

# Особенности перколяционного поведения систем на основе полиэфиров и углеродных нанотрубок с добавлением $\text{LiClO}_4$

Э. А. Лысенков<sup>a,b</sup>, В. В. Клепко<sup>b</sup>, Ю. В. Яковлев<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского,  
ул. Никольская, 24, г. Николаев, 54030, Украина, e-mail: ealisenkov@mail.ru

<sup>b</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,  
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина

На основе метода спектроскопии импеданса исследованы электрические свойства систем на основе полиэфиров и углеродных нанотрубок (УНТ) с добавлением неорганической соли  $\text{LiClO}_4$ . При применении стандартной теории перколяции определены ее пороги для наноуполненных систем на основе полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля, которые составляют 0,45 и 0,5% соответственно. Установлено, что для систем простой полиэфир-УНТ- $\text{LiClO}_4$  наблюдаются два порога перколяции. Предложена комбинированная перколяционная модель, учитывающая существование двух перколяционных переходов.

*Ключевые слова:* перколяционное поведение, углеродные нанотрубки, электропроводность, полимерные композиты, полиэферы.

УДК 539.2:537.31

## ВВЕДЕНИЕ

Использование полимерных композитов является важным для таких областей применения, где нужны высокие удельные значения электрических и механических характеристик материалов. Диспергированные в непроводящую полимерную матрицу углеродные нанотрубки (УНТ) значительно повышают электропроводность таких материалов. Электропроводность композита в большой степени зависит от содержания нанотрубок, морфологии электропроводящей сетки и числа контактов между УНТ. Другие факторы, такие как размер, геометрическая форма и твердость электропроводящих наполнителей, свойства полимерной матрицы и методы приготовления композитов, также влияют на электропроводность и процессы перколяции [1–5].

Основной проблемой, которая стоит на пути создания электропроводящих полимерных материалов с малым содержанием УНТ, является необходимость обеспечения равномерного распределения нанотрубок в объеме материала. Эта проблема обусловлена известной тенденцией нанотрубок к образованию жгутов, в которых УНТ слипаются между собой вследствие ван-дер-ваальсового взаимодействия. Нанотрубки, объединенные в жгуты, не принимают участия в образовании электропроводящих цепей, что, в свою очередь, повышает порог перколяции. Для решения этой проблемы поверхность УНТ химически модифицируют для улучшения диспергирования в полимерной матрице, а также для уменьшения сил притяжения и предотвращения агломерации [6]. Однако этот метод приводит к нарушению идеальности атомной структуры

нанотрубок и препятствует образованию прямых контактов между нанотрубками, поэтому электропроводность УНТ значительно снижается [7]. Одним из перспективных методов улучшения свойств систем, которые содержат УНТ, есть введение в их состав неорганических наполнителей, таких как оксиды металлов и слоистые силикаты (органомодифицированные глины). Эти наполнители предотвращают агломерацию УНТ, которая приводит к снижению порога перколяции. При введении таких наполнителей удается улучшить не только электрические, но и механические свойства композитов [3, 4]. Другим подходом к снижению порога перколяции является модификация полимерной матрицы. Для реализации данного подхода перспективным является введение неорганических солей в состав полиэфирных матриц, которые, диссоциируя, образуют сольватные слои вокруг наполнителей и повышают их электропроводность [8, 9].

Однако подавляющее большинство работ направлено на получение материалов с улучшенными функциональными характеристиками и почти отсутствуют работы, которые раскрывают фундаментальные закономерности влияния наполнителей и неорганических солей на процессы перколяции. Поэтому цель данной работы – исследование влияния неорганической соли  $\text{LiClO}_4$  на перколяционное поведение модельных систем на основе полиэфиров и УНТ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали модельные системы на основе полиэфиров и углеродных нанотрубок.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ)  $M_w = 400$  и полипропиленгликоль (ППГ)  $M_w = 425$  (Aldrich) избраны в качестве полимерных матриц. Многослойные УНТ производства ОАО «Спецмаш» (Украина) изготовлены методом CVD при содержании минеральных примесей 0,1% [10]. Удельная поверхность – 190 м<sup>2</sup>/г, внешний диаметр 20 нм, длина (5±10) мкм. Удельная электропроводность  $\sigma$  спрессованных УНТ (при давлении 15 ТПа) вдоль оси сжатия составляет 10 См/см. В качестве третьего компонента использовали перхлорат лития (LiClO<sub>4</sub>) производства компании Aldrich. Перед растворением соль сушили в вакууме на протяжении 6 часов при температуре 80°C. После высушивания соль растворяли в полимере при комнатной температуре.

