколяції характеризує перехід від непервідного у провідний стан і визначає коефіцієнт $A = (1 - \varphi_c)/(\varphi_c)$. При $t = s = 1$ це рівняння є рівнянням Бруггемана для симетричного середовища. Рівняння (1) має 2 розв'язки:

$$|\sigma_l| \rightarrow 0 : \sigma_m = \sigma_c \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{1 - \varphi_c} \right)^t, \quad \varphi > \varphi_c, \quad (2)$$

$$|\sigma_c| \rightarrow \infty : \sigma_m = \sigma_l \left(\frac{\varphi_c}{\varphi_c - \varphi} \right)^s, \quad \varphi < \varphi_c, \quad (3)$$

Рівняння (2) та (3) є зведеними перколяційними рівняннями.

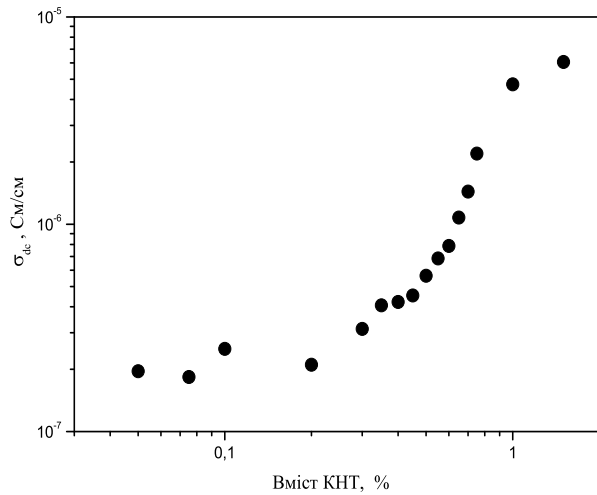


Рис. 1. Залежність провідності при постійному струмі системи ППГ–КНТ від вмісту нанотрубок.

На рис. 1 зображена залежність провідності при постійному струмі від умісту наповнювача для досліджуваних систем ППГ–КНТ. Стрибкоподібну зміну провідності, пов'язану з перколяцією, спостерігаємо в концентраційному діапазоні 0.4–0.6%. При вмісті 0.7% КНТ провідність системи майже на два порядки вища за провідність до порога перколяції.

Апроксимацію рівняння (2) для опису експериментальних даних (рис. 1) проводили в діапазоні концентрацій після порога перколяції (0.45% – 2%). Приймаючи, що $\sigma_c = 10^{-3}$ См/см, визначили значення порогу перколяції φ_c та критичного індексу t , який характеризує структурну організацію нанокомпозитів та структуру кластерів. Значення порога перколяції (φ_c) для системи ППГ–КНТ становить $0.45 \pm 0.01\%$, а $t = 1.32 \pm 0.07$, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [8,19]. Низьке значення порога перколяції для цієї системи пояснюємо великою анізотропією форми КНТ (відношення довжина/діаметр становить приблизно 100–200).

Значення критичного індексу t значно нижче за теоретичне значення $t \approx 2$. Згідно з [19] значення $t \approx 2$ передбачає статистичний розподіл провідних частинок у діелектричному середовищі. Такі низькі значення t дуже близькі до значень, отриманих для систем поліепоксид-КНТ ($t = 1.2$) [5] та полівініловий спирт-КНТ ($t = 1.36$) [20]. У нашому випадку низьке значення критичного індексу t не вказує на зменшення розмірності системи, а, очевидно, пояснюється процесами агрегації КНТ після приготування цих систем. На нашу думку, формування провідної сітки, завдяки сильному притяганню між індивідуальними КНТ, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірний розподіл частинок нанонаповнювача.

