

НАНОСЕНСОРИ (ФІЗИКА, МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ)

BIOSENSORS NANOSENSORS (PHYSICS, MATERIALS, TECHNOLOGY)

PACS 61.48.De, 78.70.Ck УДК 544.47:544.344
DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2019.2.171243>

ТЕРМОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІТЕРУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков¹, Є. В. Лобко², З. О. Гаголкіна², Р. В. Дінжос¹, В. В. Клепко²

¹Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського
вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна, +38 (0512) 37-88-12
e-mail: ealysenkov@ukr.net, dinzhosrv@gmail.com

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна, +38 (044) 559-37-11
e-mail: lobko_zhenia@i.ua, gagolkzoya@i.ua, klepko_vv@ukr.net

ТЕРМОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІТЕРУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков, Є. В. Лобко, З. О. Гаголкіна, Р. В. Дінжос, В. В. Клепко

Анотація. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії проведено дослідження особливостей електропровідності систем на основі сітчастих політеруретанів та вуглецевих нанотрубок в залежності від температури. Встановлено, що концентраційна залежність електропровідності проявляє перколяційну поведінку. Виявлено, що електропровідність досліджуваних систем у інтервалі температур від 300 К до 400 К зростає більш ніж у 40 разів.

Показано, що досліджувані системи є перспективними терморезистивними матеріалами для створення сенсорів температури.

Ключові слова: полімерні нанокомпозити, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, перколяційна поведінка, температура

THERMORESISTIVE BEHAVIOR OF THE SYSTEMS BASED ON CROSS-LINKED POLYETHERURETHANES AND CARBON NANOTUBES

E. A. Lysenkov, E. V. Lobko, Z. O. Gagolkina, R. V. Dinzhos, V. V. Klepko

Abstract. The research of features of electrical conductivity of the systems based on cross-linked polyetherurethanes and carbon nanotubes depending on temperature is done using the method of impedance spectroscopy. It is established that the concentration dependence of the electrical conductivity exhibits percolation behavior. It was revealed that the electrical conductivity of the probed systems in the temperature range from 300 K to 400 K increases more than 40 times. It is shown that the probed systems are perspective thermoresistive materials for creation of temperature sensors.

Keywords: polymeric nanocomposites, carbon nanotubes, electrical conductivity, percolation behavior, temperature

ТЕРМОРЕЗИСТИВНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Э. А. Лысенков, Е. В. Лобко, З. А. Гаголкина, Р. В. Динжос, В. В. Клепко

Аннотация. Используя метод импедансной спектроскопии проведены исследования особенностей электропроводности систем на основе сетчатого полиэфируретана и углеродных нанотрубок в зависимости от температуры. Установлено, что концентрационная зависимость электропроводности проявляет перколяционное поведение. Выявлено, что электропроводность исследуемых систем в интервале температур от 300 К до 400 К возрастает более чем в 40 раз. Показано, что исследуемые системы являются перспективными терморезистивными материалами для создания сенсоров температуры.

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, углеродные нанотрубки, электропроводность, перколяционное поведение, температура

1. ВСТУП

Створення полімерних композитів, які містять ВНТ, є одним з перспективних напрямів сучасної фізики та хімії полімерів завдяки можливості одержання на їхній основі поліфункціональних матеріалів для різних галузей науки та техніки [1]. Одними із перспективних матриць для створення такого роду композитів є сітчасті поліетеруретани (СПЕУ). Основними перевагами таких матриць є їх прийнятні експлуатаційні характеристики, варіювання хімічної будови СПЕУ у широкому діапазоні, а також можливість забезпечення рівномірного розподілу частинок наповнювача, порівняно з лінійними полімерами, завдяки їх сітчастій будові [2-3]. Введення ВНТ *in situ* на стадії формування СПЕУ дозволяє досягнути більш рівномірного їх розподілу у реакційній масі та в об'ємі полімерного композиту за рахунок формування полімерної сітки і зростання в'язкості системи. Введення ВНТ у поліуретанову матрицю приводить до значного покращення більшості властивостей такого матеріалу, наприклад електропровідності [4], механічної міцності та модуля пружності [5], теплопровідності [6] тощо.

Для електропровідних композиційних полімерних матеріалів, наповнених ВНТ характерна терморезистивність, яка полягає у зміні електричного опору цих матеріалів під впливом температури. Терморезистивність може бути обумовлена, як звичайною перебудовою контактів електропровідної сітки [7], так із зростанням рухливості носіїв заряду.

