

Е.А. Лисенков¹, Ю.В. Яковлев², В.В. Клепко²

Вплив особливостей полімерної матриці на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок

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

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

Методами імпедансної спектроскопії були досліджені системи на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що кристалічність полімерної матриці значно впливає на електричні та діелектричні характеристики нанонаповнених полімерних систем: значення порогів перколяції обернено пропорційні кристалічності. Запропоновано механізм утворення перколяційного кластера для систем з високим ступенем кристалічності. Показано, що діелектрична проникність нанонаповнених полімерних систем залежить від структури перколяційних кластерів. Встановлено, що топологія полімерної матриці не впливає на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів.

Ключові слова: перколяційна поведінка, вуглецеві нанотрубки, кристалічність, електропровідність, поляризаційні ефекти.

Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

На сьогодні електропровідні полімерні нанокompозити привертають значну увагу науковців завдяки тому, що володіють високою діелектричною проникністю при критичній концентрації нанонаповнювача. Така особливість цих нанокompозитів дає можливість використовувати їх як електроактивні полімери, запірні діелектрики для польових транзисторів, діелектрики для накопичувальних конденсаторів [1, 2]. Тому, основною тенденцією створення перколяційних нанокompозитів із відносно високою діелектричною проникністю, є зниження їх порогів перколяції, для удосконалення процесу виготовлення та зниження вартості даного матеріалу. Було проведено багато досліджень, у яких для вдосконалення властивості полімерних систем використовували різні наповнювачі, наприклад, частинки металу [3], сажу [4], електропровідні полімерні частинки [1], напівпровідникові частинки [5], і вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [6]. Подальші дослідження показали, що на електричні та діелектричні властивості перколяційних нанокompозиційних систем значно впливають мікроструктура [5], розмір, рівномірність розподілу [7], та інші фізичні властивості [8] наповнювачів. Крім того, згідно з результатами отриманими в [9] на порогові перколяції

у полімерних системах впливають не тільки розмір і розподіл частинок наповнювача, а і його розмірність. У роботах [8, 10, 11] було досліджено нанокompозити з низьким рівнем діелектричних втрат, наповнені алюмінієвими частинками. Аналізуючи дані роботи можна простежити закономірність: поріг перколяції та діелектрична поведінка для різних нанокompозитів значно відрізняються навіть коли їх наповнювали однаковими за природою частинками з однаковим розміром. Отже, актуальним є питання впливу властивостей полімерної матриці на електричну та діелектричну поведінку нанокompозитів. Тому метою даної роботи було дослідження впливу особливостей (кристалічності, топології) полімерної матриці на порогові перколяції, електричні та діелектричні властивості нанонаповнених систем на основі поліетерів різної молекулярної маси

І. Експериментальна частина

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок.

Для дослідження полімерними матрицями були обрані поліпропіленгліколь $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich, поліетиленгліколь $M_w = 400$, виробництва компанії Fluka та поліетиленгліколь $M_w = 10000$, виробництва компанії Fluka.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «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 ± 10) мкм [12]. Питома електропровідність σ спресованих ВНТ (при тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см.

Перед використанням поліетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2 годин при 80-100 °С при залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст наповнювача складав (0,1 ÷ 1,5) мас. % (далі %).

Теплофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур від -90 °С до 110 °С при швидкості нагрівання 5 К/хв методом модульованої ДСК на приладі Q2000 TA Instrument (США).

Дослідження електричних та діелектричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу була визначена електропровідність при постійному струмі

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

зразка, використовуючи методику, описану в [13]. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

II. Результати та їх обговорення

2.1. Вплив кристалічності полімерної матриці.

Кристалічність полімерних матриць.

Для встановлення закономірностей впливу кристалічності полімерної матриці на перколяційну поведінку систем поліетер-ВНТ, спочатку вивчали кристалічність самих полімерних матриць. Ендотерми плавлення для досліджуваних ненаповнених полімерів наведені на рис. 1,а. 3 рис.

