

УДК 536.6:537.9:579.69

[0000-0002-1369-4609] **Е. А. Лисенков**, *д-р фіз.-мат. наук, професор*,
e-mail: ealysenkov@ukr.net

Чорноморський національний університет імені Петра Могили,
вул. 68 десантників, 10, м. Миколаїв, 54003, Україна

[0000-0002-1457-2312] **О. В. Стрюцький**, *канд. хім. наук*
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160, Україна

**ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТІВ
НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА
В ОБЛАСТІ НИЗЬКИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ НАПОВНЮВАЧА**

Робота присвячена розробці нового матеріалу на основі поліетиленоксиду (ПЕО) та синтезованих і стабілізованих наночастинок срібла, а також дослідженню його електричних властивостей в області низьких концентрацій наповнювача. Розроблено новий підхід до синтезу наночастинок срібла. Використовуючи цей підхід, синтезовано стабілізовані наночастинок срібла. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії, досліджено електричні властивості полімерних нанокмпозитних матеріалів на основі ПЕО та синтезованих частинок срібла в області низьких концентрацій наповнювача. Зроблено припущення, що в системах на основі ПЕО існує два механізми переносу зарядів: перескок зарядів у кристалічній фазі ПЕО та перенос, який забезпечується сегментальною рухливістю поліетерних ланцюгів в аморфній фазі ПЕО. У результаті встановлено, що стабілізовані наночастинок срібла істотно впливають на електричні властивості нанокмпозитного матеріалу при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (1 %). Електропровідність досліджуваних матеріалів екстремально залежала від вмісту наповнювача. Така залежність пояснюється агрегаційними процесами наночастинок у полімерній матриці, що змінює частку міжфазного шару за рахунок додаткової аморфізації системи. Зроблено припущення, що при 1 % вмісті наночастинок срібла сумарна площа міжфазного шару є максимальною.

Ключові слова: електропровідність, міжфазний шар, агрегація, композит, нанонаповнювач, імпедансна спектроскопія.

Вступ. Полімерні композитні матеріали, наповнені частинками металів, дедалі активніше використовуються у світовій практиці. Практичне застосування таких матеріалів постійно зростає, що викликано тим, що вони поєднують оптимальні властивості полімерів та неорганічних частинок [1, 2]. Особливе місце серед металополімерних композитів займають матеріали із включенням наночастинок срібла (AgNPs). Показано, що властивості наносрібла відрізняються від властивостей макроматеріалу [3]. Для виготовлення матеріалів на основі полімеру та наночастинок срібла існують багато методів. Серед цих методів є плазмове нанесення, іонна імплантація, обробка розплавом, пошарового нанесення на волокно, лиття розчину та органо-неорганічне гібридне покриття тощо [4]. Ці методи мають як свої переваги, так і недоліки. Тому підбір методу виготовлення є складною задачею і потребує подальшого вивчення.

Особливу увагу також приділяють вибору полімерної матриці. Цей вибір безпосередньо залежить від бажаного комплексу фізико-механічних та функціональних властивостей матеріалу. Серед матриць для створення полімерних нанокмпозитів використовують як термопластичні, так і терморективні полімери. Поліетиленоксид (ПЕО) серед інших добре вивчених полімерів є матрицею, яка добре підходить для інкапсуляції металевих наночастинок [5], таких як срібло.

Відомо, що введення електропровідних наночастинок до складу полімерних нанокмпозитних матеріалів приводить до значного покращення цілого комплексу їх властивостей, зокрема електричних характеристик, при значно низькому вмісті наповнювача (~1-2 %) [6]. Однак для полімерних систем, які містять наночастинок срібла, більшість авторів фіксують зміни лише в області високих концентрацій [7-9]. Так, у роботі [7] було

отримано та досліджено новий тип електро- та теплопровідних композитів на основі поліетилену та наночастинок срібла. Композити з високим вмістом наповнювача мали високу електропровідність. Встановлено, що поріг електричної перколяції, тобто концентрація наповнювача, при якій відбувається найбільш різке зростання електропровідності, для таких систем становив 10 об. %. В той же час області низьких концентрацій наповнювача залишилися недослідженою. Автори роботи [8] досліджували електропровідність композитних плівок на основі полівінілового спирту та наночастинок срібла. При цьому вони спостерігали пропорційне збільшення електропровідності при збільшенні концентрації наповнювача. Найбільш різке зростання електропровідності спостерігалось в області 10-20 мас. %. Аналогічні ефекти проявляються і для системи на основі поліетеретеркетону та наночастинок срібла [9]. Введення металевих наночастинок у матрицю значно впливає на електропровідність у широкому інтервалі концентрацій. Автори приділили більшу увагу дослідженню області концентрацій вище порога перколяції, який становить 10,8 об. %. Проте в області низьких концентрацій наповнювача спостерігається нелінійна зміна електропровідності, природа якої не встановлена.