Найбільша чутливість електричного опору до температури спостерігається при вмісті нанонаповнювача поблизу порогу перколяції, при якому струмопровідні структури найбільш нестабільні. На терморезистивність впливають, як властивості нанонаповнювача (розміри і форма частинок, площа поверхні, пористість, структура, хімічні властивості поверхні), так і властивостей матриці (наприклад, модуль пружності) [8].

Завдяки значній залежності електропровідності від температури полімерні нанокомпозити, наповнені ВНТ є перспективними активними матеріалами для температурних сенсорів [9], які можуть характеризуватись низьким енергетичним споживанням, високою чутливістю та швидким відгуком [10-11]. Такі сенсори, можливо, використовувати у мікроелектромеханічних системах, медицині, сільському господарстві, харчовій, хімічній та аерокосмічній промисловості.

Дана робота присвячена вивченню терморезистивної поведінки нанокомпозитів на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок з метою застосування даних матеріалів як середовищ для сенсорів температури.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували системи на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок.

Реакційне формування сітчастих поліетеруретанів здійснювали через стадію форполімеру (макродіізоціанату – МДІ) взаємодією взятих у співвідношенні 1:2 поліпропіленглі-

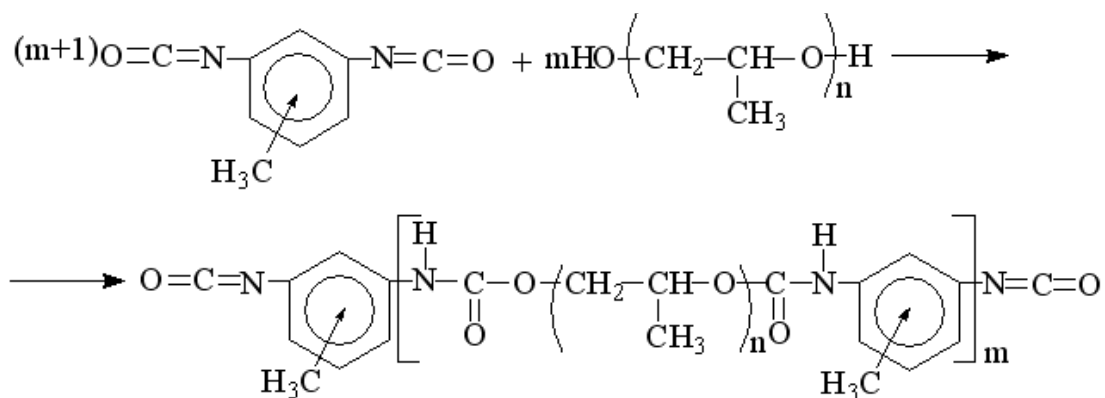


Рис. 1. Реакція синтезу форполімеру на основі ППГ-1000 та ТДІ.

колю (ППГ) ($M_w = 1000$) та толуїлендіізоціанату (ТДІ) (співвідношення 2,4-/2,6-ізомерів = 80/20). Для синтезу МДІ ППГ осушували вакуумуванням (тиск 300 Па) при 393 К протягом 3 год.

Синтез форполімеру (рис. 1) проводили при 393 °С протягом 1,5 год. до відсоткового вмісту ізоціанатних груп 5,9 %. Проходження реакції визначали за зменшенням кількості ізоціанатних груп за методикою [12].

Реакцію зшивання форполімеру (рис. 2) проводили триметилпропаном (ТМП), попередньо осушеним вакуумуванням при температурі 313-315 К. Розчинення ТМП в МДІ проводили на масляній бані при 346-348 К протягом 20 хв. при постійному перемішуванні в ат-

осі стиснення становить 10 См/см. Вміст ВНТ варіювали у межах ($0 \div 0,015$ об.ч.), що відповідає ($0 \div 3$) мас. %.

Введення ВНТ в реакційну масу проводили у вигляді дисперсії у дихлорометані (CH_2Cl_2) (використовувалась фракція з температурою кипіння 313 К). Диспергування ВНТ проводили в дві стадії за допомогою штокового диспергатора УЗН-22/44 при частоті диспергування 22 кГц. На першій стадії здійснювали диспергування ВНТ в CH_2Cl_2 (50 % від загальної маси зразка) протягом 2,5 хв. На другій стадії після введення дисперсії ВНТ у CH_2Cl_2 до охолодження до кімнатної температури реакційної маси продовжували диспергування ще протягом 2,5 хв.