Згідно з теорією перколяції, використовуючи експериментальні дані для провідності до порога перколяції (концентраційний діапазон від 0.05% до 0.45%) та рівняння (3), можна визначити критичний індекс s . Провівши апроксимацію та прийнявши, що $\sigma_l = 10^{-7}$ См/см, отримали значення $s = 0.54 \pm 0.06$. Значення s дуже близьке до того, що одержали для систем полівініловий спирт-КНТ [8], і менше за отримане в роботах [21–22]. Цю відмінність пояснюємо різною структурою кластерів, які утворюють наповнювачі. В теорії перколяції, s пов'язане з розмірами провідних зон, що складаються з КНТ, які утворюють кластери. Згідно з [19,23], s характеризує середнє число КНТ у будь-якому кластері. Для утворення кластерів з однаковим ефективним об'ємом у системі потрібно взяти меншу кількість анізотричних КНТ з великим відношенням довжини до діаметра, ніж нанонаповнювача ізометричної форми. Саме тому значення s для системи ППГ-КНТ менше, ніж для систем, наповнених ізометричними наповнювачами.

Аналіз провідності при змінному струмі та діелектричної проникності використовуємо для отримання детальнішої інформації про мікроскопічну структуру досліджуваних систем через макроскопічні фізичні характеристики. Поблизу порога перколяції ($\varphi \approx \varphi_c$) частотну залежність провідності при змінному струмі, $\sigma_{AC}(\omega, \varphi_c)$, та діелектричної проникності, $\varepsilon(\omega, \varphi_c)$ можна описати, використовуючи такі степеневі закони [23]:

$$\sigma_{AC}(\omega, \varphi_c) \sim \omega^x, \quad (4)$$

$$\varepsilon(\omega, \varphi_c) \sim \omega^{-y}. \quad (5)$$

Критичні індекси x та y задовольняють співвідношення: $x + y = 1$. Частотну залежність провідності при змінному струмі та діелектричної проникності досліджуваних систем можна описати в межах однієї з двох існуючих моделей [24]: моделі міжкластерної поляризації [16,25] та моделі аномальної дифузії всередині кластерів [23]. Ці дві моделі пояснюються положеннями теорії перколяції.

В основі моделі міжкластерної поляризації лежить опис провідності нанонаповнених систем у межах еквівалентної схеми резистор-конденсатор. У цій моделі резистором виступають провідні кластери КНТ, а

конденсатором — проміжки між цими кластерами. Для КНТ під кластером розуміють сукупність найближчих сусідніх одинарних нанотрубок, які контактують між собою. КНТ, маючи специфічну анізотричну форму та велике значення відношення довжина/діаметр, здатні контактувати між собою та утворювати тривимірну неперервну перколяційну сітку. При концентраціях набагато більших за φ_c ($\varphi \gg \varphi_c$) загальна провідність системи переважно визначається внеском КНТ, завдяки утворенню великої кількості неперервних перколяційних каналів. У цьому випадку внесок ємності міжкластерних проміжків незначний. З іншого боку, при концентраціях КНТ поблизу порога перколяції утворюється незначна кількість неперервних кластерів, тому внесок міжкластерної ємності дуже великий.

Розглядаючи лише міжкластерні поляризаційні ефекти, виконуємо таке співвідношення:

$$x = \frac{t}{t+s}, \quad y = \frac{s}{t+s}. \quad (6)$$

Окрім міжкластерних поляризаційних ефектів, у системах із електропровідним наповнювачем існують ефекти, пов'язані з аномальною дифузією всередині фракталоподібних кластерів [23]. В основі моделі аномальної дифузії є припущення про те, що в масштабі величин, які лежать у межах між періодом кристалічної ґратки a та перколяційною кореляційною довжиною ξ , провідні кластери фракталоподібні. Для систем із високою провідністю, ($\varphi \gg \varphi_c$), електрони можуть вільно проходити через утворені нескінченні кластери, не витрачаючи енергії на подолання потенціального бар'єра в місцях контакту між нанотрубками. Однак, у системах, де вміст наповнювача близький до порога перколяції ($\varphi \rightarrow \varphi_c$), утворюється невелика кількість провідних шляхів із перколяційних кластерів, тому рух електронів в обмежених кластерах відіграє вирішальну роль. За деякою частоти ω електрони за півперіоду проходять відстань r_ω . Згідно з моделлю аномальної дифузії, якщо $r_\omega < \xi$, то очевидно, що провідність зростатиме зі збільшенням частоти. Зі зменшенням наповнювача в системі кількість провідних шляхів з перколяційних кластерів зменшується. За умови, що $\varphi < \varphi_c$, нескінченний кластер не утворюється, носії зарядів рухаються тільки в обмежених кластерах.

