

ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАПОВНЮВАЧА НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков¹, Ю. В. Яковлєв², В. В. Клепко²

¹Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського
Миколаїв, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Київ, Україна

Надійшла до редакції 10. 02. 2014

Використовуючи методи імпедансної спектроскопії та оптичної мікроскопії проведено дослідження мікроструктури, електричних та діелектричних властивостей систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що досліджувані системи проявляють перколяційну поведінку. Виявлено, що при використанні функціоналізованих нанотрубок поріг електричної перколяції збільшується з 0,44 % до 0,55 %. Встановлено, що поріг перколяції для діелектричної проникності зростає при використанні нанотрубок, функціоналізованих ОН-групами.

Ключові слова: нанокompозити, перколяційна поведінка, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, функціоналізація нанотрубок.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лысенков, Ю. В. Яковлев, В. В. Клепко

Используя методы импедансной спектроскопии и оптической микроскопии проведено исследование микроструктуры, электрических и диэлектрических свойств систем на основе полиэтиленгликоля и углеродных нанотрубок. Установлено, что исследуемые системы проявляют перколяционное поведение. Обнаружено, что при использовании функционализированных нанотрубок порог электрической перколяции увеличивается с 0,44 % до 0,55 %. Установлено, что порог перколяции для диэлектрической проницаемости растет при использовании нанотрубок, функционализированных ОН-групами.

Ключевые слова: нанокompозиты, перколяционное поведение, углеродные нанотрубки, электропроводность, функционализация нанотрубок.

INFLUENCE OF THE FILLER'S SURFACE FUNCTIONALIZATION ON PERCOLATIVE BEHAVIOR OF SYSTEMS BASED ON POLYETHYLENE GLYKOL AND CARBON NANOTUBES

Е. А. Lysenkov, Yu. V. Yakovlev, V. V. Klepko

The research of microstructure, electric and dielectric properties of the systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes is done using the methods of impedance spectroscopy and optical microscopy. It is set that the probed systems show the percolation behavior. It is discovered that the threshold of electric percolation is increased from 0,44 % to 0,55 % after the use of functionalized nanotubes. It is set that the threshold of dielectric percolation grows after the use of OH-functionalized nanotubes.

Keywords: nanocomposites, percolation behavior, carbon nanotubes, conductivity, functionalization of nanotubes.

ВСТУП

Полімерні наноккомпозити, наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ), привертають значну увагу науковців вже понад 20 років.

Цей інтерес визначається, здебільшого, унікальними властивостями ВНТ, що дозволяє використовувати композити, наповнені ними, у багатьох областях: від електроніки до матеріалознавства [1].

Так, завдяки високим міцнісним характеристикам ВНТ, наповнені ними наноккомпозити, мають виняткові механічні властивості, навіть при невеликому вмісті нанотрубок у полімерній матриці [2].

Також, ВНТ є досить термостійкими, тому з їх введенням можна значно збільшити термостабільність і температурний інтервал використання полімерної матриці [3]. Завдяки своїй високій електричній провідності (яка може досягати значення 100 См/см), ВНТ, введені у полімер, здатні утворювати в ізоляційному середовищі електропровідну сітку, що може використовуватися для створення електропровідних покриттів [4].

Властивості полімерних наноккомпозитів, наповнених ВНТ, залежать від багатьох чинників, таких як, наприклад, природа полімеру, процес виготовлення наноккомпозитів, тип і вміст самих ВНТ та ін. [5]. Проте, існує два ключові фактори, які найбільше впливають на структуру та властивості ВНТ-вмісних полімерних систем: дисперсність ВНТ і їх агрегативна стійкість [3, 6]. Для поліпшення дисперсності та запобігання агрегації ВНТ, застосовуються різні методи [5, 7, 8]. Одним із таких методів є введення до складу системи третього компонента, який, зазвичай, має неорганічну природу і характеризується нанорозмірами [9]. Проте, цей метод має ряд недоліків, основними з яких є індивідуальний підбір неорганічних компонентів для кожної матриці, висока вартість наповнювача і т. д.