Перед использованием полиэфир обезвоживали нагреванием в вакууме в течение 4 часов при температуре 80°C и остаточном давлении 300 Па. Образцы изготовлены методом ультразвукового смешивания при нормальных условиях с помощью ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Содержание наполнителя составляло (0,1±1,5) масс.% (далее %). Содержание соли для систем полиэфир-УНТ-LiClO<sub>4</sub> – 2%.

Исследования электрических свойств проводили, используя метод спектроскопии импеданса, реализованный на базе импедансметра Z-2000 (Россия). Образец помещали между электродами ячейки, при этом измеряли его действительную ( $Z'$ ) и мнимую ( $Z''$ ) части импеданса. Постоянный зазор между электродами составлял 0,11 мм. Из зависимостей импеданса определяли электропроводность при постоянном токе  $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$ , где  $S$  – площадь образца;  $d$  – толщина образца, используя методику, описанную в [11]. Измерения проводили при комнатной температуре в частотном диапазоне 1 Гц – 2 МГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление углеродных нанотрубок к полимерному материалу существенно изменяет его электрические характеристики. При введении небольшого количества УНТ электропроводность материала резко возрастает, что приводит к переходу композитного полимерного материала из состояния диэлектрика в состояние проводника [12].

Такое резкое изменение электрических свойств материала объясняется механизмом перколяционной электропроводности, согласно которому при превышении некоторой пороговой концентрации нанотрубки вступают между собой в электрический контакт, образуя в мате-

риале проводящие каналы [12]. Согласно данной теории, электропроводность композита вблизи порога перколяции описывается следующими скейлинговыми законами [13, 14]:

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

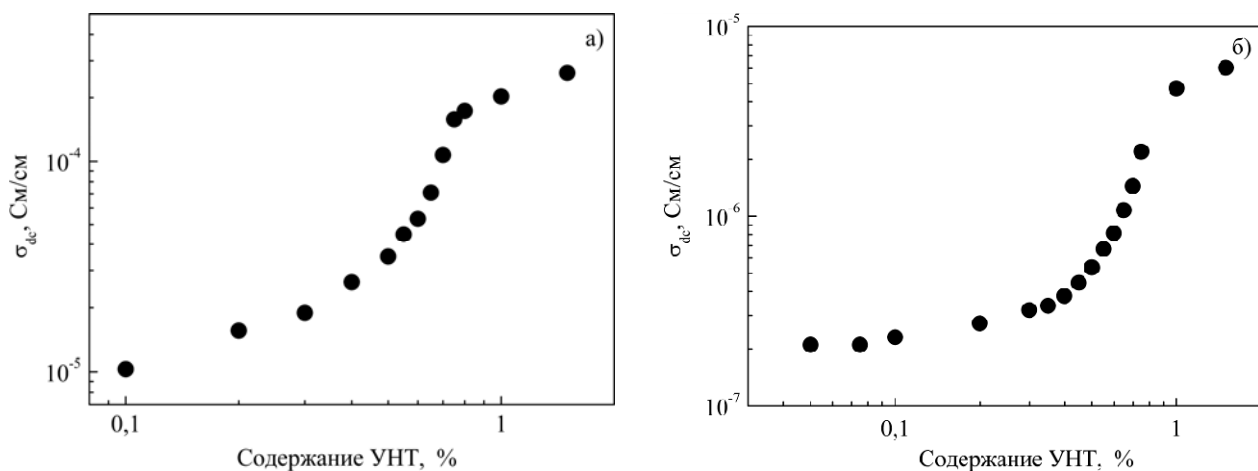
$$\sigma \propto (p_c - p)^{-s} \text{ при } p < p_c, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – электропроводность системы;  $p$  – массовая доля электропроводного наполнителя;  $p_c$  – критическая массовая доля наполнителя при перколяционном переходе (порог перколяции);  $t$  – показатель степени, критический индекс электропроводности, который зависит в основном от топологической размерности системы и не зависит от структуры частиц, которые образуют кластеры, и их взаимодействия;  $s$  – критический индекс, который характеризует число частиц в кластере.