Мета та задачі дослідження. Поєднання матриці поліетиленоксиду та стабілізованих наночастинок срібла у невеликій кількості у новому матеріалі є перспективним і потребує подальшого вивчення. Тому метою роботи була розробка нового матеріалу на основі поліетиленоксиду та синтезованих і стабілізованих наночастинок срібла, а також дослідження його електричних властивостей. Досягнення мети дослідження передбачало виконання низки завдань:

1. Синтезувати стабілізовані наночастинок срібла.
2. Виготовити серію нанокompозитних матеріалів, які містять наночастинок срібла, методом ультразвукового диспергування.
3. Дослідити особливості впливу наночастинок срібла при низьких концентраціях на електричні характеристики отриманих матеріалів.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження було синтезовано стабілізовані наночастинок срібла та виготовлено серію полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду.

Вихідні матеріали.

Поліетиленоксид (ПЕГ 1000), $HO[-CH_2-CH_2-O-]_nH$ ($n \approx 22$) молекулярної маси $M_w = 1000$, виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. При $T = 298$ К ПЕГ-1000 є твердою речовиною з густиною $\rho = 1070$ кг/м³. Температура плавлення $T_{пл} \approx 34-35$ °С.

Циклічний ангідрид 2-сульфобензойної кислоти ("Aldrich" ≥ 95 %), N-метилімідазол ("Aldrich", 99 %), $AgNO_3$ (фарм.) і тринатрійцитрат ($C_6H_5O_7Na_3$, фарм.) використовували без додаткового очищення; гіперрозгалужений аліфатичний олігоестерполіол Boltorn®H30 ("Perstorp", Sweden) MM 3500 (еквівалентна MM олігомеру за гідроксильними групами, визначена методом ацилювання, становить 117 г/екв) очищали шляхом переосадження з ацетону в етер з наступним сушінням у вакуумі (1-3 мм. рт. ст.) при температурі 25-30 °С протягом 6 год; диметилформамід (ДМФА) переганяли при залишковому тиску 1-3 мм. рт. ст, а етанол та діетиловий етер використовували без перегонки.

Синтез аніонної протонної олігомерної іонної рідини гіперрозгалуженої будови ГР- $([SO_3][HMim^+])_{32}$ здійснювали в дві стадії відповідно до раніше розробленої нами методики [10]. На першій стадії проводили вичерпне ацилювання олігоестерполіолу (містить 32 кінцеві первинні гідроксильні групи) циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти в ДМФА при 80-90 °С з наступним частковим видаленням розчинника при зниженому тиску, висаджуванням продукту реакції в етер та сушінням у вакуумі. На другій стадії отриманий продукт реакції нейтралізували N-метилімідазолом в етанолі за кімнатної температури з наступним частковим випарюванням розчинника, висаджуванням отриманої сполуки в етер, очищенням переосадженням зі спирту в етер та сушінням у вакуумі.

Синтез та структура наночастинок.

Синтез наночастинок $Ag(0)$ здійснювали відновленням іонів $Ag(I)$ у складі $AgNO_3$ тринатрійцитратом в присутності розробленого нами іонвмісного олігомеру гіперрозгалуженої будови ГР- $([SO_3][HMim^+])_{32}$ як стабілізатора їх поверхні. До 0,941 г (0,002202 екв) ГР- $([SO_3][HMim^+])_{32}$ в 22 мл води добавляли 0,125 г (0,000734 екв) $AgNO_3$ в 8 мл води, перемішували суміш 10 хв за кімнатної температури, добавляли 0,731 г (0,002833 екв) $C_6H_5O_7Na_3$ в 30 мл води та перемішували ще

10 хв. Далі температуру розчину піднімали до 100 °С та кип'ятили зі зворотним холодильником 1 год. При цьому колір розчину змінювався від жовтого до коричневого. Розчин фільтрували, воду випарювали при 70-75 °С, отриманий у вигляді коричневого осаду продукт вакуумували при залишковому тиску 1-3 мм. рт. ст. і температурі 75-80 °С, промивали етанолом та сушили у вакуумі (1-3 мм. рт. ст.) при 75-80 °С. Вихід продукту – 0,868 г (85,2 %). Отриманий продукт являє собою коричневий порошок, розчинний у воді та нерозчинний в органічних розчинниках.