1,а. видно, що температура плавлення ПЕГ-400 становить -15 °С, а температура плавлення ПЕГ-10000 становить 60 °С. Отже, при температурі дослідження електричних та діелектричних властивостей (20 °С), ПЕГ-400 знаходиться у розплаві, тобто перебуває в аморфному стані, а ПЕГ-10000 – у кристалічному. Як відомо, частково-кристалічні полімери складаються з кристалічних областей, у яких макромолекули розташовані регулярно і спостерігається дальній порядок, і аморфних областей, де макромолекули розташовані хаотично. Ступінь кристалічності (χ_c) є однією із ключових властивостей полімерів і вказує частку кристалічних областей у полімері. Ступінь кристалічності досліджуваних систем можна розрахувати з теплофізичних даних, представлених на рис. 1, використовуючи формулу (1) [14]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{m,c}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де ΔH_m – виміряна ентальпія плавлення, $\Delta H_{m,c}$ – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімера (для ПЕГ, $\Delta H_{m,c} = 165,5$ Дж/г [15]). Отже, при температурі 20 °С, ступінь кристалічності для ПЕГ-400 дорівнює нулю, а для ПЕГ-10000 – 84 %.

Для вивчення впливу кристалічності матриці на електричні та діелектричні властивості систем на основі поліетерів, важливо дослідити, яким чином нанонаповнювач впливає на кристалічність полімерної матриці. Термограми для поліетерів, наповнених 1,5 % ВНТ наведені на рис. 1,б. Визначені за формулою (1) ступені кристалічності для ПЕГ-400 та ПЕГ-10000 становлять 0 % та 72 % відповідно. Отже, навіть при максимальному наповненні ВНТ, різниця у ступенях кристалічності між досліджуваними полімерними матрицями залишається досить суттєвою, що дозволяє вивчати вплив матриці на електричні та діелектричні властивості у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні ВНТ.

Електропровідність та перколяційний перехід.

У електропровідних полімерних нанокомпозитах перехід діелектрик-провідник відбувається при певній концентрації наповнювача, яка називається

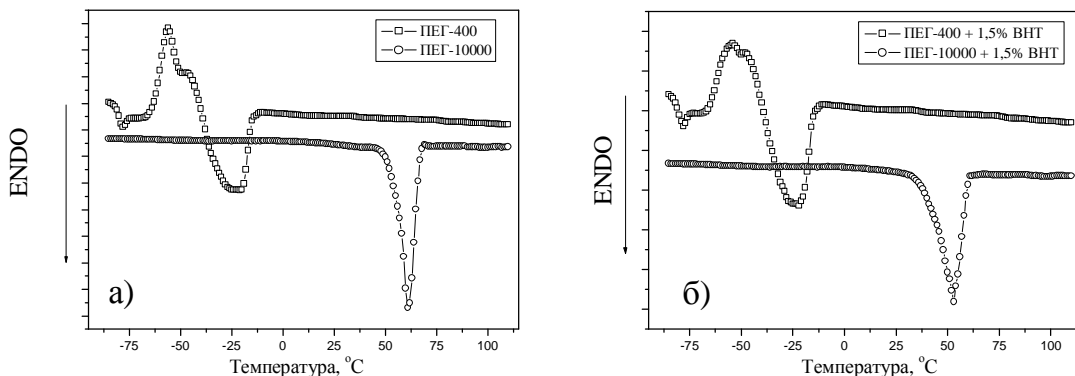


Рис. 1. Термограми для систем на основі ПЕГ: а) ненаповнені; б) наповнені 1,5 % ВНТ.

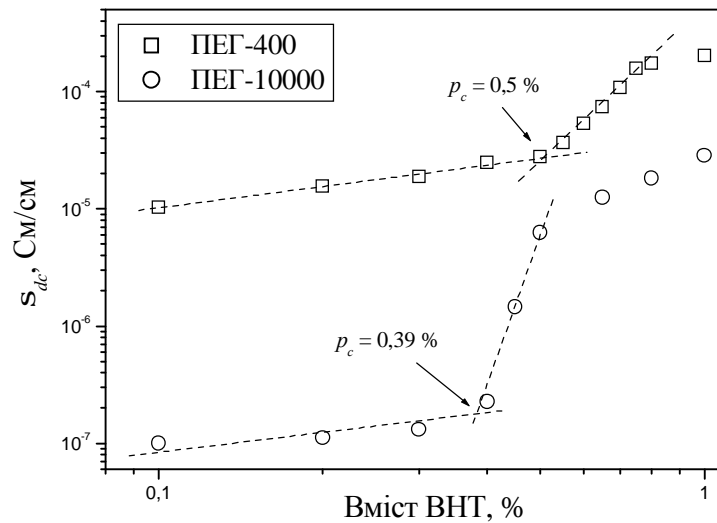


Рис. 2. Перколяційні криві для систем на основі поліетерів та ВНТ.