На рис. 1 изображена зависимость электропроводности при постоянном токе от содержания наполнителя для исследуемых систем на основе полиэфиров и УНТ. Скачкообразное изменение электропроводности, связанное с явлением перколяции, наблюдается в концентрационном диапазоне 0,4–0,8%. При содержании 1% УНТ электропроводность систем на полтора порядка больше, чем до порога перколяции. Из рисунка видно, что значение электропроводности до и после порога перколяции для систем на основе полиэфиров значительно отличается, что связано с разным уровнем собственной электропроводности для ненаполненных ПЭГ и ППГ [5, 15].

Применив метод наименьших квадратов и уравнение (1) для описания экспериментальных данных (рис. 1), определили значение порога перколяции  $p_c$  и критического индекса  $t$ , который характеризует структурную организацию нанонаполнителя в композите и структуру кластеров. Результаты аппроксимации представлены на рис. 2а. Значения порога перколяции и критического индекса электропроводности для системы полиэфир-УНТ приведены в табл. 1. Низкое значение  $p_c$  для данных систем объясняется большим значением отношения длины к диаметру УНТ, которое составляет приблизительно 250–500. Значения индекса  $t$  свидетельствуют об образовании дефектной трехмерной пространственной сетки из кластеров нанотрубок, которые не заполняют весь объем материала [16].

Значение критического индекса  $t$  значительно ниже теоретического значения  $t \approx 2$ . Согласно [17], значение  $t \approx 2$  предусматривает статистическое распределение электропроводящих частиц в диэлектрической среде. Такие низкие значения  $t$  для систем полиэфир-УНТ (табл. 1) очень близки к значениям, полученным для систем полиэпок-



**Рис. 1.** Зависимость электропроводности при постоянном токе от содержания нанотрубок для систем: (а) ПЭГ-УНТ и (б) ППГ-УНТ.

сид-УНТ ( $t = 1,2$ ) [18] и поливиниловый спирт-УНТ ( $t = 1,36$ ) [16]. В данном случае низкое значение критического индекса  $t$  не указывает на уменьшение размерности системы, а, очевидно, объясняется процессами агрегации УНТ после приготовления данных систем. По нашему мнению, формирование электропроводящей сетки благодаря сильному притяжению между индивидуальными УНТ не является статистическим процессом, который предусматривает равномерное распределение частиц наполнителя.

**Таблица 1.** Значение порога перколяции и критических индексов, рассчитанных согласно уравнениям (1) и (2)

Название систем	$p_c, \%$	$t$	$s$
ПЭГ-УНТ	0,45	1,25	0,78
ППГ-УНТ	0,50	1,41	0,44

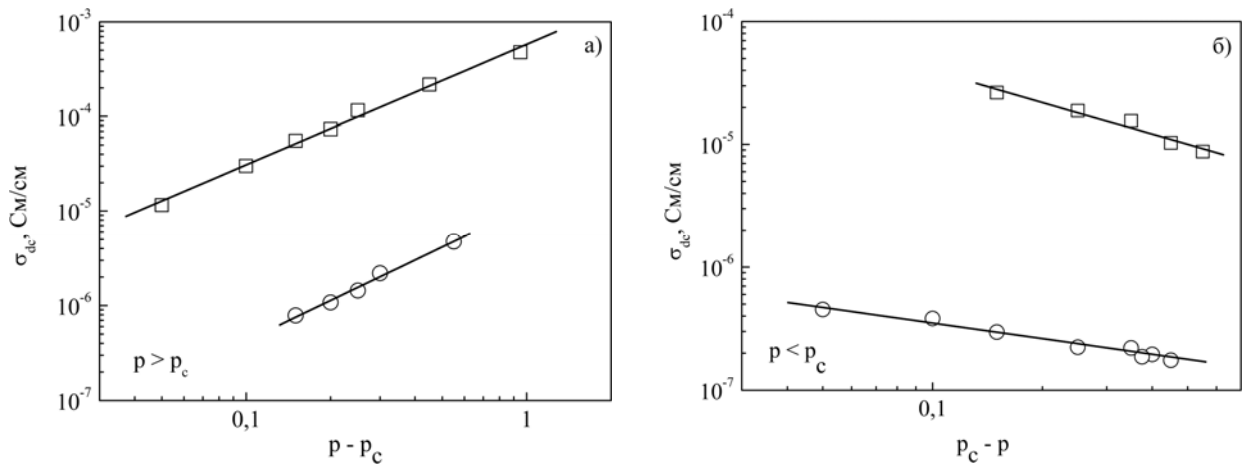
Согласно теории перколяции, используя экспериментальные данные для электропроводности исследуемых систем до порога перколяции и уравнение (2), можно определить критический индекс  $s$ . На рис. 2б изображена зависимость электропроводности при постоянном токе для систем на основе полиэфиров и УНТ в координатах уравнения (2). Методом наименьших квадратов были получены значения  $s$ , которые приведены в табл. 1. Значение  $s$  очень близко к тому, которое было получено для систем поливиниловый спирт-УНТ [16]. Значения критического индекса  $s$  для системы ПЭГ-УНТ очень близки к теоретическому значению  $s = 0,73$  для трехмерной системы [17], однако значение  $s$  для системы ППГ-УНТ оказалось значительно ниже теоретического. В теории перколяции  $s$  связано с размерами проводящих зон, которые состоят из УНТ и их кластеров. Согласно [17, 19],  $s$  характеризует среднее число УНТ в любом кластере. Наиболее вероятная причина отличия в значениях  $s$  для систем на основе полиэфиров – разница во взаи-