На рисунку 1 наведено мікрофотографію для синтезованих наночастинок срібла. На фотографії спостерігаються росподібна структура, що складається із нанорозмірних частинок. Видно, що частинки мають структуру типу ядро-оболонка, де наночастинка срібла є ядром, а органічний стабілізатор – оболонкою. Аналіз мікрофотографій показав, що середній розмір отриманих наночастинок становить 8-10 нм.

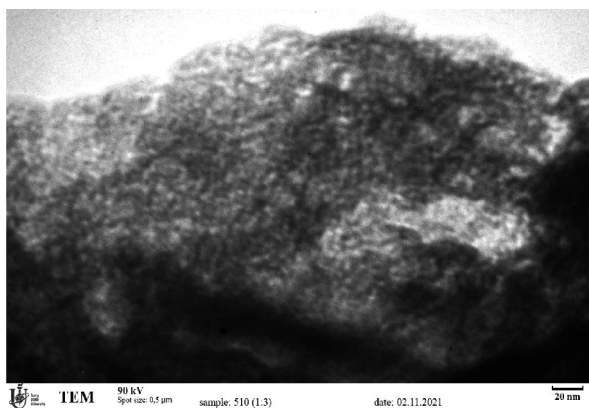


Рисунок 1. Фотографія наночастинок срібла у порошкоподібному стані

Приготування зразків для досліджень.

Нанокompозити були приготовлені методом ультразвукового змішування у розплаві полімеру при $T = 60$ °С за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД-А650. Час диспергування становив 5 хв, потужність – 150 Вт.

Методи досліджень.

Електричні властивості досліджували методом імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі вимірювача іммітансу Е7-20. При цьому вимірювали дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу у частотному інтервалі від 25 Гц до 1 МГц. Зразок поміщали між електродами із нержавіючої сталі, відстань між якими була однаковою і становила 100 мкм.

Моделювання спектрів імпедансу методом еквівалентних схем проводили за допомогою програмного забезпечення EIS Spectrum Analyser.

Результати досліджень і обговорення результатів. Імпедансна спектроскопія є одним із ефективних методів вивчення електрофізичних характеристик різних матеріалів, зокрема полімерних нанокompозитів. Залежності дійсної та уявної частин імпедансу від частоти полімерних нанокompозитних матеріалів визначаються переважним механізмом транспорту зарядів, який значною мірою залежить від їх складу, структури та морфології [11].

На рисунку 2 зображено залежності дійсної частини імпедансу від уявної для систем ПЕО-AgNPs. Залежності $Z''(Z')$ (діаграма Найквіста) у класичному варіанті являють собою півкола, що мають відхилення в низькочастотній області. Ці відхилення є наслідком поверхневих поляризаційних ефектів, які стають більш очевидними зі зростанням температури, а отже, з посиленням сегментальної рухливості в полімерній системі.

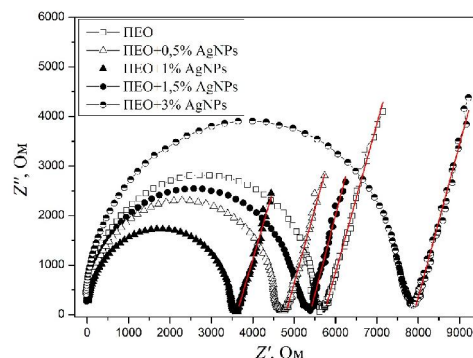


Рисунок 2. Діаграми Найквіста для нанокompозитів на основі ПЕО та AgNPs. Червоними суцільними лініями показані лінійні ділянки імпедансного спектра

На рисунку 2 для всіх досліджуваних зразків діаграми Найквіста являють собою одне півколо та лінійну ділянку з певним нахилом. Відповідно до підходу, що був запропонований у [12], за нахилом прямолінійної ділянки імпедансного спектра можна зробити висновок про процеси переносу зарядів у досліджуваній системі. При нахилі прямої, рівної 45°, у системі існує єдиний механізм переносу зарядів. Якщо ж нахил прямолінійної ділянки відмінний від 45°, то можна сказати про появу додаткового транспортного механізму, при-

чому, чим більше відхилення від 45° , тим внесок додаткового механізму є більшим.