Іншим підходом для вирішення цієї проблеми є використання модифікованих ВНТ. Основним методом модифікації ВНТ є їх хімічна функціоналізація, тобто ковалентне прищеплення функціональних груп на поверхню нанотрубок [10]. Встановлено, що функціоналізація ВНТ приводить до їх

кращої дисперсності у полімерній матриці [7]. Крім того, функціональні групи, які містяться на поверхні нанотрубок, можуть призводити до сильної міжфазної взаємодії між матрицею та ВНТ, що призводить до механічного зміцнення наноккомпозиту [11].

Ковалентна функціоналізація поверхні ВНТ призводить до переходу від sp^2 до sp^3 гібридизації, що призводить до втрати у нанотрубці π -спряженої системи і тому це може впливати на їх електричні властивості. Проте, як показано у роботах [12, 13], негативний вплив ковалентної функціоналізації на провідність ВНТ можна подолати або високим ступенем дисперсності, або використанням функціональних груп, які виступають у ролі електронних донорів. Отже, дослідження впливу функціоналізації ВНТ на структуру та властивості полімерних наноккомпозитів є дуже важливими і актуальними. Тому метою даної роботи було вивчення впливу ОН-функціоналізації нанотрубок на перколяційну поведінку модельних систем на основі поліетиленгліколю та ВНТ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

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

Поліетиленгліколь $M_w = 400$ (ПЕГ-400), виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. Багатошарові ВНТ виробництва компанії «TimesNano» (Китай) виготовлені методом CVD при вмісті мінеральних домішок <5 %. Пітома поверхня — 200 м²/г, зовнішній діаметр 10—20 нм, внутрішній діаметр 5—10 нм, довжина 10—30 мкм. Пітома провідність σ ВНТ становить 100 См/см. Функціоналізовані ВНТ (ВНТ-ОН) виготовлені за такою ж методикою та характеризуються такими ж параметрами. Відмінністю ВНТ та ВНТ-ОН є наявність на поверхні останніх 3 % ОН-груп. Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 годин при 80—100 °С та залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування у розплаві при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст ВНТ

варіювали в межах (0,1—2) мас. %. (далі %). 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

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}},$$

де: S — площа зразка; d — товщина зразка, використовуючи методику, описану в [14]. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц — 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Для отримання мікрознімків систем, що досліджувалися, використовували оптичний мікроскоп (Ningbo Sunny Instruments Co., Ltd, Китай), в окуляр якого вмонтовано цифровий апарат, з'єднаний з комп'ютером. Досліджені зразки поміщали у склянку комірку, товщиною 100 мкм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для встановлення впливу функціоналізації ВНТ на структуру та властивості наноконструктивів, проводили дослідження мікроструктури, електричних та діелектричних характеристик систем на основі ПЕГ.

Мікроструктура наноконструктивів ПЕГ-ВНТ

На рис. 1. зображені мікрофотографії наноконструктивів на основі ПЕГ. Судячи із мікрознімків, у досліджуваних системах при наповненні нанотрубками різних типів утворюються фракталоподібні агрегати. У випадку введення ВНТ-ОН, агрегати утворюються більш розпушені, що пояснюється дією сил відштовхування між функціоналізованими нанотрубками.

Видно, що для вмісту 0,2 % нанотрубок, для двох типів ВНТ, утворюються поодинокі кластери, які не контактують між собою (рис. 1, а, б).

При вмісті 0,5 %, у системі ПЕГ-ВНТ спостерігається утворення перколяційного

кластера (сполучення поодиноких агрегатів у нерозривну структуру) (рис. 1, в). Проте для системи ПЕГ-ВНТ-ОН, перколяційний кластер не утворюється при даній концентрації (рис. 1, з). При вмісті 0,75 % нанотрубок, для обох типів систем спостерігається утворення нескінченних кластерів та тривимірної перколяційної сітки, яка пронизує весь об'єм наноконструктиву (рис. 1, д, е).