Згідно з моделлю аномальної дифузії виконується співвідношення [23]:

$$x = \frac{t}{\nu(2+\theta)}, \quad y = \frac{2\nu-\beta}{\nu(2+\theta)}, \quad (7)$$

де ν — критичний індекс радіуса кореляції, β — критичний індекс густини нескінченного кластера та θ — критичний індекс, який визначається як $\theta = (t-\beta)/\nu$. Індокси, що визначаються рівняннями (5) та (6) задовольняють головне скейлінгове співвідношення: $x + y = 1$.

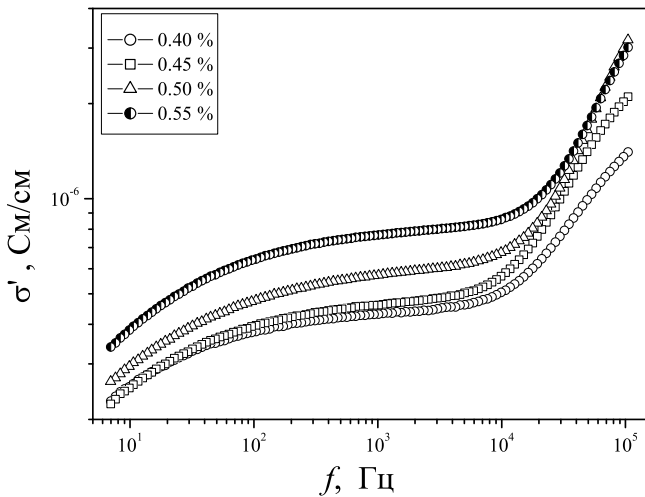


Рис. 2. Залежність провідності при змінному струмі від частоти для системи ППГ–КНТ в області перколяційного переходу.

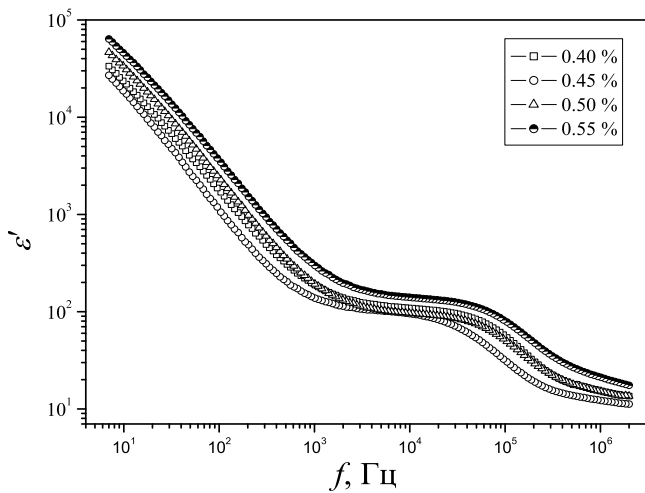


Рис. 3. Залежність діелектричної проникності від частоти для системи ППГ–КНТ в області перколяційного переходу.

Відповідно до методики, описаної в [8], використовуючи рівняння (3) та експериментально отримані дані для залежності провідності при змінному струмі від частоти (рис. 2), можна визначити критичний індекс x . Для систем ППГ–КНТ за перколяційної концентрації $x = 0.71 \pm 0.03$.

Використовуючи методику, описану в [8], та рівняння (4) для систем ППГ–КНТ за перколяційної концентрації (0.45%) із частотних залежностей діелектричної проникності (рис. 3), при високих частотах можна визначити критичний індекс y . Апроксимувавши експериментальні дані за методом найменших квадратів отримали значення $y = 0.18 \pm 0.02$.