Визначені значення нахилів лінійних ділянок імпедансних спектрів для досліджуваних систем, зображених на рисунку 2, відмінні від 45° і варіюються в області $70-73^\circ$. Оскільки кути нахилу відмінні від 45° , то можна припустити, що в системах на основі ПЕО існує два механізми переносу зарядів: перескок зарядів у кристалічній фазі ПЕО та перенос, який забезпечується сегментальною рухливістю поліетерних ланцюгів в аморфній фазі ПЕО. Для ненаповненого ПЕО та системи, яка містить 3 % AgNPs, кут нахилу лінійної ділянки спектра становить 73° , тоді як для системи, яка містить 1 % AgNPs, це значення дорівнює 70° . Це свідчить про те, що при вмісті 1 % наповнювача внесок механізму сегментальної передачі заряду є найбільшим, що є наслідком утворення додаткових аморфних областей навколо частинок срібла.

Для подальшого аналізу електричних властивостей досліджуваних систем проводили моделювання спектрів імпедансу методом еквівалентних схем. Цей метод та відповідне програмне забезпечення дозволяють поставити діаграму Найквіста у відповідність деякому набору найпростіших електричних елементів або їх комбінації – еквівалентній схемі. У більшості досліджень еквівалентна схема для моделювання імпедансу полімерної матриці являє собою паралельно з'єднані резистор та конденсатор. Оскільки матриця ПЕО є частково-кристалічною та складається із аморфних та кристалічних областей, то для опису її імпедансу необхідно додавати ще елементи, які б описували неоднорідності у шляхах переносу зарядів. З цією метою при моделюванні до складу еквівалентної схеми включають елемент постійної фази (constant phase element (CPE)), що є узагальненим і універсальним засобом для моделювання імпедансу широкого класу електрохімічних систем. Цей елемент може відображати як експоненціальний розподіл параметрів цієї електрохімічної реакції, пов'язаної з подоланням енергетичного бар'єру при переносі заряду і маси, так і імпедансну поведінку, викликану фрактальною структурою поверхні шляхів переносу зарядів. У цій моделі CPE використовується для компенсування неоднорідностей у системі. Імпеданс CPE визначається такою емпіричною формулою:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(i\omega)^\alpha}, \quad (1)$$

де C – електроємність;

α – експоненційний показник, який характеризує фазове відхилення.

Для моделювання спектра імпедансу ненаповненого ПЕО та нанокомпозитів на його основі використовували еквівалентну схему, зображену на рисунку 3.

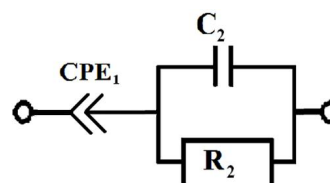


Рисунок 3. Еквівалентна схема для моделювання імпедансних спектрів нанокомпозитів на основі ПЕО та AgNPs

Згідно з наведеною еквівалентною схемою повний імпеданс системи запишеться як

$$Z = \frac{1}{(i\omega)^\alpha C_1} + \frac{1}{i\omega C_2 + \frac{1}{R_2}}, \quad (2)$$

де C_1 – «істинна» електроємність перехідного шару;

R_2 – повний об'ємний опір;

C_2 – електроємність матеріалу;

$\alpha = \varphi_{CPE} / 90^\circ$,

φ_{CPE} – зсув фаз, який не залежить від частоти, тому показник степеня CPE (α) також не залежить від частоти. Фаза φ_{CPE} майже завжди менша 90° , тому значення α менше за 1. За умови $\alpha = 1$ CPE перетворюється на конденсатор.

Отже, як видно з рисунка 4, моделювання імпедансу досліджуваних систем ПЕО-AgNPs, використовуючи еквівалентну схему (рисунки 3), приводить до повного збігу моделі з експериментальними даними. Це свідчить про достовірність запропонованої моделі. Підгонні параметри моделі, яка описується рівнянням (2), наведено в таблиці 1. З таблиці 1 видно, що зі зростанням вмісту AgNPs у системі всі параметри моделі змінюються екстремально, проходячи через екстремум при 1 % вмісту наповнювача. Це може свідчити про вирішальний вплив поверхні наночастинок на процеси переносу зарядів у досліджуваних системах.