Перколяційна поведінка електропровідності

На рис. 2. зображена залежність електропровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-ВНТ-ОН. Стрибкоподібна зміна електропровідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4—1,5 %. При вмісті 1,5 % нанотрубок електропровідність обох систем майже на порядок вища за електропровідність до порогу перколяції.

Згідно з перколяційною теорією, у системах після порогу перколяції, співвідношення між електропровідністю та вмістом електропровідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [15]:

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

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.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (1) для опису експериментальних даних (рис. 2) визначили значення порогів перколяції p_c та критичних індексів t , які характеризують структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Значення порогу перколяції (p_c) для системи ПЕГ-ВНТ, становить 0,44 %, а $t = 1,20 \pm 0,08$. Таке значення критичного індексу свідчить про утворення квазі-двовимірної перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [16].

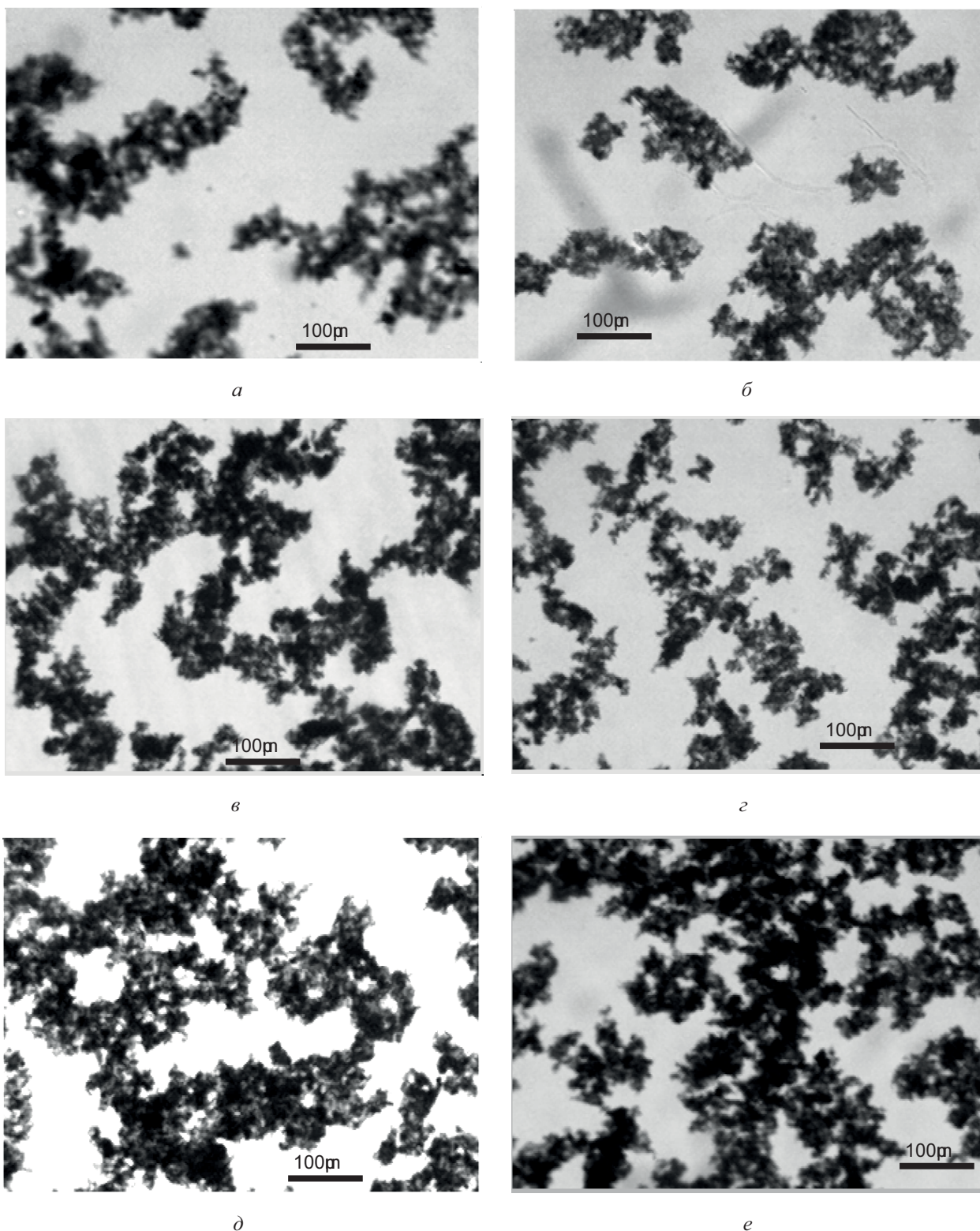


Рис. 1. Мікрофотографії нанокompозитів на основі ПЕГ, наповненого 0,2 % (а, б), 0,5 % (в, г), 0,75 % (д, е) ВНТ (а, в, д) та ВНТ-ОН (б, г, е)

При апроксимації експериментальних залежності $\sigma(p)$ для систем ПЕГ-ВНТ-ОН, $p_c = 0,55 \%$, а $t = 1,34 \pm 0,07$. Значення порогів перколяції добре корелюють з даними мікроскопії, які вказують на утворення нескінченного кластера у системі ПЕГ-ВНТ при вмісті наповнювача $< 0,5 \%$, а для системи