Таблиця

Результати апроксимації перколяційних кривих згідно з рівн. (2) та (3).

Назва	$p_c, \%$	t	s
ПЕГ-400-ВНТ	$0,50 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,04$	$-0,47 \pm 0,04$
ПЕГ-10000-ВНТ	$0,39 \pm 0,03$	$1,47 \pm 0,06$	$-0,52 \pm 0,02$

порогом перколяції. Поблизу порогу перколяції, зазвичай, спостерігається збільшення електропровідності на декілька порядків, що пов'язано утворенням неперервного електропровідного кластеру у нанокompозиті. Перехід діелектрик-провідник частково описується перколяційною теорією, яка зазвичай використовується для встановлення відношення між мікроструктурою даних систем та їх фізичними властивостями [16 - 18].

Згідно з перколяційною теорією, у системах після порогу перколяції, співвідношення між електропровідністю та вмістом електропровідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [17]:

$$s \propto (p - p_c)^t \text{ при } p > p_c \quad (2)$$

де σ – електропровідність системи, p – масова частка електропровідного нанонаповнювача, p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції), t – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії.

З іншого боку, електропровідність систем до порогу перколяції можна описати за допомогою іншого скейлінгового закону, який записується як [18]:

$$\sigma \propto (p_c - p)^{-s} \text{ при } p < p_c, \quad (3)$$

де s – критичний індекс.

На рис. 2. приведені залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на

основі поліетерів. Перколяційний перехід для обох досліджуваних систем знаходиться в концентраційному діапазоні 0,3 - 0,6 %. З рис. 2 видно, що інтервал перколяційного переходу для системи на основі ПЕГ-400 набагато ширший за інтервал для систем на основі ПЕГ-10000. Згідно з [19], ширина діапазону перколяції обернено пропорційна кристалічності полімерної матриці. Цей висновок можна підтвердити проаналізувавши роботи [9] та [20], де подібний ефект проявляється для нанонаповнених систем на основі висококристалічного ПВДФ. Ширина переходу діелектрик-провідник дуже важлива для технологічного процесу виготовлення нанокompозитів, тому що для створення матеріалів з високою діелектричною проникністю та низькими діелектричними втратами, використовують полімерні нанокompозити з концентрацією наповнювача дуже близькою, але нижчою, від порогу перколяції [6].

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівняння (1), (2) для опису експериментальних даних (рис. 2.) визначили значення порогів перколяції p_c та критичних індексів t та s для систем ПЕГ-400-ВНТ та ПЕГ-10000-ВНТ. Значення порогів перколяції (p_c) та критичних індексів наведено в таблиці.

З таблиці видно, що значення порогу перколяції обернено пропорційне ступеню кристалічності полімерної матриці. Така закономірність пояснюється структурою частково-кристалічних полімерів. Оскільки структура кристалічних областей полімеру надзвичайно компактна, через те, що вона утворюється за принципом найщільнішої упаковки, а структура аморфних областей є хаотичною та розупорядкованою, то у процесі формування

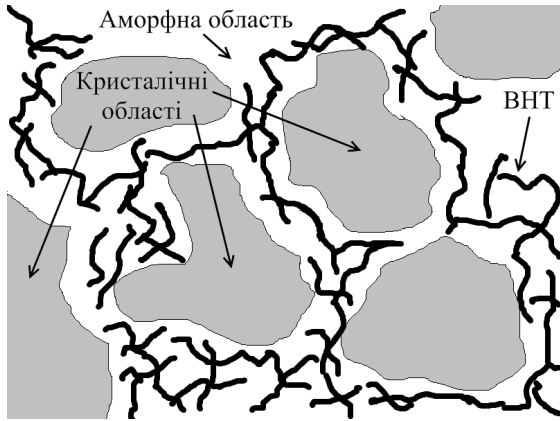


Рис. 3. Схематичне зображення структури систем на основі ПЕГ-10000 при концентрації ВНТ, рівній порогі перколяції (утворення перколяційного кластера).