Підставивши t та s , одержано з експерименталь-

них даних у рівняннях (5), отримаємо $x \approx 0.73$ та $y \approx 0.27$. З іншого боку, підставляючи відомі значення для ν , β та θ , які розраховані в роботах [23,26] (для тривимірної системи $d = 3$, $\theta \approx 1.5$, $\nu \approx 0.9$ та $2\nu - \beta \approx 1.7$) у рівняннях (6), матимемо значення $x \approx 0.45$ та $y \approx 0.55$. У результаті проведених досліджень, з експериментальних даних, використовуючи рівняння (3) та (4), ми отримали значення критичних індексів $x \approx 0.71 \pm 0.03$ та $y \approx 0.18 \pm 0.02$. Ці значення набагато ближчі до значень, розрахованих відповідно до моделі міжкластерної поляризації, ніж до значень, отриманих відповідно до моделі аномальної дифузії. Отже, модель міжкластерної поляризації краще підходить для опису перколяційної поведінки систем ППГ–КНТ. Відмінність між критичними індексами, одержаними з експериментальних даних, та розраховані відповідно моделі аномальної дифузії пояснюємо тим фактом, що ця модель не враховує тунельних переходів між розділеними між собою кластерами КНТ та інших транспортних ефектів, таких, як захоплення та перескок зарядів між кластерами [27, 28]. У цій статті критичні індекси отримані для випадкової перколяції. Можливо використання значень критичних індексів для інших задач перколяції дасть змогу поліпшити відповідність моделі аномальної дифузії.

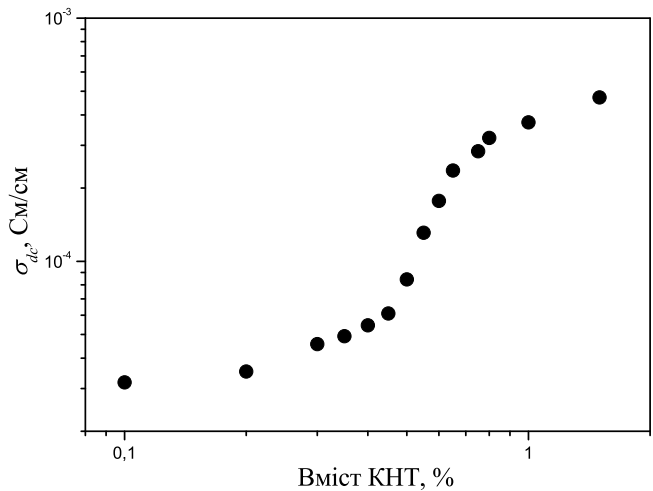


Рис. 4. Залежність провідності при постійному струмі системи ППГ–LiClO₄–КНТ від умісту нанотрубок.

Наступним етапом цієї роботи було дослідження системи ППГ–LiClO₄–КНТ та вивчення впливу солі на їхню перколяційну поведінку. На рис. 4. показана перколяційна крива для систем ППГ–LiClO₄–КНТ. Із нього видно, що в області 0.3–0.6%. КНТ спостерігаємо різкий стрибок провідності, що пов'язаний з утворенням нанотрубками перколяційного кластера. Характер залежності дуже подібний до залежності, що зображена на рис. 1 для систем ППГ–КНТ без солі. Єдиною суттєвою відмінністю є значна різниця в рівнях провідності (майже на 1.5 порядку), що пояс-

ною зростанням кількості носіїв зарядів у системах ППГ- LiClO_4 -КНТ за рахунок електролітичної дисоціації солі в полярному ППГ.

Використовуючи методики, описані вище, та формули (2) та (3), для системи ППГ- LiClO_4 -КНТ, аналогічно, як і для систем без солі, розрахувала критичні індекси та визначили поріг перколяції. Значення критичних індексів для систем з сіллю та без солі наведені в таблиці.

| Назва системи | $\varphi_c, \%$ | t | s |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ППГ-КНТ | 0.45 ± 0.01 | 1.32 ± 0.06 | 0.54 ± 0.04 |
| ППГ- LiClO_4 -КНТ | 0.40 ± 0.01 | 0.86 ± 0.04 | 0.39 ± 0.05 |

Таблиця. Значення критичних індексів, розраховані згідно з (2) та (3).