Реакційне формування СПЕУ з введеними

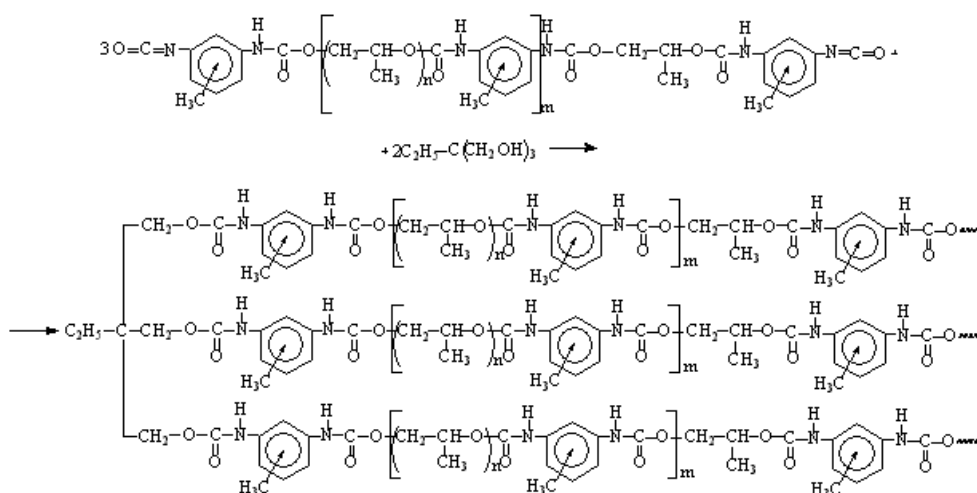


Рис. 2. Реакція стадії зшивання форполімеру ТМП з утворенням СПЕУ. Фрагмент вузла зшивання.

мосфері осушеного аргону. Співвідношення МДІ:ТМП = 3:2.

Перебіг реакції контролювали методом відбору проб з наступним титруванням за методикою [12] або за допомогою ІЧ-спектрометра з Фур'є перетворенням "Tensor-37" Bruker.

Багатошарові ВНТ виробництва «ТМ Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок 0,1%. Питома поверхня – 190 м²/г, зовнішній діаметр – 20 нм, довжина ($5 \div 10$) мкм [13]. Питома електропровідність σ спресованих ВНТ (за тиску 15 ТПа) вздовж

ВНТ проводили на чашках Петрі за температурі 318 К. Видалення залишків розчинника проводили вакуумуванням плівок до постійної маси.

Мікрознімки систем СПЕУ-ВНТ „на просвіт” були отримані з використанням оптичного мікроскопа ХУ-В2, обладнаного цифровим відеоокуляром ІСМ 532 і системою обробки зображення АМСАР/VIDСАР (Microsoft). На кінцевій стадії синтезу досліджувані зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 100 мкм для подальшого твердження.

Дослідження електропровідності полімерних нанокомпозитів на основі СПЕУ та ВНТ при різних температурах проводили, використовуючи експериментальну комірку яка нагрівалася за допомогою азоту. Температуру варіювали у межах 290 – 400 К. Електроди комірки виготовлені зі сталі. Електропровідність вимірювали 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 залежностей комплексного імпедансу визначали електропровідність при постійному струмі $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$, де: S – площа зразка; d – товщина зразка, використовуючи методику, описану в [14].

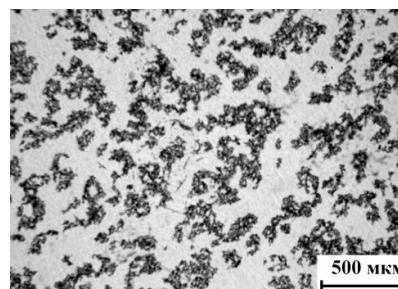
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Структура та властивості, зокрема і електропровідність, систем на основі СПЕУ та ВНТ детально проаналізовані у роботі [15]. Дана робота присвячена терморезистивним ефектам, які проявляються у системі СПУ-ВНТ під дією температури.