наноккомпозити електропровідні наповнювачі можуть зосереджуватися лише в аморфних областях (рис. 3). Під час росту кристаліта у процесі кристалізації полімеру, нанонаповнювачі виштовхуються в аморфні області. Зі збільшенням ступеня кристалічності полімерної матриці, збільшується частка кристалічних областей, що приводить до збільшення концентрації нанонаповнювача в аморфних областях і до формування перколяційного кластера при нижчому вмісті ВНТ. В результаті цього, системи на основі високо кристалічного ПЕГ-10000 мають нижчий поріг перколяції ніж системи на основі аморфного ПЕГ-400.

У роботі [21] був запропонований альтернативний підхід для визначення порогів перколяції для нанонаповнених систем. Згідно з цим підходом різкий стрибок електропровідності можна описати у рамках рівняння:

$$\log\left(\frac{S_c}{S_m}\right) = A(1 - e^{-aj})^n, \quad (4)$$

де A , a та n – коефіцієнти (підгоночні параметри), S_c

та S_m – електропровідності композиту та полімерної матриці відповідно, j – масова частка наповнювача. Точка перегину (поріг перколяції) визначається методом апроксимації експериментальної кривої, використовуючи залежність

$$j_c = \frac{\ln(n)}{a} \quad (5)$$

На рис. 4. представлені залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів у координатах рівняння (4). З рис. 4. видно, що для систем на основі ПЕГ-10000, електропровідність зростає більш ніж на 2 порядки, тоді як для системи на основі ПЕГ-400 – лише на порядок. Цю відмінність можна пояснити різними механізмами формування перколяційного кластера. Для систем на основі ПЕГ-400, за відсутності зовнішніх факторів впливу, має місце випадкова перколяція. Тоді як для систем на основі ПЕГ-10000, формування кристалітів сприяють витісненню ВНТ у аморфну фазу полімеру (рис. 3), що приводить до зростання щільності перколяційного кластера. Зі збільшенням щільності кластера зростає кількість прямих контактів, які утворюються між нанотрубками, що приводить до вищих значень електропровідності, у порівнянні з формуванням перколяційного кластера внаслідок випадкової перколяції.

Використовуючи метод найменших квадратів та рівн. (4) були описані експериментальні залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів (рис. 4. пунктирна лінія). З рис. 4. видно, що запропонована в роботі [21] модель досить добре описує експериментальні результати. Приймавши електропровідність ПЕГ-400 $S_m = 10^{-5}$ См/см, а електропровідність ПЕГ-10000 $S_m = 10^{-7}$ См/см, і використовуючи рівн. (5), були розраховані пороги перколяції для досліджуваних систем. Так, поріг перколяції для системи на основі

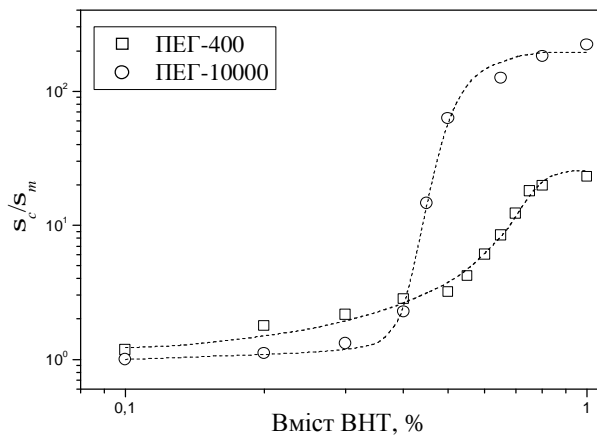


Рис. 4. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів у координатах рівняння (4). Порожні символи – експериментальні результати, пунктирна лінія – апроксимація рівняння (4).

ПЕГ-400 становить $j_c = 0,52 \pm 0,04$, а для систем на основі ПЕГ-10000 – $j_c = 0,40 \pm 0,03$, що добре корелює зі значеннями порогів перколяції для досліджуваних систем, отриманих за допомогою апроксимації рівн. (2) та (3) у рамках теорії перколяції.