Із даних, наведених у таблиці, видно, що з введенням солі до складу системи ППГ-КНТ поріг перколяції знижується. Порівнюючи критичні індекси, бачимо, що для систем, які містять неорганічну сіль, значення індексів помітно нижчі, ніж для систем ППГ-КНТ. У теорії перколяції s пов'язане з розмірами провідних зон, що складаються з КНТ, які утворюють кластери, і, згідно з [19,23] s характеризує середнє число КНТ у будь-якому кластері. Тоді відмінність у значенні критичного індекса можна пояснити тим, що для утворення кластерів з однаковим ефективним об'ємом у системі ППГ- LiClO_4 -КНТ потрібно взяти меншу кількість анізотричних КНТ, ніж для системи ППГ-КНТ. А це можливо лише за умови кращого розподілення нанотрубок у полімерній матриці. Отже, введення неорганічної солі приводить до зниження вандерваальсівських сил притягання між КНТ та сприяє їхній кращій диспергації в полімерній матриці.

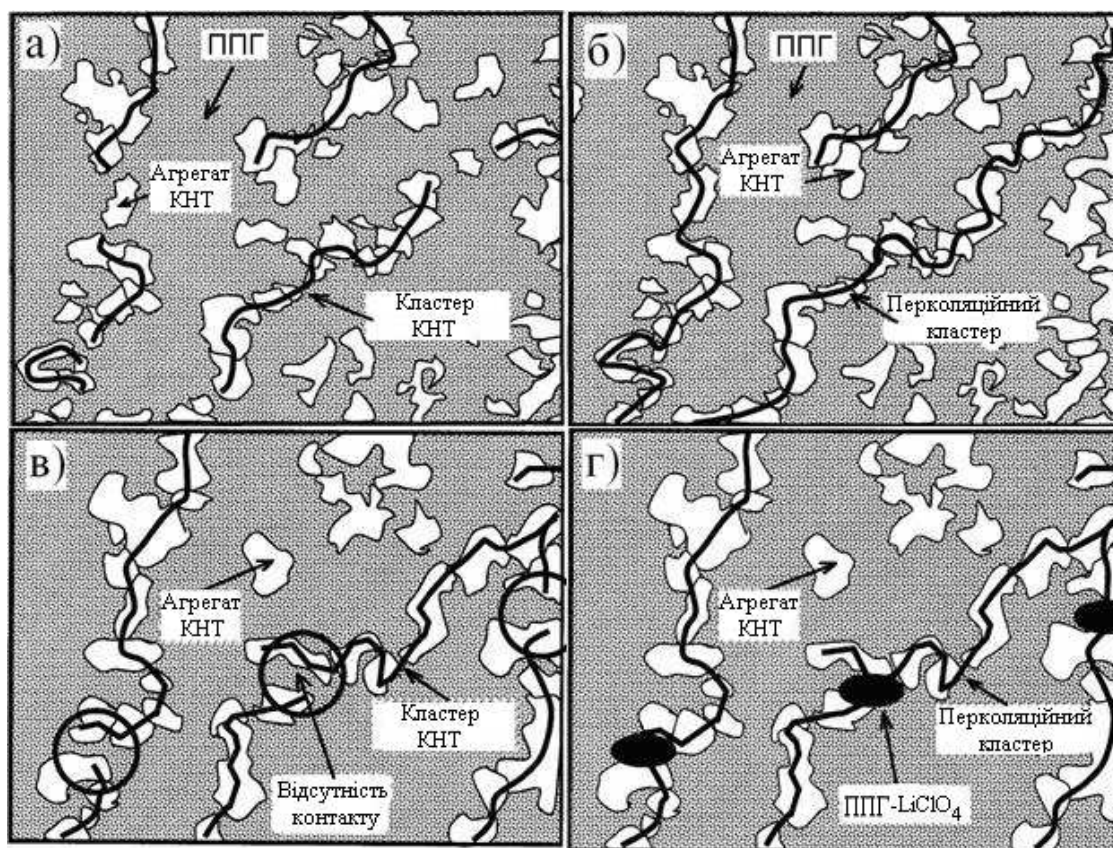


Рис. 5. Схематичне зображення процесу утворення "нескінченного" перколяційного кластера.