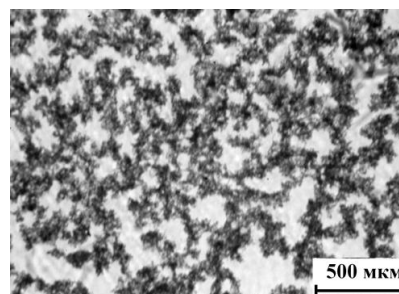
На рис. 3 приведені дані оптичної мікроскопії, яка дозволяє спостерігати структуроутворення ВНТ у мастиці СПЕУ на масштабному рівні більше 100 мкм. З рис. 3а видно, що при вмісті ВНТ 0,0015 об.ч. (область до порогу перколяції), нанотрубки утворюють поодинокі кластери, які не з'єднуються між собою. При цьому спостерігається тенденція до утворення великих агрегатів. При вмісті ВНТ 0,003 об.ч., який лежить в області перколяційного переходу, утворюється неперервний перколяційний кластер (рис. 3б). При подальшому збільшенні вмісту ВНТ, кластери із нанотрбок починають рости та ущільнюватися, утворюючи більш густу перколяційну сітку (рис. 3в).

На рис. 4 представлена залежність електропровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем СПЕУ–ВНТ. Концентраційна залежність електропровідності носить нелінійний характер. При зростанні вмісту наповнювача електропровідність сис-

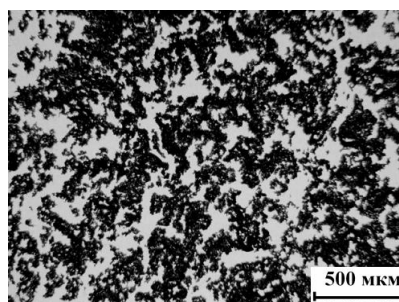
тем повільно зростає до концентрації наповнювача 0,003 об.ч. Сходинкоподібна зміна електропровідності, пов'язана з процесом перколяції, спостерігається у концентраційному діапазоні 0,003-0,004 об.ч. При вмісті 0,005 об.ч. ВНТ електропровідність системи більш ніж на три порядки вища за провідність до порогу перколяції.



а)



б)



в)

Рис. 3. Мікрофотографії системи на основі СПЕУ та ВНТ при $T = 293$ К. Вміст нанотрбок: а) 0,0015 об.ч.; б) 0,003 об.ч.; в) 0,005 об.ч.

Застосуємо скейлінговий підхід для аналізу перколяційної залежностей для систем на основі СПЕУ, наповненої ВНТ. Згідно з теорією перколяції, у наповненій системі після порогу перколяції, співвідношення між

електропровідністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [16-17]:

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

де σ – електропровідність системи, φ – масова частка провідного нанонаповнювача, φ_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (поріг перколяції), t – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії (для тривимірної системи теоретичне значення t лежить у межах від 1,6 до 2 [18]).

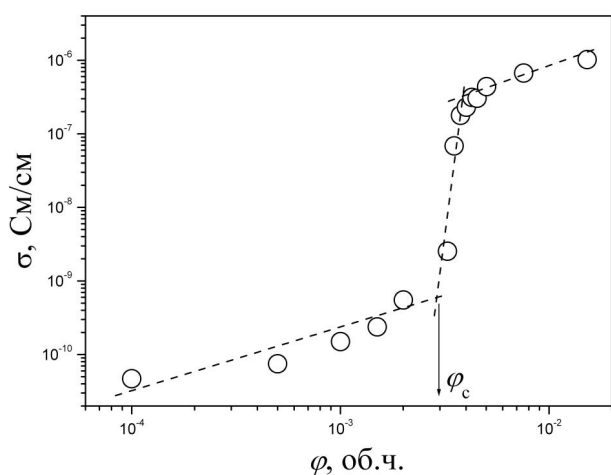


Рис. 4. Залежність електропровідності для системи СПЕУ-ВНТ від вмісту нанотрубок при $T = 293$ К.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (1) для опису експериментальних даних (рис. 5а), визначили значення порогу перколяції φ_c та критичного індексу t . Значення порогу перколяції для системи СПЕУ-ВНТ, становить 0,0032 об.ч., а $t = 1,51 \pm 0,08$, при цьому інтервал визначення критичного індексу становив 0,004 об.ч., або $1,25 \varphi_c$. Такі низькі значення φ_c дуже близькі до значень ($\varphi_c = 0,0024$ об.ч.), отриманих для системи ППГ-ВНТ [19], яка за хімічним складом дуже близька до досліджуваної системи на основі СПЕУ, до складу якого входить ППГ. Низьке значення порогу перколяції для даної системи пояснюється великою анізотрією форми

ВНТ (відношення довжина/діаметр становить приблизно 200-300) [20]. Величина критичного індексу t є низькою у порівнянні із теоретичним значенням $t \approx 2$ [21]. Таке значення є близьким до значень, отриманих для систем олігоетердіол-ВНТ у інтервалі концентрацій ВНТ $\frac{\varphi - \varphi_c}{\varphi_c} > 1$.