На рис. 5. показані частотні залежності електропровідності для систем на основі поліетерів при вмісті наповнювача дуже близькому, але нижчому за поріг перколяції (0,4% для систем ПЕГ-400-ВНТ та 0,3 % для систем ПЕГ-10000-ВНТ). У класичному варіанті частотні залежності електропровідності при змінному струмі ($S_{ac}(f)$) складаються із двох внесків: об'ємної електропровідності (електропровідності при постійному струмі S_{dc} , яка не залежить від частоти) та електропровідності, яка викликається поляризацією і залежить від частоти. При концентраціях нанонаповнювача нижчих від порогу перколяції, коли перколяційний кластер ще не сформувався, електропровідність при постійному струмі дуже мала і спів розмірна з S_{dc} для ненаповненого ПЕГ. Тому визначальним фактором, який визначає електропровідність для досліджуваних систем при низькому вмісті ВНТ є поляризація. Оскільки електропровідність конденсатора, який заповнений діелектриком, прямопропорційна частоті, то залежність $S_{ac}(f)$ має бути лінійною. Однак, як видно з рис. 5, електропровідність для обох нанокompatивів в області низьких частот проявляє нелінійну поведінку. Поясненням цього явища може бути міжфазна поляризація (Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) polarization), яка викликана накопиченням об'ємного заряду на межі розподілу ВНТ-полімерна матриця, що, як правило, виникає у гетерогенних

системах, які складаються із компонентів з різними електропровідностями [22]. MWS-поляризація для гетерогенних нанонаповнених полімерних систем спостерігається у частотному діапазоні від 10^{-3} до 10^3 Гц, що добре корелює з результатами, приведеними на рис. 5. У роботі [21] для опису поляризаційних ефектів у системі ПЕ-Fe була запропонована ідея про те, що MWS-поляризація на межі розподілу полімер-наповнювач не є визначальним фактором, який викликає нелінійність електропровідності у низькочастотному діапазоні для наповнених полімерних систем. Важливу роль відіграє MWS-поляризація, яка викликана мережею розгалужених електропровідних кластерів із ВНТ, які ще не утворили перколяційний «неперервний» кластер. До порогу перколяції, відстань між нанотрубками недостатня для перескоку зарядів або для їх тунелювання. При накладанні зовнішнього електричного поля, на поверхнях сусідніх ВНТ, які розділені непровідною полімерною матрицею, накопичуються протилежні за знаком заряди. При цьому по всьому об'єму нанонаповненої системи утворюються велика кількість маленьких конденсаторів, які роблять значний вклад у електропровідність та діелектричну проникність систем. При зменшенні відстані між наповнювачами (вміст ВНТ більший за поріг перколяції), має місце тунелювання носіїв заряду, що приводить до зникнення MWS-поляризації даного типу.

Аналізуючи частотні залежності електропровідності (рис. 5), для систем на основі поліетерів з різною кристалічністю, можна побачити, що поляризаційні ефекти більш виражені для системи ПЕГ-400-ВНТ (завдяки поляризації електропровідність знижується на порядок). Цей факт можна пояснити різними механізмами утворення кластерів з ВНТ. При випадковій перколяції, що має місце для систем на основі ПЕГ-400, кластери можуть формуватися по всьому об'єму

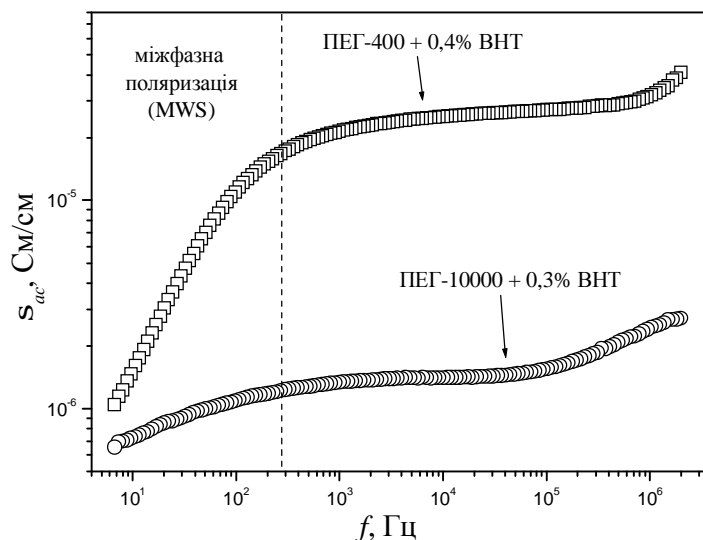


Рис. 5. Частотні залежності електропровідності для систем на основі поліетерів.