ПЕГ-ВНТ-ОН в області концентрацій 0,5—0,75 %. З отриманих значень порогів перколяції видно, що для систем, які містять нефункціоналізовані ВНТ, перколяційний електропровідний кластер утворюється при менших концентраціях нанотрубок ніж при використанні ВНТ-ОН. Значення критичного

індексу для системи ПЕГ-ВНТ-ОН більше ніж для системи ПЕГ-ВНТ. Більше значення t вказує на зростання розмірності структури кластерів і більш рівномірний розподіл ВНТ-ОН у полімерній матриці [16]. З рис. 2 також видно, що електропровідність зразків ПЕГ-ВНТ після порогу перколяції більша за електропровідність зразків ПЕГ-ВНТ-ОН. Це свідчить про те, що під час формування перколяційної сітки із нанотрубок між ними утворюється більше прямих контактів, що зменшує дисипацію електричної енергії при переносі зарядів та забезпечує вищу електропровідність.

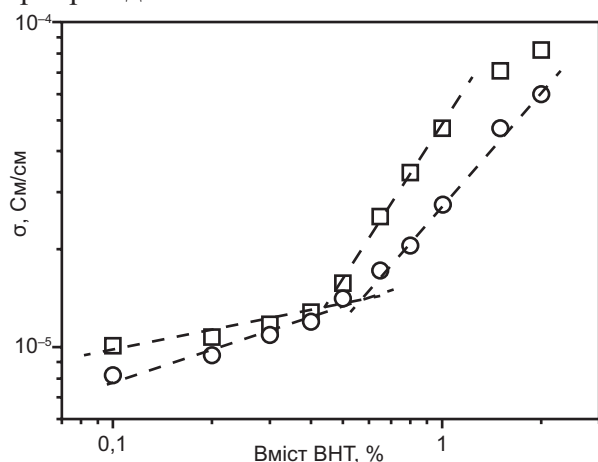


Рис. 2. Залежність електропровідності від вмісту наповнювача для систем на основі ПЕГ-400, наповненого ВНТ (-□-) та ВНТ-ОН (-○-)

Відмінності у значеннях порогів перколяції, критичних індексів та рівнів електропровідності для систем, наповнених різними типами нанотрубок можна пояснити наступним чином.

Електропровідність нанонаповнених полімерних композитів забезпечується існуванням двох механізмів переносу зарядів: дрейф електронів через неперервні перколяційні кластери із нанотрубок, які утворюють прямі контакти між собою та стрибковий механізм, який реалізується при відсутності прямих контактів між частинками наповнювача [17, 18].