модействии нанотрубок с исследуемыми полимерами, что приводит к образованию в системе ПЭГ-УНТ кластеров с большим количеством УНТ, чем в системе ППГ-УНТ.

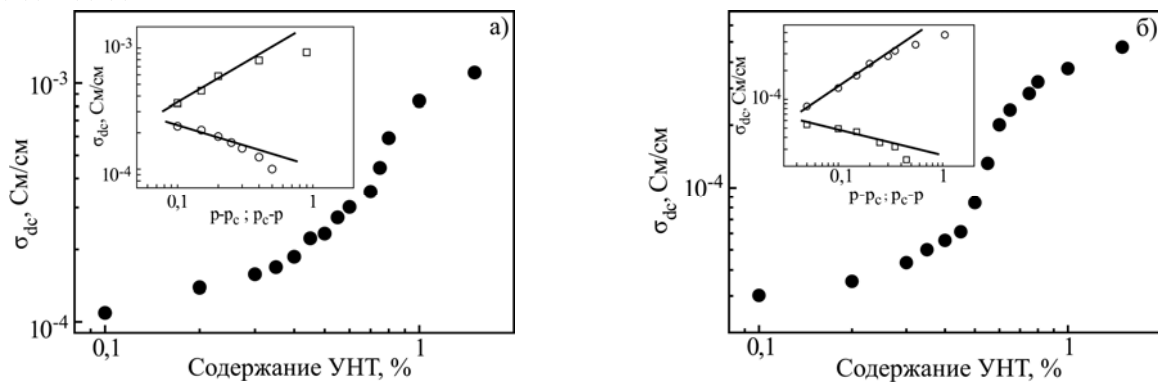
На рис. 3 приведены зависимости электропроводности при постоянном токе от содержания наполнителя для систем на основе полиэфиров и УНТ с добавлением неорганической соли  $\text{LiClO}_4$ . Подобно данным, изображенным на рис. 1, для этих систем наблюдается скачкообразное изменение электропроводности, связанное с явлением перколяции. Однако в отличие от систем полиэфир-УНТ, которые не содержат  $\text{LiClO}_4$ , поведение электропроводности для систем с солью имеет свои особенности. На рис. 3 в области концентраций нанотрубок 0,3–0,4% наблюдается незначительный рост электропроводности системы. Это может быть связано с существованием дополнительного перколяционного перехода. Также следует отметить, что для систем, которые содержат неорганическую соль, общий уровень электропроводности значительно выше уровня для систем, не модифицированных солью (рис. 1). Это связано с тем, что  $\text{LiClO}_4$ , диссоциируя в полярных полиэфирах, значительно повышает уровень собственной электропроводности ненаполненных ПЭГ и ППГ [9].

На вставках рис. 3 приведена зависимость электропроводности от содержания УНТ в координатах уравнений (1) и (2). Из рис. 3 видно, что уравнения (1) и (2) лишь частично описывают экспериментальные данные. Это свидетельствует о том, что с помощью стандартной перколяционной модели нельзя с высокой степенью точности отобразить концентрационную зависимость электропроводности систем полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -УНТ.

