

УДК 539.266+536.63

Особливості релаксаційних процесів у системі ППГ–КНТ поблизу порога перколяції

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

¹Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського

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

Методом імпедансної спектроскопії досліджено діелектричні властивості та провідність систем на основі поліпропіленгліколю з $M_w=400$ (ППГ400) та карбонатотрубок (КНТ) в області перколяційного переходу. Виявлено, що за концентрації КНТ $\sim 0,45$ % у системі ППГ400–КНТ спостерігається перколяційний перехід, що проявляється в стрибкоподібній зміні провідності та часу α -релаксації.

Ключові слова: поліпропіленгліколь, карбонатотрубки, діелектрична релаксація, перколяція.

Вступ.

Протягом останнього часу широко досліджується питання перколяційних переходів у полімерних системах, наповнених карбонатотрубками (КНТ) [1, 2]. Ці дослідження мають як прикладний, так і фундаментальний інтерес. Прикладне значення полягає у можливості створення на основі систем полімер–КНТ різних провідних покриттів, сенсорних та енергетичних пристроїв тощо. Своїх унікальних електричних і термодинамічних властивостей ці нанокompatитні системи набувають завдяки утворенню перколяційних кластерів з КНТ у діелектричному середовищі, причому у більшості випадків поріг перколяції спостерігається вже за надзвичайно малих (десяти і навіть соті долі) концентрацій КНТ [2]. Такий порівняно низький поріг перколяції пояснюється анізотрією форми КНТ, так відношення діаметр/довжина може бути більше 1000.

З фундаментального погляду ці дослідження викликають значний інтерес через подібність перколяційних переходів і критичних явищ. Відомо, що при перколяційному переході, завдяки утворенню неперервного кластера, стрімко змінюється більшість властивостей наповненої системи, зокрема, електричні та релаксаційні характеристики [3].

Відомо, що на діелектричну поведінку системи мають сильний вплив розподіл заряду в середині системи та тепловий рух полярних груп. Саме тому дослідження релаксаційних процесів є важливим підходом до отримання інформації про природу і типи молекулярних рухів і розподіл наповнювача в системі, що залежить від його хімічного складу, молекулярної структури, морфології та ін. [4]. У таких випадках

перколяційна теорія незамінна для дослідження складних і нерегулярних геометрій структури, порядку та безпорядку в реальних системах [2], а також отримання, в результаті аналізу, відомостей про їх поведінку. Для опису перколяційної поведінки нанонаповнених систем використовують скейлінговий підхід, який дає уявлення про процеси структурування, які відбуваються при утворенні неперервного кластера [3].

Велика кількість публікацій, присвячена дослідженню полімерних систем, наповнених КНТ, не розкриває достатньою мірою фізичних особливостей поведінки електричних і релаксаційних властивостей поблизу перколяційної точки [2, 5, 6]. Так, наприклад, у роботі [5] досліджуються властивості систем на основі епоксиду та КНТ. Було встановлено, що поріг перколяції для цієї системи становить 0,6 %. Автори роботи [6] визначили поріг перколяції для системи полікарбонат–КНТ, який становив 5 %. Саме тому метою цієї роботи було дослідження електричних і релаксаційних властивостей систем на основі поліпропіленгліколю (ППГ) і КНТ поблизу перколяційної точки та їх аналіз, використовуючи перколяційну теорію та скейлінговий підхід.

Експериментальна частина.

Для дослідження використовували нанокompatити на основі ППГ і КНТ.

Поліпропіленгліколь з M_w 400 виробництва компанії Aldrich був обраний полімерною матрицею. Багатошарові КНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD за вмісту мінеральних добавок 0,1 %. Питома поверхня 190 м²/г,