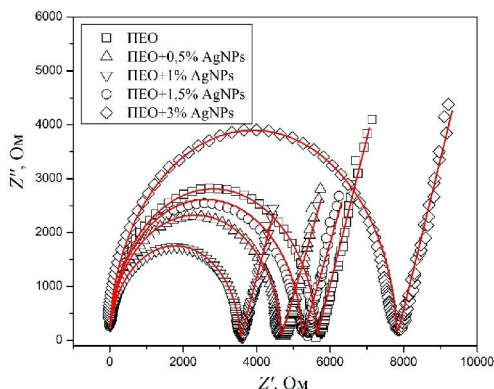


Рисунок 4. Діаграми Найквіста для систем на основі ПЕО з різним вмістом AgNPs. Пусті кола – експериментальні дані, суцільна лінія – модель

Більшість наночастинок при введенні у полімерну матрицю, в результаті дії на них потужних ван-дер-ваальсівських сил притягання, об'єднуються між собою (агрегують), утворюючи фрактальні структури. Переважно, при низьких концентраціях наповнювача, фрактальна поведінка наночастинок не впливає на електричні властивості системи. Проте, якщо взяти до уваги, що електропровідність у досліджуваних системах реалізується переважно в аморфних областях, які утворюються на межі між матрицею та наночастиною, то фрактальність поверхні агрегатів наночастинок відіграє ключову роль.

Таблиця 1. Підгоночні параметри моделі, описаної рівнянням (2)

Зразок	Міжфазний шар			Об'ємна фаза	
	C_1 , мкФ	α	D_1	R_2 , кОм	C_2 , нФ
ПЕО	9,7	0,775	2,290	5,6	18,3
ПЕО+0,5 % AgNPs	16,6	0,745	2,342	5,2	29,3
ПЕО+1 % AgNPs	17,2	0,744	2,345	3,5	32,0
ПЕО+1,5 % AgNPs	16,2	0,764	2,308	4,6	19,9
ПЕО+3 % AgNPs	8,8	0,781	2,280	7,7	19,0

Оскільки СРЕ зазвичай використовують для компенсування неоднорідностей на межах розподілу фаз, в деяких моделях пропонується описувати поведінку імпедансу у рамках фрактального підходу [13]. Одна з таких теорій, теорія електроду з фрактальною поверхнею, встановлює взаємозв'язок між α та ефективною фрактальною розмірністю D [13]:

$$\alpha = 1 / (D - 1) . \quad (3)$$

Відповідно до фрактального підходу для неоднорідної фрактальної поверхні фрактальна розмірність (D) лежить в межах від 2 до 3. Значення фрактальної розмірності для досліджуваних систем наведено в таблиці 1 та на рисунку 5.

З таблиці 1 та рисунка 5 видно, що D міжфазного шару варіюється у межах від 2,74 до 2,81. Це свідчить про те, що поверхня міжфазних шарів проявляє фрактальну поведінку.

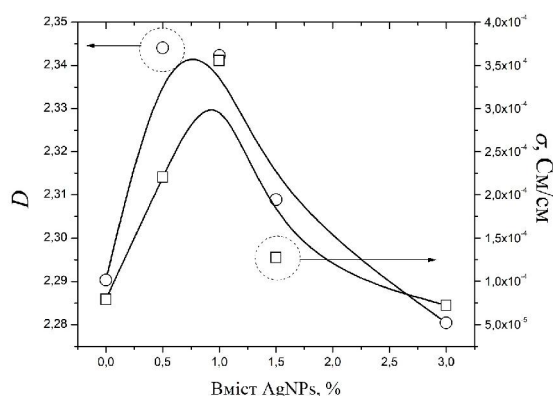


Рисунок 5. Залежності фрактальної розмірності та питомої електропровідності при постійному струмі від вмісту наповнювача для систем на основі ПЕО

За частот, нижчих за частоту, що відповідає мінімуму Z'' , поверхневі процеси домінують над об'ємними, а значення Z' цих мінімумів відповідають об'ємному опору матеріалу R_{dc} . Із імпедансних спектрів було визначено провідність при постійному струмі

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}, \text{ де: } S - \text{ площа зразка; } d - \text{ товщина}$$

зразка. Залежність електропровідності при постійному струмі від вмісту наповнювача для систем ПЕО-AgNPs наведено на рисунку 5.