Після досягнення порогу перколяції, електропровідність системи зростає до значення $6 \cdot 10^{-6}$ См/см (0,005 об.ч. ВНТ) та майже не змінюється з подальшим збільшенням вмісту ВНТ. Проте електропровідність нанокомпозиту набагато нижча, ніж електропровідність чистих ВНТ ($\sigma_{\text{CNT}} = 10$ См/см). Така відмінність у електропровідностях пояснюється тим, що дисперговані у полімерну матрицю нанотрубки у своїй більшості не утворюють прямих контактів між собою, завдяки змочуванню між сусідніми ВНТ утворюється тонка полімерна плівка, що і призводить до зниження електропровідності.

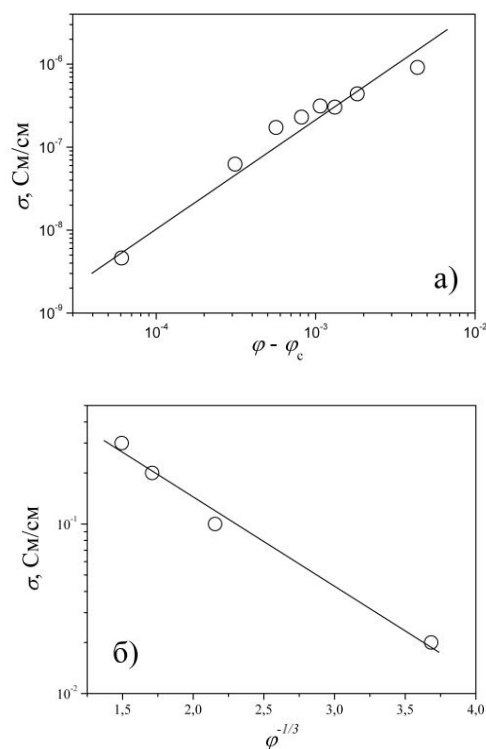


Рис. 5. Залежність електропровідності при постійному струмі (у логарифмічному масштабі) для системи СПЕУ-ВНТ у координатах: а) рівн. (1), б) рівн. (2). Прямі лінії – лінійна апроксимація відповідними рівняннями.

При рівномірному розподілі наповнювача у непровідній полімерній матриці, провідність за даної температури здійснюється переважно за механізмом тунелювання, а ширина потенціального бар'єру визначається як $\omega \propto p^{-1/3}$. У роботі [22] було запропоновано метод ідентифікації механізму тунелювання у наповнених системах. Згідно з цим підходом при тунелюванні електропровідність системи після порогу перколяції в залежності від вмісту наповнювача змінюється за наступним законом:

$$\log \sigma \propto \varphi^{-1/3} \quad (2)$$

На рис. 5б приведена залежність провідності досліджуваних систем від вмісту ВНТ у координатах рівняння (2). З рис. 5б видно, що експериментальні дані описуються у рамках залежності (2). Цей факт свідчить про те, що основним механізмом переносу заряду у даній системі є механізм тунелювання [23].

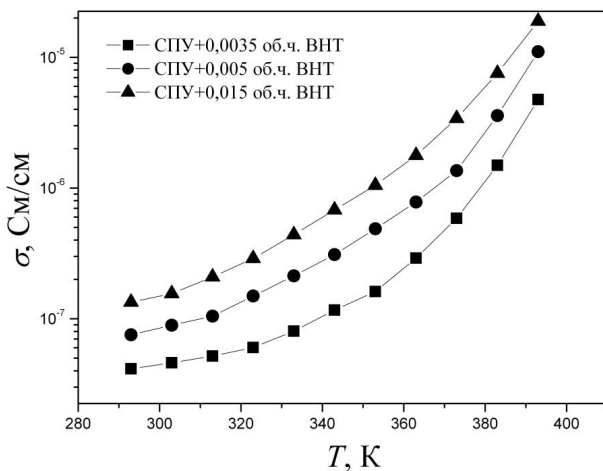


Рис. 6. Залежності електропровідності від температури для систем на основі СПЕУ з різним вмістом ВНТ.