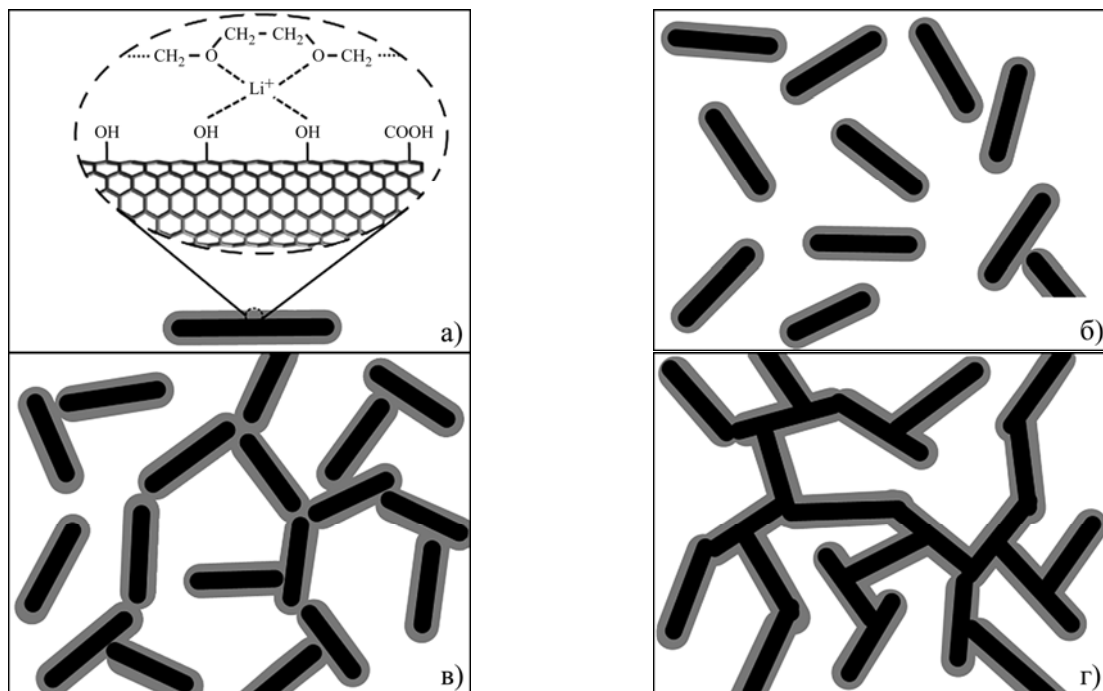
Согласно результатам ИК-спектроскопии, на поверхности нанотрубок, которые использовались в данной работе, находится небольшое количество гидроксильных и карбоксильных



**Рис. 2.** Зависимость электропроводности систем на основе полиэфира от (а)  $p - p_c$  и (б)  $p_c - p$  в логарифмических координатах. Пустые квадраты – система ПЭГ-УНТ, пустые круги – система ППГ-УНТ. Сплошная линия – аппроксимация уравнений (1) (а) и (2) (б).



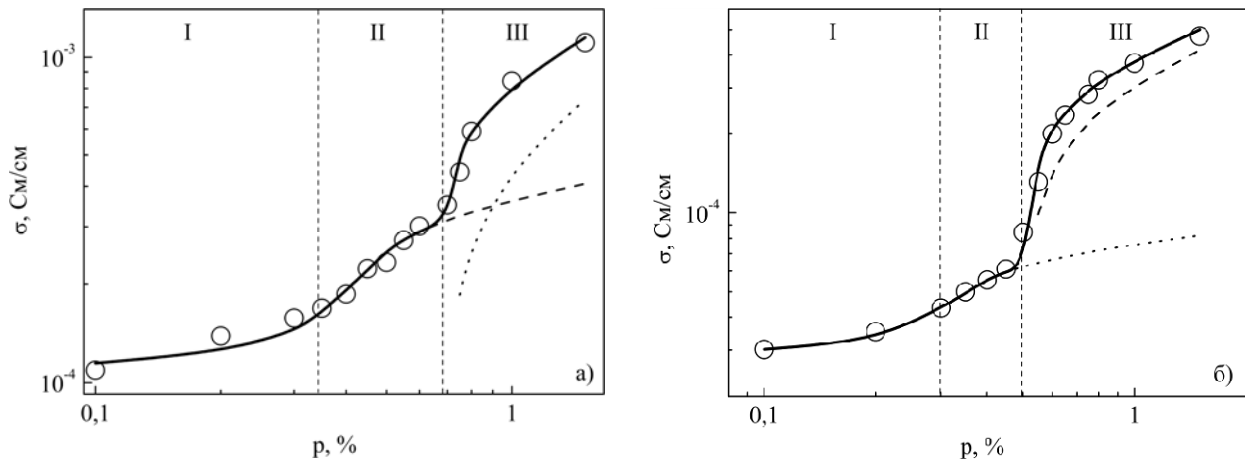
**Рис. 3.** Зависимость электропроводности при постоянном токе от содержания нанотрубок для систем: (а) ПЭГ-ВНТ- $\text{LiClO}_4$  и (б) ППГ-ВНТ- $\text{LiClO}_4$ . На вкладках: пустые круги – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация уравнений (1) и (2).