полімеру, що збільшує ймовірність виникнення MWS-поляризації для нанотрубок, розділених полімерним діелектриком. Тоді як для системи на основі ПЕГ-10000, через високу кристалічність, кластери формуються в умовах обмеженого об'єму, що знижує ймовірність MWS-поляризації із-за високої щільності кластера із ВНТ. Саме тому поляризаційні ефекти для системи ПЕГ-10000-ВНТ майже не проявляються (рис. 5.)

Перколяційна поведінка діелектричної проникності.

Діелектрична проникність є одним із ключових параметрів композиційних матеріалів, яка визначає їх функціональні характеристики і дає можливість застосовувати такі системи як основу для створення конденсаторів змінної ємності. Згідно з літературними даними, для нанопоповнених електропровідних систем в області перколяційного переходу відбувається різкий стрибок діелектричної проникності [6, 9].

На рис. 6. приведені залежності діелектричної проникності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів. З рис. 6. видно, що в області концентрацій наповнювача 0,4 - 0,6 % діелектрична проникність різко зростає. Так, при досягненні певної критичної концентрації, діелектрична проникність зростає у 19 та 45 разів для систем ПЕГ-10000-ВНТ та ПЕГ-400-ВНТ відповідно. Явище різкого зростання діелектричної проникності в області перколяційного переходу підтверджується і літературними даними [6, 9, 21]. Так у роботі [21] було показано, що діелектрична стала для системи на основі ПЕ після введення критичної концентрації Fe, зросла у 66 разів, у порівнянні з ненаповненою полімерною матрицею.

Згідно з рис. 6. для системи на основі ПЕГ-400 зростання діелектричної проникності більше ніж для систем на основі ПЕГ-10000. Така розбіжність у

поведінці діелектричної проникності пов'язана з різною кристалічністю даних систем, а також з різними механізмами утворення перколяційного кластера. Цю відмінність можна пояснити, використавши уявлення про механізм зростання діелектричної проникності при виникненні перколяційного кластера, який був запропонований у роботі Бергмана та Імрі [23].

Для перколяційних систем, наповнювачі утворюють електропровідні кластери і при досягненні порогу перколяції ці кластери з'єднуються у електропровідні канали, які проходять через весь об'єм системи. Кожні два електропровідні канали виступають у ролі конденсатора і характеризуються великою електроємністю, при чому ці канали з'єднані між собою паралельно. Як відомо, результуюча електроємність паралельно з'єднаних конденсаторів рівна сумі ємностей всіх конденсаторів. Саме тому при досягненні порогу перколяції діелектрична проникність систем різко зростає [23]. Відмінність у зростанні діелектричної проникності для систем на основі поліетерів можна пояснити, використовуючи описаний вище підхід. Як видно з рис. 3, для систем на основі ПЕГ-10000, завдяки зростанню кристалічної фази, перколяційний кластер формується дуже щільним, що збільшує кількість контактів між нанотрубками, але знижує його поверхню взаємодії з полімерною матрицею. Для системи ПЕГ-400-ВНТ має місце випадкова перколяція, яка відбувається по всьому об'єму, що приводить до більш розгалуженої структури перколяційного кластера, який має більшу площу поверхні. Відомо, що ємність конденсатора прямопропорційна площі поверхні взаємодії з діелектриком, тому для системи на основі ПЕГ-400 діелектрична проникність, після порогу перколяції, виявляється більшою за проникність для системи ПЕГ-10000-ВНТ.

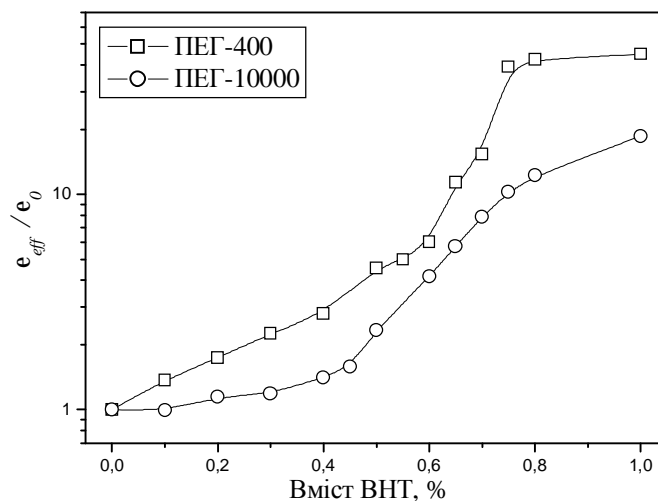


Рис. 6. Залежність діелектричної проникності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів. Залежність приведена у відносних координатах для кращої наочності. e_{eff} – діелектрична проникність наповненої системи, e_0 – діелектрична проникність полімерної матриці.