На рис. 6 приведені залежності електропровідності від температури для систем на основі СПЕУ та ВНТ з різним вмістом наповнювача, який перевищує поріг перколяції. Для всіх досліджуваних систем спостерігається зростання електропровідності з ростом температури. Електропровідність у інтервалі температур від 300 К до 400 К зростає більш ніж у 40 разів. Така поведінка електропровід-

ності робить досліджувані системи СПЕУ–ВНТ перспективними для створення сенсорів температури, через те що вони володіють кращими характеристиками ніж сенсори на основі інших полімерних нанокомпозитів. Так, наприклад, для температурних сенсорів на основі силікону та ВНТ зростання електропровідності в області температур від 20 °С до 90 °С становило від 12 % до 29 % залежно від вмісту наповнювача [9].

Однією із основних характеристик чутливості температурних сенсорів є резистивно-температурний коефіцієнт S , який визначається як [24]:

$$S = \frac{\Delta R}{R_0 \Delta T}, \quad (3)$$

де R_0 – початкове значення опору, ΔR та ΔT – зміна опору та температури, відповідно.

Використовуючи рівн. (3) розраховували значення коефіцієнта S для досліджуваних систем СПЕУ–ВНТ. Так, в інтервалі температур від 300 К до 400 К для всіх досліджуваних зразків $S \approx -0,27 \div -0,55 \text{ \% K}^{-1}$. Значення коефіцієнта чутливості для СПЕУ–ВНТ є вищими за значення отримані для мікромостових сенсорів ($-0,1 \text{ \% K}^{-1}$) [10], гнучких температурних сенсорів на основі полімерного композиту, наповненого вуглецем ($-0,13 \text{ \% K}^{-1}$) [25] та сенсорів на основі покритих клеєм ВНТ, нанесених на паперову підкладку ($-0,24 \text{ \% K}^{-1}$) [24]. Отримані значення корелюють зі значеннями коефіцієнта чутливості для сенсорів на основі силікону та ВНТ, які лежать в межах $-0,52 \div -0,72 \text{ \% K}^{-1}$ [9].

Отже, системи на основі СПЕУ та ВНТ можуть застосовуватися як середовища для створення сенсорів температури.

Висновки

У результаті проведених досліджень було вивчено особливості електропровідності та вплив на неї температури для систем на основі сітчастих поліетеруретанів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що електропровідність СПЕУ стрибкоподібно зростає зі збільшенням вмісту наповнювача у системі, проявляючи перколяційну поведінку. Значення

порогу перколяції для системи СПЕУ-ВНТ, становить 0,0032 об.ч., а критичний індекс $t = 1,51$. Встановлено, що основним механізмом переносу заряду у даній системі є механізм тунелювання. Явище перколяції у цих системах підтверджується результатами оптичної мікроскопії. З мікрофотографій видно, що перколяційний кластер утворюється при вмісті наповнювача 0,003 об.ч. Електропровідність у інтервалі температур від 300 К до 400 К зростає більш ніж у 40 разів. У результаті аналізу залежностей електропровідності від температури розраховано резистивно-температурний коефіцієнт, який є однією із основних характеристик чутливості температурних сенсорів. Так, в інтервалі температур від 300 К до 400 К для всіх досліджуваних зразків системи СПЕУ-ВНТ цей коефіцієнт лежить у межах $-0,27 \div -0,55 \% \text{ K}^{-1}$. Отримані значення корелюють зі значеннями коефіцієнта чутливості для сенсорів на основі інших еластомерів та ВНТ, які широко застосовуються на практиці. Показано, що матеріали на основі СПЕУ та ВНТ є перспективними для їх використання як терморезистивні середовища для сенсорів температури або різного роду термодатчиків.