До порогу перколяції (виникнення нескінченного кластера) основним механізмом електропровідності є стрибковий механізм, тобто перескок зарядів із однієї нанотрубки на іншу, тому електропровідність оберненопропорційно залежить від відстані між

ВНТ. Після порогу перколяції, коли ВНТ утворюють прямі контакти, величина електропровідності залежить від кількості провідних кластерів та від кількості вільних носіїв заряду у ВНТ. Функціоналізація ВНТ приводить до зниження кількості вільних електронів у нанотрубці через їх хімічну взаємодію з -ОН групою.

Також, за рахунок присутності на поверхні нанотрубок -ОН груп відбувається покращена взаємодія олігомерних ланцюгів з модифікованою поверхнею, а це, в свою чергу, призводить до появи шару адсорбованих молекул, які порушують електричні контакти та збільшують відстань між нанотрубками в кластерах.

Крім того порушення хімічної будови нанотрубок при модифікуванні значно погіршує їх власну електропровідність. Отже хімічна модифікація нанотрубок сприяє кращому розподіленню нанотрубок та розбиванню їх агрегатів, але при цьому погіршує електропровідність систем, що містять електропровідні наповнювачі такого типу. Ці факти і пояснюють ефект зниження рівня електропровідності та порогу перколяції нанокомпозитів при використанні функціоналізованих ВНТ у порівнянні з нефункціоналізованими.

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 нанонаповнених електропровідних систем в області перколяційного переходу відбувається різкий стрибок діелектричної проникності [19, 20]. На рис. 3. приведені залежності діелектричної проникності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів.

З рис. 3. видно, що в області концентрацій наповнювача 0,7—1,5 % діелектрична проникність різко зростає. Так, при досягненні певної критичної концентрації, діелектрична проникність зростає у 14 та 6 разів для систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-ВНТ-ОН відповідно.

Явище різкого зростання діелектричної проникності в області перколяційного переходу підтверджується і літературними даними [19—21]. Так у роботі [21] було показано, що діелектрична стала для системи на основі ПЕ після введення критичної концентрації частинок Fe, зросла у 66 разів, у порівнянні з ненаповненою полімерною матрицею.

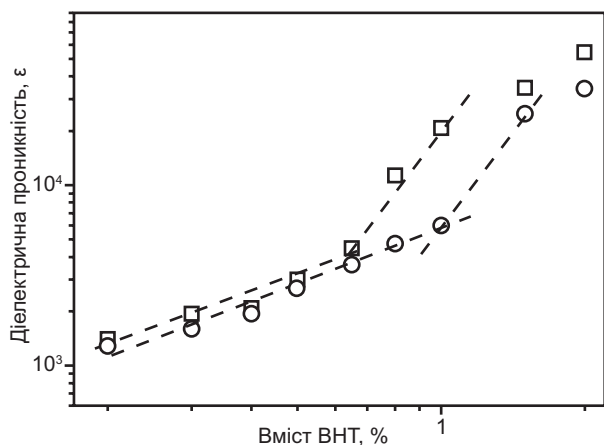


Рис. 3. Залежність діелектричної проникності від вмісту нанотрубок для систем на основі ПЕГ-400, наповненого ВНТ (-□-) та ВНТ-ОН (-○-) на частоті 1 кГц

Для перколяційних систем, наповнювачі утворюють провідні кластери і при досягненні порогу перколяції ці кластери з'єднуються у провідні канали, які проходять через весь об'єм системи.

Кожні два провідні канали виступають у ролі електродів 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 [22].

Відмінність у зростанні діелектричної проникності для систем, наповнених різними нанотрубками можна пояснити наступним чином. Для системи ПЕГ-ВНТ має місце випадкова перколяція, яка відбувається по всьому об'єму, що приводить до розгалуженої структури перколяційного кластера, який має велику площу поверхні.