Із графіка видно, що електропровідність, як і більшість параметрів, встановлених за допомогою інших підходів, проявляє екстремальну поведінку. Вона спочатку зростає, досягаючи максимуму при 1 % вмісті AgNPs, а потім спадає. Таку поведінку вивчених характеристик можна пояснити зміною характеру розподілу частинок наповнювача у полімерній матриці. Схематично характер розподілу частинок наповнювача у матриці зображено на рисунку 6.

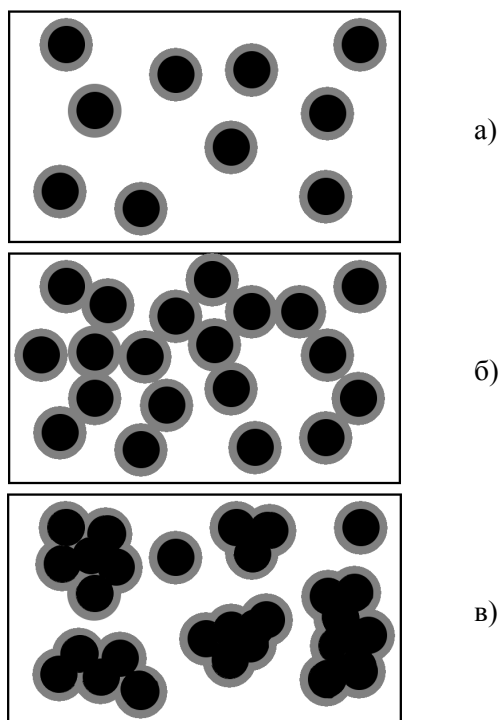


Рисунок 6. Схематичне зображення розподілу AgNPs у матриці ПЕО. Чорним кольором показано ядро зі срібла, а сірим – оболонку міжфазного шару

Відомо, що навколо неорганічної наночастинки у нанокompозитній системі утворюється міжфазний шар [14]. Цей шар складається із іммобілізованих макромолекул полімеру, які не здатні утворювати компактну упаковку, тобто цей шар є повністю аморфним. Зі зростанням частки такого шару система більше аморфізується. При невеликому вмісті наповнювача (менше 1 %) завдяки потужній ультразвуковій обробці частинки AgNPs рівномірно розподіляються у матриці (рисунок 6, а). При цьому частка міжфазного шару зростає і досягає максимуму при вмісті наповнювача, рівному 1 %. При такому наповненні частинки ще не агрегують, а сумарна поверхня взаємодії між матрицею та наповнювачем є максимальною (рисунок 6, б). Після зростання вмісту наповнювача (більше 1 %) частинки AgNPs починають інтенсивно агрегувати (рисунок 6, в), що приводить до зменшення площі взаємодії матриця-наповнювач [15]. У результаті частка міжфазного шару знижується, що приводить до зниження фрактальної розмірності й електропровідності, яка реалізується переважно завдяки переносу зарядів через аморфну область полімеру. Також на поверхні AgNPs знаходяться

макромолекули іонної рідини, які також роблять свій внесок у загальну електропровідність системи.

Висновки. У роботі було запропоновано новий підхід до синтезу стабілізованих наночастинок срібла та досліджено електричні властивості полімерних нанокompозитних матеріалів на основі поліетиленоксиду. Отримані наночастинки являють собою об'єкти типу «ядро-оболонка», всередині частинки знаходиться ядро із срібла, вкрите оболонкою із гіперрозгалуженої іонної рідини.

Встановлено, що стабілізовані наночастинки срібла суттєво впливають на електричні властивості полімерної матриці при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (~ 1 %). При цьому електропровідність проявляє екстремальну поведінку зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Визначено, що найбільший вплив на електричні властивості досліджуваних систем спостерігається при концентрації наночастинок срібла, рівній 1 %. Зроблено припущення, що у системах на основі ПЕО існує два механізми переносу зарядів: перескок зарядів у кристалічній фазі ПЕО та перенос, який забезпечується сегментальною рухливістю поліетерних ланцюгів в аморфній фазі ПЕО. Встановлено, що вирішальний вплив на електричні властивості нанокompозитних систем на основі ПЕО при низьких концентраціях наночастинок срібла мають процеси агрегації наповнювача і частка міжфазного шару. Виявлено, що при вмісті наповнювача, рівному 1 %, частка міжфазного шару у системі є максимальною. Перспективою подальших досліджень є встановлення впливу високих концентрацій наночастинок срібла на електричні властивості та перколяційну поведінку систем на основі поліетиленоксиду. Також цікавим, з практичної точки зору, стане введення наночастинок срібла в еластомерні полімерні матриці, наприклад поліетеруретани, для створення на їх основі багатофункціональних покриттів із поліпшеними властивостями.