Список використаної літератури

- [1] H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R. A. Vaia. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites // *Polymer*, 46, pp. 4405-4420 (2005).
- [2] Z. Wirpsza. *Polyurethanes* / London: Eliss Horwood Limited, 517 p. (1997).
- [3] D. K. Chattopadhyay and D. C. Webster. Thermal Stability and flame Retardancy of Polyurethanes // *Progress in Polymer Science*, 34 (10), pp. 1068-1133 (2009).
- [4] L. Zunfeng, B. Gang, H. Yi., M. Yanfeng, D. Feng, L. Feifei, G. Tianying, C. Yongsheng. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites // *Carbon*, 45, pp. 821-827 (2007).
- [5] K. Sasikumar, N. R. Manoj, R. Ramesh, T. Mukundan. Carbon nanotube-polyurethane nanocomposites for structural vibration damping // *Int. J. Nanotechnol.*, 9 (10/11/12), pp. 1061 - 1071 (2012).
- [6] D. Cai, M. Song. Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite // *Carbon*, 46, pp. 2107-2112 (2008).
- [7] L. Flandin, J. Cavaille, Y. Brechet, R. Dendievel. Characterization of the damage in nanocomposite materials by a. c. electrical properties: experiment and simulation // *J. Mater. Sci.*, 34, pp. 1753-1759 (1999).
- [8] A. Fathi, K. Hatami, B. P. Grady. Effect of carbon black structure on low-strain conductivity of polypropylene and low-density polyethylene composites // *Polym. Engin. Sci.*, 52, pp. 549-556 (2012)
- [9] M. T. S. Chani, A. M. Asiri, Kh. S. Karimov, M. Bashir, S. B. Khan, MM. Rahman. Carbon Nanotubes-Silicon Nanocomposites Based Resistive Temperature Sensors // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, pp. 3784-3791 (2015).
- [10] C. K. M. Fung, V. T. S. Wong, R. H. M. Chan, W. J. Li. Dielectrophoretic batch fabrication of bundled carbon nanotube thermal sensors // *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 3, 395-403 (2004).
- [11] S. Sarma, J. H. Lee. Developing Efficient Thin Film Temperature Sensors Utilizing Layered Carbon Nanotube Films // *Sensors*, 18, pp. 3182-1–3182-10 (2018).
- [12] Izotsianaty. Metod opredeleniya massovoy doli izotsianatnykh grup. *Tekhnicheskiye usloviya / Dzerzhinskiy filial GIAP*, 9 s. (1989).
- [13] E. Lysenkov, I. Melnyk, L. Bulavin, V. Klepko, N. Lebovka. Structure of Polyglycols Doped by Nanoparticles with Anisotropic Shape. in *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Springer Proceedings in Physics, Eds. L. Bulavin and N. Lebovka, pp. 165-198, Switzerland: Springer International Publishing (2015).
- [14] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels // *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, 33, pp. 1737-1750 (1995).
- [15] E. A. Lysenkov, Z. O. Gagolkina, E. V.

- Lobko, Yu. V. Yakovlev, S. D. Negin, V. V. Klepko. Structure-property relationships in polymer nanocomposites based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes // *Functional materials*, 22 (3), pp. 342-349 (2015).
- [16] A. L. Efros, B. I. Shklovskii. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 76, pp. 475-485 (1989).
- [17] S. Kirkpatrick. Percolation and Conduction // *Rev. mod. Phys.*, 45, pp. 574-588 (1973).
- [18] C. D. Mitescu, M. J. Musolf. Critical exponent for 3-D percolation conductivity, revisited // *J. Physique – Lettres*, 44, 679-683 (1983).
- [19] E. A. Lysenkov, Y. V. Yakovlev, V. V. Klepko. Percolative properties of systems based on polypropylene glycol and carbon nanotubes // *Ukr. J. Phys.*, 58 (4), pp. 378-384. (2013).
- [20] J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, M. Matsuo. Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold // *Carbon*, 47 (5), pp. 1311-1320 (2009).
- [21] D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to percolation theory / Taylor and Francis, London, 318 p. (1994)
- [22] M. T. Connor, S. Roy, T. A. Ezquerra, F. J. Balta Calleja. Broadband AC Conductivity of Conductor-Polymer Composites // *Phys. Rev. B.*, 57 (4), 2286-2294 (1998).
- [23] E. A. Lysenkov, V. V. Klepko. Features of Charge Transfer in the Polyethylene Glycol / Carbon Nanotubes System // *J. of Nano- and Electron. Phys.*, 5 (3), pp. 03052-1–03052-6 (2013).
- [24] K. S. Karimov, M. T. S. Chani, F. A. Khalid. Carbon nanotubes film based temperature sensors // *Physica E*, 43, 1701-1703 (2011).
- [25] A. M. Zaitsev, A. M. Levine, S. H. Zaidi. Carbon nanowire-based temperature sensor // *Physica Status Solidi (A)*, 204, pp. 3574-3579 (2007).
- Стаття надійшла до редакції 05.03.2019 р.