Відомо, що ємність конденсатора прямопропорційна площі поверхні взаємодії з діелектриком та оберненопропорційна відстані між електродами. Завдяки наявності

функціональних –ОН груп на поверхні ВНТ, відстань між ними та утвореними кластерами зростає, що приводить до зниження загальної ємності системи. Тому для системи ПЕГ-ВНТ діелектрична проникність, після порогу перколяції, виявляється більшою за проникність для системи ПЕГ-ВНТ-ОН.

Згідно з теорією перколяції, співвідношення між діелектричною проникністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [20]:

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

де ε — діелектрична проникність нанонаповненої системи, p — масова частка провідного 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. (2) для опису експериментальних даних (рис. 3) визначили значення порогів перколяції p_c для систем на основі поліетерів.

Значення порогів перколяції (p_c) для систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-ВНТ-ОН становлять $0,65 \pm 0,05$ % та $1,0 \pm 0,1$ % відповідно. Ці значення добре корелюють зі значеннями порогів перколяції, отриманих з даних для провідності. Проте p_c , визначені з даних для діелектричної проникності є вищими за значення p_c для даних провідності.

Ця відмінність пояснюється тим, що для різкого зростання провідності достатньо небагато провідних каналів, а для зростання діелектричної проникності необхідна більша їх кількість, що і приводить до вищих значень порогів перколяції.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень було вивчено вплив функціоналізації нанонаповнювача на структуру та властивості систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що досліджувані системи проявляють перколяційну поведінку.

Виявлено, що використання функціоналізованих ВНТ призводить до зростання порогу перколяції нанокомпозитних систем

з 0,44 % (у випадку нефункціоналізованих ВНТ) до 0,55 %. Це відбувається завдяки перешкодам, що створюють –ОН групи та поверхні ВНТ, які приводять до зниження електропровідності.

Показано, що значення порогів перколяції підтверджується мікроскопічними знімками. Встановлено, що діелектрична проникність досліджуваних систем також проявляє перколяційну поведінку та залежить від функціоналізації ВНТ. Показано, що у випадку застосування ОН-функціоналізованих ВНТ, система досягає порогу перколяції при 1 % ВНТ, тоді як для нефункціоналізованих ВНТ, поріг перколяції становить 0,65 %. Така поведінка виникає через зростання відстані між модифікованими нанотрубками.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ajayan P. M., Stephan O., Colliex C., Trauth D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite // *Science*. — 1994. — Vol. 265. — P. 1212—1214.
2. Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature*. — 1996. — Vol. 381. — P. 678—680.
3. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J., Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites // *Mater. Sci. Eng.* — 2009. — Vol. 63. — P. 100—125.
4. Grossiord N., Loos J., Regev O., Koning C. E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites // *Chem. Mater.* — 2006. — Vol. 18. — P. 1089—1099.
5. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer Nanocomposites containing carbon nanotubes // *Macromolecules*. — 2006. — Vol. 39. — P. 5194—5205.
6. Xie X., Mai Y., Zhou X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review // *Mater. Sci. Eng.* — 2005. — Vol. 49. — P. 89—112.
7. Ma P., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymerbased nanocomposites: A review // *Compos. Part A: Appl. Sci.* — 2010. — Vol. 41. — P. 1345—1367.
8. Vaisman L., Wagner H. D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2006. — Vol. 128—130. — P. 37—46.
9. 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 // *Composites Science and Technology*. — 2012. — Vol. 72. — P. 1191—1195.
10. Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes // *Top. Curr. Chem.* — 2005. — Vol. 245. — P. 193—237.
11. Shofner M. L., Khabashesku V. N., Barrera E. V. Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites // *Chem. Mater.* — 2006. — Vol. 18. — P. 906—913.
12. Kim Y. J., Shin T. S., Choi H. D., Kwon J. H., Chung Y., Yoon H. G. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy // *Carbon*. — 2005. — Vol. 43. — P. 23—30.
13. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J. M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy // *Carbon*. — 2004. — Vol. 42. — P. 323—329.
14. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly (hydroxyethyl acrylate) /water hydrogels // *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*. — 1995. — Vol. 33. — P. 1737.
15. Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories // *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Vol. 27, No. 25. — P. 1722—1725.
16. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. — London: Taylor and Francis, 1994. — 318 p.
17. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* — 2009. — Vol. 69. — P. 1486—1498.
18. Jiang M. J., Dang Z. M., Xu H. P. Giant dielectric constant and resistance-pressure sensitivity in carbon nanotubes/rubber nanocomposites with low percolation threshold // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 90, No. 4. — P. 42914—42914.
19. Wang L., Dang Z.-M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87. — P. 042903—04906.
20. Li Y. J., Xu M., Feng J. Q., et. al. Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 89. — P. 072902—07909.
21. Chodak I., Krupa I. «Percolation effect» and