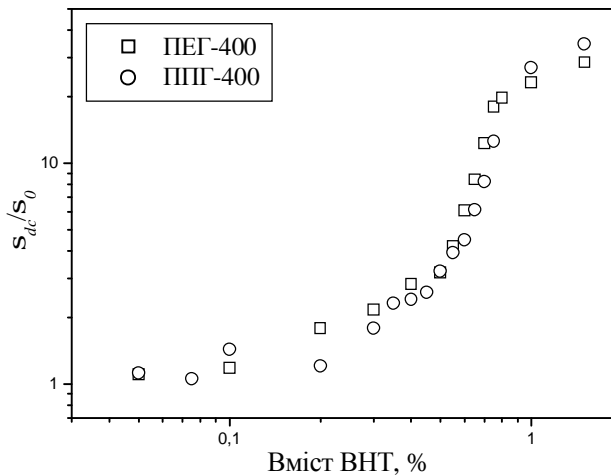


Рис. 7. Залежність електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів.

Згідно з теорією перколяції, співвідношення між діелектричною проникністю та вмістом електропровідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [9]:

$$e_{eff} \propto (p_c - p)^{-q} \text{ при } p < p_c, \quad (6)$$

де e_{eff} – діелектрична проникність нанонаповненої системи, p – масова частка електропровідного нанонаповнювача, p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (порог перколяції), q – показник степеня, критичний індекс діелектричної проникності.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (6) для опису експериментальних даних (рис. 6.) визначили значення порогів перколяції p_c для систем на основі поліетерів. Значення порогів перколяції (p_c) для систем ПЕГ-10000-ВНТ та ПЕГ-400-ВНТ становлять $0,42 \pm 0,04$ % та $0,57 \pm 0,04$ % відповідно. Ці значення добре корелюють зі значеннями порогів перколяції, отриманих з даних для електропровідності. Проте p_c , визначені з даних для діелектричної проникності є вищими за значення p_c для даних електропровідності. Ця відмінність пояснюється тим, що для різкого зростання електропровідності достатньо небагато електропровідних каналів, а для зростання діелектричної проникності необхідна більша їх кількість, що і приводить до вищих значень порогів перколяції.

2.2. Вплив топології полімерної матриці.

Важливим є питання впливу топології полімерної матриці на перколяційну поведінку нанонаповнених систем. Для його з'ясування були проведені дослідження електропровідності систем на основі поліетерів однакової молекулярної маси, але різної топологічної будови: поліетиленгліколю, який не має бічних відгалужень та поліпропіленгліколю, який має по одній бічній групі у кожній мономерній ланці. На рис. 7 приведені залежності електропровідності від вмісту ВНТ для систем на основі ПЕГ та ППГ.

З рис. 7 видно, що перколяційну криві для систем на основі ПЕГ та ППГ мають однаковий характер та однакові значення електропровідностей. Обидві системи проявляють перколяційну поведінку і характеризуються однаковим порогом перколяції. Відхилення експериментальних результатів для систем ПЕГ-ВНТ та ППГ-ВНТ, зображені на рис. 7 знаходяться у межах похибки. Отже, аналізуючи дані рис. 7, можна зробити висновок, що топологія полімерної матриці не впливає на перколяційну поведінку і на перколяційну характеристики нанонаповнених систем на основі поліетерів. Проте, на нашу думку, вплив топології можливо буде спостерігатися при більшій довжині бокових груп або при вищій молекулярній масі полімеру. Такі висновки потребують більш детальних експериментальних підтверджень, що і стане темою наших наступних публікацій.