Робота виконувалася у рамках науково-дослідної теми «Розробка інноваційних технологій створення новітніх срібловмісних антимікробних нанокompозитних полімерних матеріалів із заданими багатофункціональними характеристиками спеціального призначення», що фінансується з державного бюджету України. Номер державної реєстрації 0122U002326.

Список використаних джерел / References

- [1] J. Wan, B. Fan, and S. H. Thang, "Sonochemical preparation of polymer-metal nanocomposites with catalytic and plasmonic properties", *Nanoscale Adv.*, vol. 3, pp. 3306-3315, 2021.
- [2] D. Giliopoulos, A. Zamboulis, D. Giannakoudakis, D. Bikiaris, and K. Triantafyllidis, "Polymer/metal organic framework (MOF) nanocomposites for biomedical applications", *Molecules*, vol. 25, no. 1, p. 185, 2020.
- [3] D. Olmos, and J. González-Benito, "Polymeric materials with antibacterial activity: A review". *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 4, p. 613, 2021.
- [4] M. Jokar, K. Loeschner, and A. M. Nafchi, "Modeling of silver migration from polyethylene nanocomposite package response surface methodology", *International Journal of Food Engineering*, vol. 2, no. 2, pp. 96-102, 2016.
- [5] M. O. Farea, A. M. Abdelghany, and A. H. Oraby, "Optical and dielectric characteristics of polyethylene oxide/sodium alginate-modified gold nanocomposites", *RSC Adv.*, vol. 10, p. 37621, 2020.
- [6] E. A. Lysenkov, E. V. Lobko, V. V. Klepko, and I. P. Lysenkova, "Influence of the various preparation methods on percolation behavior of the systems based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes", *Functional materials*, vol. 25, no. 1, pp. 75-81, 2018.
- [7] M. Jouni, A. Boudenne, G. Boiteux, V. Massardier, B. Garnier, and A. Serghei, "Electrical and thermal properties of polyethylene/silver nanoparticle composites", *Polymer Composites*, vol. 34, no. 5, pp. 778-786, 2013.
- [8] S. Sirohi et al., "Effect of nanoparticle shape on the conductivity of Ag nanoparticle poly(vinyl alcohol) composite films", *Polym. Int.*, vol. 68, no. 12, pp. 1961-1967, 2019.
- [9] L. Rivière, N. Causse, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Specific heat capacity and thermal conductivity of PEEK/Ag nanoparticles composites determined by modulated-temperature differential scanning calorimetry", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 127, pp. 98-104, 2016.
- [10] V. V. Shevchenko, A. V. Stryutsky, N. S. Klymenko et al., "Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids", *Polymer*, vol. 55, no. 16, pp. 3349-3359, 2014.
- [11] S. A. Grammatikos, R. J. Ball, M. Evernden, and R. G. Jones, "Impedance spectroscopy as a tool for moisture uptake monitoring in construction composites during service", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 108-117, 2018.
- [12] J. R. Macdonald, and W. B. Johnson, "Fundamentals of impedance spectroscopy", in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2018, pp. 1-20.
- [13] A. Singh et al., "Galvanostatic deposition of manganese oxide films for super capacitive application and their fractal analysis", *Ionics*, vol. 27, pp. 2193-2202, 2021.
- [14] J. Huang, J. Zhou, and M. Liu, "Interphase in polymer nanocomposites", *JACS Au*, vol. 2, no. 2, pp. 280-291, 2022.
- [15] S. Shrestha, B. Wang, and P. Dutta, "Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 279, p. 102162, 2020.