mechanical behavior of carbon black filled polyethylene // *J. of Mater. Sci. Lett.* — 1999. — Vol. 18. — P. 1457—1462.

22. Bergman D. J., Imry Y. Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — Vol. 39. — P. 1222—1228.

LITERATURA

1. Ajayan P. M., Stephan O., Colliex C., Trauth D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite // *Science.* — 1994. — Vol. 265. — P. 1212—1214.
2. Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature.* — 1996. — Vol. 381. — P. 678—680.
3. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J., Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites // *Mater. Sci. Eng.* — 2009. — Vol. 63. — P. 100—125.
4. Grossiord N., Loos J., Regev O., Koning C. E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites // *Chem. Mater.* — 2006. — Vol. 18. — P. 1089—1099.
5. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer Nanocomposites containing carbon nanotubes // *Macromolecules.* — 2006. — Vol. 39. — P. 5194—5205.
6. Xie X., Mai Y., Zhou X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review // *Mater. Sci. Eng.* — 2005. — Vol. 49. — P. 89—112.
7. Ma P., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymerbased nanocomposites: A review // *Compos. Part A: Appl. Sci.* — 2010. — Vol. 41. — P. 1345—1367.
8. Vaisman L., Wagner H. D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2006. — Vol. 128—130. — P. 37—46.
9. 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 // *Composites Science and Technology.* — 2012. — Vol. 72. — P. 1191—1195.
10. Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes // *Top. Curr. Chem.* — 2005. — Vol. 245. — P. 193—237.
11. Shofner M. L., Khabashesku V. N., Barrera E. V. Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites // *Chem. Mater.* — 2006. — Vol. 18. — P. 906—913.
12. Kim Y. J., Shin T. S., Choi H. D., Kwon J. H., Chung Y., Yoon H. G. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy // *Carbon.* — 2005. — Vol. 43. — P. 23—30.
13. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J. M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy // *Carbon.* — 2004. — Vol. 42. — P. 323—329.
14. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly (hydroxyethyl acrylate) /water hydrogels // *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics.* — 1995. — Vol. 33. — 1737 p.
15. Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories // *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Vol. 27, No. 25. — P. 1722—1725.
16. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. — London: Taylor and Francis, 1994. — 318 p.
17. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* — 2009. — Vol. 69. — P. 1486—1498.
18. Jiang M. J., Dang Z. M., Xu H. P. Giant dielectric constant and resistance-pressure sensitivity in carbon nanotubes/rubber nanocomposites with low percolation threshold // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 90, No. 4. — P. 42914—42914.
19. Wang L., Dang Z.-M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87. — P. 042903—04906.
20. Li Y. J., Xu M., Feng J. Q., et. al. Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 89. — P. 072902—07909.
21. Chodak I., Krupa I. «Percolation effect» and mechanical behavior of carbon black filled polyethylene // *J. of Mater. Sci. Lett.* — 1999. — Vol. 18. — P. 1457—1462.
22. Bergman D. J., Imry Y. Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — Vol. 39. — P. 1222—1228.