**Рис. 4.** Схематическое изображение пространственного распределения нанотрубок в системе полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -УНТ.

групп [20]. Такие функциональные группы могут появляться на поверхности УНТ во время их очистки от катализатора. Существование функциональных групп в структуре УНТ свидетельствует об отрицательном заряде поверхности

нанотрубок. В системах полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -УНТ вокруг негативно заряженной нанотрубки образуется сольватный слой, состоящий из макромолекул полиэфира и диссоциированных ионов  $\text{Li}^+$  (рис. 4а). В работе [21] авторы наблюдали обра-



**Рис. 5.** Зависимость электропроводности при постоянном токе от содержания нанотрубок для систем: (а) ПЭГ-УНТ- $\text{LiClO}_4$  и (б) ППГ-УНТ- $\text{LiClO}_4$ . Сплошная линия – модифицированная перколяционная модель (уравнение 3). Пунктирные линии – вклады стандартных перколяционных моделей.

зование подобного сольватного слоя вокруг наноразмерных пластинок монтмориллонита с отрицательно заряженной поверхностью, который вводили в систему ПЭГ- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Следовательно, основными частицами, образующими электропроводящие кластеры, выступают не чистые ВНТ, а нанотрубки, вокруг которых создается сольватный слой.

Учитывая вышесказанное, процесс перколяции в системах полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -УНТ можно представить следующим образом. При небольшом количестве нанотрубок (до 0,3%) в системе содержатся равномерно распределенные частицы наполнителя, которые не контактируют между собой (рис. 4б). При концентрации нанотрубок 0,3–0,4% частицы, контактируя между собой, создают перколяционный кластер. Однако особенность этого кластера в том, что нанотрубки не образуют прямых контактов между собой, а соединяются лишь за счет сольватного слоя (рис. 4в). Именно это и приводит к незначительному росту электропроводности в данном концентрационном диапазоне, поскольку электропроводность такого сольватного слоя составляет приблизительно  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  См/см [9]. При последующем увеличении содержания УНТ в системе нанотрубки начинают контактировать между собой или приближаются к механизму туннелирования (рис. 4г). При этом электропроводность систем значительно возрастает, что связано с образованием основного перколяционного кластера из УНТ.

Такое поведение электропроводности в системе полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -УНТ связано с особенностями механизма переноса заряда. В исследуемой системе полиэлектролит-УНТ реализуются два типа электропроводности – ионный и электронный. В системе полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -УНТ до основного порога перколяции (прямой контакт между УНТ отсутствует) движение ионов

осуществляется с помощью механизма, реализуемого сегментальной подвижностью полимерных макромолекул, которые переносят катионы  $\text{Li}^+$  [22]. Когда УНТ начинают образовывать прямые контакты или находятся на расстоянии, достаточном для туннелирования электронов, наряду с ионным появляется электронный тип электропроводности. Электронная проводимость реализуется при движении свободных электронов по УНТ, которые соединяются в кластер.

Для теоретического анализа экспериментальных результатов зависимости электропроводности систем полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -УНТ от содержания нанотрубок можно использовать комбинированную перколяционную модель. Поскольку в системах полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -УНТ наблюдаются два перколяционных перехода, то график зависимости можно разделить на три области (рис. 5). Концентрационную зависимость электропроводности в области I (до первого порога перколяции) можно описать с помощью уравнения (1). Области II и III, в которых наблюдаются образование электропроводящих кластеров и немонотонный рост электропроводности, можно воспроизвести, воспользовавшись уравнением (2) (для каждой области). Следовательно, комбинированную перколяционную модель можно представить в виде комбинации вкладов стандартной перколяционной модели. Тогда электропроводность  $\sigma$  систем полиэфир- $\text{LiClO}_4$ -ВНТ можно описать с помощью следующей зависимости:

$$\sigma = \sigma_1(p - p_c)^{-s} + \sigma_2(p - p_{c_1})^4 + \sigma_3(p - p_{c_2})^2, \quad (3)$$

где  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  – константы;  $p$  – массовая доля наполнителя;  $p_{c_1}$  и  $p_{c_2}$  – пороги перколяции;  $t_1$  и  $t_2$  – критические индексы электропроводности;  $s$  – критический индекс.