Для з'ясування механізмів переносу зарядів у системі ППГ- LiClO_4 -КНТ її перколяційну поведінку аналізували в межах двох вище описаних моделей: моделі міжкластерної поляризації [16, 25] та моделі аномальної дифузії [23]. Проведені розрахунки, аналогічні описаним вище для системи ППГ-КНТ, свідчать про те, що модель міжкластерної поляризації більше підходить до опису перколяційної поведінки системи ППГ- LiClO_4 -КНТ. Отже, порівнюючи систе-

ми на основі ППГ-КНТ, які містять сіль та без солі, можна зробити висновок, що введення солі не впливає на процеси переносу зарядів у системі і транспорт зарядів описується відповідно до моделі міжкластерної поляризації. Проаналізувавши досліджувані характеристики перколяції для систем на основі ППГ-КНТ, що містять сіль та без солі, можна запропонувати модельну схему впливу солі на перколяційну поведінку цих систем. Вона базується на схемі, запропонованій

для пояснення зростання провідності в системі ПЕО–сажа [29]. Схематично утворення “нескінченного” провідного перколяційного кластера показано на рис. 5.

Для системи ППГ–КНТ при вмісті нанотрубок, що менший за поріг перколяції ($\varphi \leq \varphi_c$), утворюються поодинокі агрегати та кластери КНТ, які не контактують між собою (рис. 5,а). Для утворення “нескінченного” перколяційного кластера для цієї системи потрібно збільшувати концентрацію нанотрубок. При умові ($\varphi = \varphi_c$) утворюється “неперервний” перколяційний кластер, який схематично зображений на рис. 5,б. Для системи ППГ–LiClO₄–КНТ при вмісті нанотрубок, що не набагато менший за поріг перколяції ($\varphi \leq \varphi_c$), також утворюються поодинокі агрегати та кластери КНТ, які не контактують між собою, проте відстань між ними дуже мала й майже достатня для перескоків або тунелювання електронів. Схематично відсутність контактів між кластерами позначена колами (рис. 5,в). Зі зростанням концентрації нанотрубок відстань між кластерами поступово зменшується за рахунок додавання КНТ. Проте при невеликій відстані між агрегатами роль провідного компонента починає відігравати полімерна матриця, яка за рахунок уведення солі має високу провідність (рис. 5,г). Отже, провідна матриця створює так звані “мости” між кластерами з нанотрубок. Тобто, в цьому випадку спостерігаємо так званий “bridge”-ефект,

який передбачає утворення “нескінченного” перколяційного кластера шляхом заповнення невеликих проміжків між кластерами третім компонентом [30].

IV. ВИСНОВКИ

У результаті проведеної роботи вивчено перколяційні властивості систем на основі ППГ–КНТ, які містять сіль та без солі, і проаналізовано їх із використанням перколяційної теорії та скейлінгового підходу. Як наслідок дослідження провідності визначено порогові перколяції для цих систем ППГ–КНТ, які становлять 0.45% та 0.40% відповідно. Відмінності у значеннях порогів перколяції пояснюємо різними механізмами утворення “нескінченного” перколяційного кластера. Так, для системи ППГ–LiClO₄–КНТ наявний, так званий “bridge”-ефект, який приводить до зниження порога перколяції. Використовуючи скейлінговий підхід, визначили критичні індекси, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок та значну агрегацію КНТ після приготування зразків. Установлено, що процеси переносу зарядів у досліджуваних системах добре описуються в межах моделі міжкластерної поляризації. Це свідчить про значний внесок проміжків між перколяційними кластерами у провідність системи.