E. A. Lysenkov, *Dr. Sc., Professor*,

e-mail: ealysenkov@ukr.net

Petro Mohyla Black Sea National University,
68 Desantnykiv St., 10, Mykolaiv, 54003, Ukraine

O. V. Strutkyi, *Ph. D.*

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine,
Kharkivske Highway, 48, Kyiv, 02160, Ukraine

**ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES
BASED ON POLYETHYLENE OXIDE AND SILVER NANOPARTICLES
IN THE AREA OF LOW FILLER CONCENTRATIONS**

Polymer nanocomposite materials filled with silver nanoparticles are promising because they combine the properties of polymers and inorganic substances. Such materials have wide practical applications, in particular as antimicrobial and electrostatic coatings. The vast majority of works study

the polymer-silver nanoparticles system with a high filler content. However, due to the nanosize of the filler in the area of low concentrations, effects may appear that require detailed study. The purpose of this work has been the development of a new material based on polyethylene oxide (PEO) and synthesized and stabilized silver nanoparticles, as well as the study of its electrical properties in the area of low filler concentrations. The paper has developed a new approach to the synthesis of silver nanoparticles. Using this approach, stabilized silver nanoparticles have been synthesized. Using the method of impedance spectroscopy, the electrical properties of polymer nanocomposite materials based on PEO and synthesized silver particles in the area of low filler concentrations have been investigated. It is assumed that in systems based on PEO, there are two mechanisms of charge transfer: charge hopping in the crystalline phase of PEO and transfer provided by the segmental mobility of polyether chains in the amorphous phase of PEO. As a result, it is established that stabilized silver nanoparticles significantly affect the electrical properties of the nanocomposite material at relatively low concentrations of the nanofiller (1%). The electrical conductivity of the studied materials depends extremely on the content of the filler. This dependence is explained by the aggregation processes of nanoparticles in the polymer matrix, which changes the proportion of the interfacial layer due to additional amorphization of the system. It is assumed that with a 1% content of silver nanoparticles, the total area of the interfacial layer is maximal.

Keywords: *electrical conductivity, interfacial layer, aggregation, composite, nanofiller, impedance spectroscopy.*

Е. А. Лисенков, *д-р фіз.-мат. наук, професор,*
e-mail: ealysenkov@ukr.net

Чорноморський національний університет імені Петра Могили,
вул. 68 десантників, 10, м. Миколаїв, 54003, Україна

О. В. Стрюцький, *канд. хім. наук*

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

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДУ ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В ОБЛАСТІ НИЗЬКИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ НАПОВНЮВАЧА

Полімерні наноккомпозитні матеріали, наповнені наночастинками срібла, є перспективними, адже поєднують у собі властивості полімерів та неорганічних речовин. Такі матеріали мають широке практичне застосування, зокрема як антимікробні та електростатичні покриття. Переважає більшість робіт вивчає систему полімер-наночастинки срібла при високому вмісті наповнювача. Однак через нанорозміри наповнювача в області низьких концентрацій можуть проявлятися ефекти, які потребують детального вивчення. Метою роботи була розробка нового матеріалу на основі поліетиленоксиду (ПЕО) та синтезованих і стабілізованих наночастинок срібла, а також дослідження його електричних властивостей в області низьких концентрацій наповнювача. У роботі розроблено новий підхід до синтезу наночастинок срібла. Використовуючи цей підхід, синтезовано стабілізовані наночастинки срібла. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії, досліджено електричні властивості полімерних наноккомпозитних матеріалів на основі ПЕО та синтезованих частинок срібла в області низьких концентрацій наповнювача. Зроблено припущення, що в системах на основі ПЕО існує два механізми переносу зарядів: перескок зарядів у кристалічній фазі ПЕО та перенос, який забезпечується сегментальною рухливістю поліетерних ланцюгів в аморфній фазі ПЕО. У результаті встановлено, що стабілізовані наночастинки срібла істотно впливають на електричні властивості наноккомпозитного матеріалу при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (1%). Електропровідність досліджуваних матеріалів екстремально залежала від вмісту наповнювача. Така залежність пояснюється агрегаційними процесами наночастинок у полімерній матриці, що змінює частку міжфазного шару за рахунок додаткової аморфізації системи. Зроблено припущення, що при 1% вмісті наночастинок срібла сумарна площа міжфазного шару є максимальною.

Ключові слова: *електропровідність, міжфазний шар, агрегація, композит, нанонаповнювач, імпедансна спектроскопія.*

Стаття надійшла 05.08.2022

Прийнято 26.08.2022