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости электропроводности систем полиэфир-

LiClO<sub>4</sub>-УНТ, промоделированные с помощью комбинированной перколяционной модели – уравнение (3). Из рис. 5 видно, что для исследуемых систем на основе полиэфиров предложенная модель с высокой степенью точности описывает экспериментальные данные. Параметры уравнения (3) приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Значение порогов перколяции и критических индексов, рассчитанных согласно уравнению (3)

Название систем	$p_{c1}$ , %	$p_{c2}$ , %	$t_1$	$t_2$	$s$
ПЭГ–УНТ–LiClO <sub>4</sub>	0,40	0,70	0,20	0,50	0,20
ППГ–УНТ–LiClO <sub>4</sub>	0,31	0,51	0,15	0,45	0,12

Сравнивая значение порогов перколяции для наполненных систем, которые не содержат неорганическую соль, и систем с солью (табл. 1 и табл. 2), можно сделать вывод, что введение в систему LiClO<sub>4</sub> значительно влияет на их перколяционное поведение. Добавление неорганической соли приводит к процессу перколяции сольватного слоя вокруг нанотрубок, который характеризуется более низким порогом перколяции по сравнению с порогом для систем без соли. Однако введение LiClO<sub>4</sub> благодаря наличию в ней сольватных слоев препятствует образованию прямых контактов между нанотрубками, что приводит к увеличению порога перколяции по сравнению с системами, которые не содержат неорганическую соль.

## ВЫВОДЫ

Исследовано влияние неорганической соли (сильного электролита) LiClO<sub>4</sub> на перколяционное поведение систем на основе полиэфиров и УНТ. Экспериментальные данные проанализированы в рамках теории перколяции и скейлингового подхода. В результате проведенных исследований электропроводности определены пороги перколяции для наполненных систем на основе ПЭГ и ППГ, составляющих 0,45 и 0,5% соответственно. В рамках теории перколяции определены критические индексы электропроводности, которые свидетельствуют об образовании дефектной трехмерной пространственной сетки из кластеров нанотрубок и значительной агрегации УНТ после приготовления образцов. Показано, что введение неорганической соли в состав системы полиэфир-УНТ значительно влияет как на общий уровень электропроводности материалов, так и на характер перколяционного поведения данных систем. В исследованных системах реализуется ионно-электронный тип электропроводности. Установлено, что для систем полиэфир-УНТ-LiClO<sub>4</sub> наблюдаются два порога перколяции, поэтому концентрационные зависимости электропроводности плохо описы-

ваются в рамках стандартной перколяционной модели. Предложена комбинированная перколяционная модель, которая учитывает существование двух перколяционных переходов, один из которых связан с соединением сольватных слоев, образующихся вокруг нанотрубок, а другой – с формированием перколяционной сетки УНТ за счет прямых контактов между ними. Показано, что предложенная модель хорошо описывает экспериментальные данные для систем полиэфир-УНТ-LiClO<sub>4</sub>. Обнаружено, что введение LiClO<sub>4</sub> благодаря наличию в ней сольватных слоев препятствует образованию прямых контактов между нанотрубками, что приводит к увеличению порога перколяции по сравнению с системами, которые не содержат неорганическую соль.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Silva J., Lanceros-Mendez S., Simoes R. Effect of Cylindrical Filler Aggregation on the Electrical Conductivity of Composites. *Phys Lett A*. 2014, **378**(40), 2985–2988.
2. Tang C., Long G., Hu X., Wong K., Lau W.-M., Fan M., Mei J., Xu T., Wang B., Hui D. Conductive Polymer Nanocomposites with Hierarchical Multiscale Structures via Self-assembly of Carbon-nanotubes on Graphene on Polymer-microspheres. *Nanoscale*. 2014, **6**, 7877–7888.
3. Lebovka N.I., Lysenkov E.A., Goncharuk A.I., Gomza Yu.P., Klepko V.V., Boiko Yu.P. Phase Behavior, Microstructure and Percolation of PEG-1000 Filled by Multiwalled Carbon Nanotubes and Organophilic Montmorillonite. *J Compos Mater*. 2011, **45**(24), 2555–2566.
4. Lysenkov E.A., Lebovka N.I., Yakovlev Y.V., Klepko V.V., Pivovarova N.S. Percolation Behaviour of Polypropylene Glycol Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes and Laponite. *Compos Sci and Technol*. 2012, **72**, 1191–1195.
5. Lysenkov E.A., Yakovlev Y.V., Klepko V.V. Percolative Properties of Systems Based on Polypropylene Glycol and Carbon Nanotubes. *Ukr Phys J*. 2013, **58**(4), 378–384.
6. Nie M., Kalyon D.M., Fisher F.T. Interfacial Load Transfer in Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites with a Nanohybrid Shish Kebab Modification. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014, **6**(17), 14886–14893.
7. Park H., Zhao J., Lu J.P. Effects of Sidewall Functionalization on Conducting Properties of Single Wall Carbon Nanotubes. *Nano Lett*. 2006, **6**, 916–919.
8. Wei J., Su B., Xing H., Bao Z., Yang Y., Ren Q. Effect of Ionic Liquids on Temperature-induced Percolation Behavior of AOT Microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2012, **396**, 213–218.
9. Lysenkov E.A., Yakovlev Y.V., Klepko V.V. The Influence of the LiClO<sub>4</sub> Salt on the Percolation