-
- [1] A. Yu, H. Hu, *Compos. Sci. Technol.* **65**, 1190 (2006).
 [2] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, *Science* **293**, 76 (2001).
 [3] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, *Nano Lett.* **6**, 96 (2006).
 [4] J. N. Coleman, U. Khan, Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.* **18**, 689 (2006).
 [5] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer.* **44**, 5893 (2003).
 [6] A. Mierczynska, M. Mayne-L'Hermite, G. Boiteux, *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 158 (2007).
 [7] S. D. McCullen *et al.*, *Macromolecules* **40**, 997 (2007).
 [8] J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, M. Matsuo, *Carbon* **47**, 1311 (2009).
 [9] J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **12**, 1952 (2002).
 [10] H. Park, J. Zhao, J. P. Lu, *Nano Lett.* **6**, 916 (2006).
 [11] L. Liu, J. C. Grunlan, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2343 (2007).
 [12] J. Wei, B. Su, H. Xing, Z. Bao, Y. Yang, Q. Ren, *Colloids Surf. A* **396**, 213 (2012).
 [13] Е. А. Лисенков, В. В. Клепко, *Полімер. журн.* **4**, 307 (2011).
 [14] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, *J. Polymer Sci. B* **33**, 1737 (1995).
 [15] S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).
 [16] I. Webman, J. Jortner, M. H. Cohen, *Phys. Rev. B* **16**, 2593 (1977).
 [17] D. S. McLachlan, C. Chiteme, W. D. Heiss, J. Wu, *Physica B* **338**, 256 (2003).
 [18] D. S. McLachlan, C. Chiteme, W. D. Heiss, J. Wu, *Physica B* **338**, 261 (2003).
 [19] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory* (Taylor and Francis, London, 1994).
 [20] B. E. Kilbride *et al.*, *J. Appl. Phys.* **92**, 4024 (2002).
 [21] D. J. Bergman, Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1222 (1977).
 [22] D. M. Grannan, J. C. Garland, D. B. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 375 (1981).
 [23] Y. Gefen, A. Aharony, S. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 77 (1983).
 [24] Y. Song, T. W. Noh, S. I. Lee, J. B. Gaines, *Phys. Rev. B* **33**, 904 (1986).
 [25] D. Wilkinson, J. S. Langer, P. N. Sen, *Phys. Rev. B* **28**, 1081 (1983).
 [26] A. B. Harris, *Phys. Rev. B* **28**, 2614 (1983).
 [27] J. Wu, D. C. McLachlan, *Phys. Rev. B* **58**, 14880 (1998).
 [28] M. E. Achour, C. Brosseau, F. Carmona, *J. Appl. Phys.* **103**, 094103(1-10) (2008).
 [29] M. L. Homer *et al.*, *Sensors. Proc. IEEE* **2**, 877 (2003).
 [30] K.-S. Kim, S.-J. Park, *Carbon Lett.* **13**, 51 (2012).

THE INFLUENCE OF THE LiClO₄ SALT ON THE PERCOLATION BEHAVIOR OF THE SYSTEMS BASED ON THE POLYPROPYLENE GLYCOL AND CARBON NANOTUBES

E. A. Lysenkov^{1,2}, Yu. V. Yakovlev², V. V. Klepko²

¹*V. O. Sukhomlynsky Mykolayiv National University,
24, Nikolska St., Mykolayiv, UA-54030, Ukraine*

²*The Institute of Macromolecular chemistry of the NAS of Ukraine,
48, Kharkivske Chaussee, Kyiv, UA-02160, Ukraine*

The investigation of electric and dielectric properties of the systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes, which contain inorganic salt LiClO₄ and without salt, was conducted using the method of impedance spectroscopy. It was discovered that these systems show a fractal behavior. The percolation thresholds of the probed systems is determined, it is 0.45% and 0.40%, accordingly. It was set that the processes of charges transfer are described well within the framework of the model of intercluster polarization. For the system PPG–LiClO₄–CNT the so-called, “bridge” effect takes place which leads to the decrease of the percolating threshold.