Висновки

В результаті проведених досліджень було вивчено вплив особливостей полімерної матриці на перколяційну поведінку систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що кристалічність полімерної матриці впливає на перколяційну поведінку нанонаповнених систем на основі поліетерів. Значення порогів перколяції для досліджуваних систем були визначені у рамках теорії перколяції та незалежного підходу і отримані результати показали значну кореляцію. Було зроблене припущення, що величина порогу перколяції обернено пропорційне до кристалічності полімерної матриці, так як для системи на основі ПЕГ-10000, поріг перколяції складав 0,39 %, а для системи на основі ПЕГ-400 - 0,50 %. Запропонована схема утворення перколяційного кластера у нанонаповнених системах з високим ступенем кристалічності. Встановлено, що електропровідність систем, наповнених ВНТ, значний вклад вносять поляризаційні ефекти:

поляризація на межі полімер-наповнювач та поляризація, яка виникає між двома сусідніми нанотрубками, розділеними діелектриком. Діелектрична проникність систем на основі поліетерів також проявляє перколяційну поведінку. При досягненні порогу перколяції, для систем ПЕГ-400-ВНТ, діелектрична проникність зростає у 45 разів у порівнянні з ненаповненою матрицею. Було показано, що діелектрична проникність перколяційних систем залежить від розгалуженості перколяційного кластера. Така нелінійна поведінка діелектричної проникності дає змогу

використовувати дані системи для створення конденсаторів змінної ємності, а також різного типу діелектричних матеріалів. Перколяційна поведінка систем на основі поліетерів не залежить від топології полімерної матриці.

Лисенков Е.А. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;

Яковлев Ю.В. - аспірант відділу фізики полімерів;

Клепко В.В. - доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу фізики полімерів.

- [1] C. Huang, Q. Zhang, J. Su, J. Appl. Phys. Lett. 82, 3502 (2003).
- [2] Y. Rao, P. Wong, IEEE Proc. Electron Compon. Technol. 59, 92 (2002).
- [3] T.K. Kundu, D. Chakravorty, Appl. Phys. Lett. 67, 2732 (1995).
- [4] C. Chiteme, D.S. McLachlan, Phys. Rev. B. 67, 024206 (2003).
- [5] Z.-M. Dang, J.-B. Wu, L.-Z. Fan, C.-W. Nan, Chem. Phys. Lett. 376, 389 (2003).
- [6] L. Wang, Z.-M. Dang, Appl. Phys. Lett. 87, 042903 (2005).
- [7] A. Spanoudaki, R. Pelster, Phys. Rev. B., 64, pp. 064205-064209 (2001).
- [8] Z.-M. Dang, Y.-H. Zhang, S. Tjong, Synth. Met. 146, 79 (2004).
- [9] Y.J. Li, M. Xu, J.Q. Feng, Z.-M. Dang, Appl. Phys. Lett. 89, 072902 (2006).
- [10] J. Xu, C.P. Wong, Appl. Phys. Lett. 87, 082907 (2005).
- [11] A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, J.C. Majeste, E. Gehin, Compos. A. 36, 1545 (2005).
- [12] Е.А. Лисенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, Ю.А. Куницький, Фізика і хімія твердого тіла, 11(2), 361 (2010).
- [13] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics, 33, 1737 (1995).
- [14] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров (Химия, Ленинград, 1990).
- [15] H.W. Chen, F.C. Chang. Polymer 42, 9763 (2001).
- [16] S.D. McCullen, D.R. Stevens, W.A. Roberts, S.S. Ojha, L.I. Clarke, R.E. Gorga, Macromolecules 40(4), 997 (2007).
- [17] S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 27(25), 1722 (1971).
- [18] I. Webman, J. Jortner, M.H. Cohen, Phys. Rev. B. 16(6), 2593 (1977).
- [19] S. Jana, W.-H. Zhong, J. of Appl. Polym. Sci. 106, 3359 (2007).
- [20] Z.-M. Dang, Y.-H. Lin, C.W. Nan, Adv. Mater. 15, 1625 (2003).
- [21] I. Chodak, I. Krupa, J. of Mater. Sci. Lett. 18, 1457 (1999).
- [22] F. Kremer, A. Schönhal, Broadband Dielectric Spectroscopy (Springer-Verlag, 2003).
- [23] D.J. Bergman, Y. Imry, Phys. Rev. Lett. 39, 1222 (1977).