- Behavior of the Systems Based on the Polypropylene Glycol and Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Studies*. 2013, **17**(1), 1703–1709.
10. Мележик А.В., Семенов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлоксидных катализаторах. *Журнал прикладной химии*. 2005, **78**(6), 938–944.
  11. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric Relaxation Spectroscopy in Poly(hydroxyethyl acrylates)/Water Hydrogels. *J Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*. 1995, **33**, 1737–1750.
  12. Zeng X., Xu X., Shenai P.M., Kovalev E., Baudot C., Mathews N., Zhao Y. Characteristics of the Electrical Percolation in Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(44), 21685–21690.
  13. Kirkpatrick S. Classical Transport in Disordered Media: Scaling and Effective-medium Theories. *Phys Rev Lett*. 1971, **27**(25), 1722–1725.
  14. Webman I., Jortner J., Cohen M.H. Critical Exponents for Percolation Conductivity in Resistor Networks. *Phys Rev B*. 1977, **16**(6), 2593–2596.
  15. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Features of Charge Transfer in the Polyethylene Glycol/Carbon Nanotubes System. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013, **5**(3), 03052 (6pp).
  16. Zhang J., Mine M., Zhu D., Matsuo M. Electrical and Dielectric Behaviors and their Origins in the Three-dimensional Polyvinyl Alcohol/MWCNT Composites with Low Percolation Threshold. *Carbon*. 2009, **47**(5), 1311–1320.
  17. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to percolation theory*. London: Taylor and Francis, 1994. 318 p.
  18. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H. Ultra-low Electrical Percolation Threshold in Carbon-nanotube-epoxy Composites. *Polymer*. 2003, **44**, 5893–5899.
  19. Gefen Y., Aharony A., Alexander S. Anomalous Diffusion on Percolating Clusters. *Phys Rev Lett*. 1983, **50**(1), 77–80.
  20. Manilo M., Lebovka N., Barany S. Characterization of the Electric Double Layers of Multi-walled Carbon Nanotubes, Laponite and Nanotube+laponite Hybrids in Aqueous Suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014, **462**, 211–216.
  21. Chen H.W., Chang F.C. The Novel Polymer Electrolyte Nanocomposite Composed of Poly(ethylene oxide), Lithium Triflate and Mineral Clay. *Polymer*. 2001, **42**, 9763–9769.
  22. Gray F.M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. New York: VCH, 1991. 473 p.

Поступила 28.01.15

После доработки 16.02.15

### Summary

The research of electric properties of the systems based on polyethers and carbon nanotubes (CNT) with the addition of an inorganic salt of  $\text{LiClO}_4$  is conducted using the method of impedance spectroscopy. The percolation thresholds are determined by the standard percolation theory for the nanofilled systems based on polyethylene glycol and polypropylene glycol, which were 0.45% and 0.5%, respectively. It is found that for the polyether-CNT- $\text{LiClO}_4$  systems two percolation thresholds are observed. The modified percolation model, which takes into account the existence of two percolation transitions, is offered.

*Keywords:* percolation behavior, carbon nanotubes, conductivity, polymer nanocomposites, polyethers.