PACS 61.48.De, 78.70.Ck UDC 544.47:544.344
DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2019.2.171243>

THERMORESISTIVE BEHAVIOR OF THE SYSTEMS BASED ON CROSS-LINKED POLYURETHANES AND CARBON NANOTUBES

E. A. Lysenkov¹, E. V. Lobko², Z. O. Gagolkina², R. V. Dinzhos¹, V. V. Klepko²

¹V.O. Sukhomlynskiy Mykolayiv National University
Nicol'ska str. 24, Mykolayiv, 54030, Ukraine, +38 (0512) 37-88-12

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
Kharkiv highway 48, Kyiv, 02160, Ukraine, +38 (044) 559-37-11

Summary

This work is devoted to the study of thermoresistive behavior of nanocomposites based on cross-linked polyetherurethanes (CPEU) and carbon nanotubes (CNT) with the purpose of application of these materials as mediums for sensors of temperature. Synthesis of samples for research was carried out, using the method of polymerization *in situ*. The method of impedance spectroscopy is used for

the research of the conductivity dependence of the systems based on CPEU and CNT from temperature. The dependence of the electrical conductivity of systems, based on CPEU on the content of CNT is obtained, and this dependence is modeled in the framework of the scaling approach of the percolation theory. The value of the percolation threshold for the CPEU-CNT system is 0.0032, and the critical index $t = 1.51$. It is established that the main mechanism of charge transfer in this system is the tunneling mechanism. The phenomenon of percolation in these systems is confirmed by the results of optical microscopy. From the microphotograms it can be seen that the percolation cluster is formed at the content of the filler 0,003. As a result of the studies, the influence of temperature on the electrical conductivity of systems based on mesh polyetherurethane and carbon nanotubes was studied. It was established that electrical conductivity in the temperature range from 300 K to 400 K increases by more than 40 times. As a result of the analysis of dependencies of electrical conductivity on temperature, a resistivity-temperature coefficient is calculated, which is one of the main characteristics of sensitivity of temperature sensors. Thus, in the range of temperatures from 300 K to 400 K for all investigated samples of the system СПУУ-ВНТ this coefficient lies within $-0.27 \div -0.55\% \text{ K}^{-1}$. The values obtained are correlated with sensitivity values for sensors based on other elastomers and CNT, which are widely used in practice. It is shown that materials based on CPEU and CNT are promising for their use as a thermosetting medium for temperature sensors or different types of thermal sensors.

Keywords: polymeric nanocomposites, carbon nanotubes, electrical conductivity, percolation behavior, temperature

PACS 61.48.De, 78.70.Ck УДК 544.47:544.344

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2019.2.171243>

ТЕРМОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков¹, Є. В. Лобко², З. О. Гаголкіна², Р. В. Дінжос¹, В. В. Кленко²

¹Миколаївський національний університет ім. В.О.Сухомлинського
вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна, +38 (0512) 37-88-12

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна, +38 (044) 559-37-11

Реферат

Дана робота присвячена вивченню терморезистивної поведінки нанокомпозитів на основі сітчастих поліетеруретанів (СПЕУ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) з метою застосування даних матеріалів як середовищ для сенсорів температури. Синтез зразків для дослідження проводили методом *in situ* полімеризації. Для дослідження залежності електропровідності систем на основі СПЕУ та ВНТ від температури використовували метод імпедансної спектроскопії. Отримано залежності електропровідності систем на основі СПЕУ від вмісту ВНТ, а також промодельовано дану залежність у рамках скейлінгового підходу теорії перколяції.

Значення порогу перколяції для системи СПЕУ-ВНТ, становить 0,0032 об.ч., а критичний індекс $t = 1,51$. Встановлено, що основним механізмом переносу заряду у даній системі є механізм тунелювання. Явище перколяції у цих системах підтверджується результатами оптичної мікроскопії. З мікрофотографій видно, що перколяційний кластер утворюється при вмісті наповнювача 0,003 об.ч. У результаті проведених досліджень було вивчено вплив температури на електропровідність систем на основі сітчастих поліетеруретанів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що електропровідність у інтервалі температур від 300 К до 400 К зростає більш ніж у 40 разів. У результаті аналізу залежностей електропровідності від температури розраховано резистивно-температурний коефіцієнт, який є однією із основних характеристик чутливості температурних сенсорів. Так, в інтервалі температур від 300 К до 400 К для всіх досліджуваних зразків системи СПЕУ-ВНТ цей коефіцієнт лежить у межах $-0,27 \div -0,55 \% K^{-1}$. Отримані значення корелюють зі значеннями коефіцієнта чутливості для сенсорів на основі інших еластомерів та ВНТ, які широко застосовуються на практиці. Показано, що матеріали на основі СПЕУ та ВНТ є перспективними для їх використання як термо-резистивні середовища для сенсорів температури або різного роду термодатчиків.

Ключові слова: полімерні нанокомпозити, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, перколяційна поведінка, температура