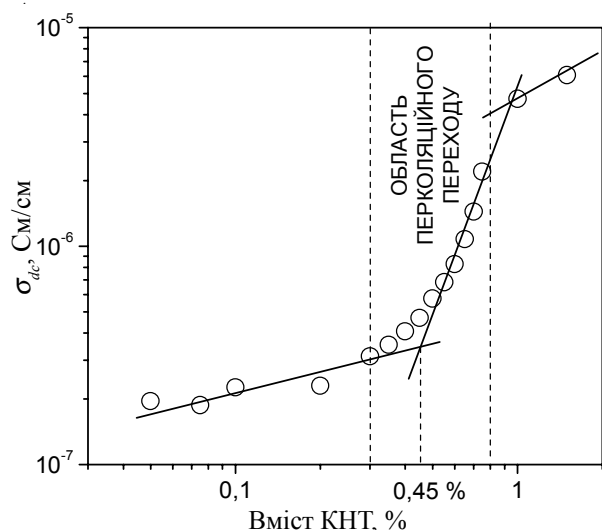


Рис. 1. Залежність провідності за постійного струму системи ППГ–КНТ від вмісту нанотрубок за температури 293 К

зовнішній діаметр 20 нм, довжина 5÷10 мкм [7]. Питома провідність (σ) спресованих КНТ (за тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см.

Перед використанням ППГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2–6 год. за температури 80–100 °С і залишкового тиску 300 Па. Нанокompозити були виготовлені методом ультразвукового змішування за нормальних умов за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст наповнювача становив 0,1÷5,0 % мас. (далі %).

Дослідження електричних і діелектричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000. Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Виміри проводили за кімнатної температури в частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 зображена залежність провідності за постійного струму від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ППГ–КНТ. Стрибокподібна зміна провідності, яка спостерігається в концентраційному діапазоні 0,3–0,7 %, пов'язана з перколяційним переходом. За вмісту 0,7 % КНТ провідність системи майже на два порядки вища за провідність до перколяції. Значення порогу перколяції (p_c) для системи ППГ–КНТ становить 0,45 %. З рис. 1 також видно, що в області перколяційного переходу провідність нелінійно зростає зі збільшенням вмісту КНТ у системі.

Подальшим етапом дослідження було вивчення поведінки діелектричних характеристик в області перколяційного переходу.

При аналізі даних діелектричної релаксаційної спектроскопії використовували декілька функцій:

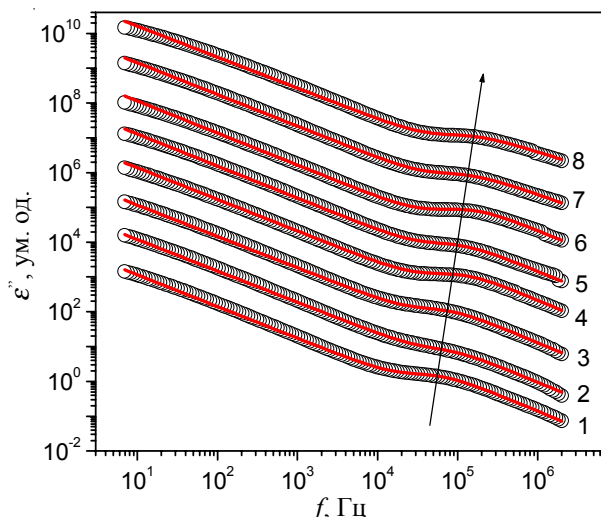


Рис. 2. Залежність уявної частини діелектричної проникності від частоти для нанокompозитів на основі ППГ–КНТ. Вміст наповнювача: 0,35 (1); 0,40 (2); 0,45 (3); 0,50 (4); 0,55 (5); 0,60 (6); 0,65 (7) і 0,70 % (8). Пусті кола – експериментальні дані, суцільна лінія – апроксимація емпіричною функцією Гавриляка-Негамі

комплексну діелектричну проникність (ϵ^*) [8, 9], комплексний електричний модуль (M^*) [8–12] і комплексний імпеданс (Z^*) [8].

Однотимчасне використання цих функцій при аналізі даних діелектричної релаксаційної спектроскопії дало змогу розділити та ідентифікувати вклади різних релаксаційних процесів. Результати, отримані з використанням усіх зазначених підходів, доповнюють одне одного, що дало можливість у найбільш повному вигляді проаналізувати діелектричні спектри нанокompозитів.

На рис. 2. подані частотні залежності діелектричних втрат для нанокompозитів ППГ–КНТ. Високі значення ϵ'' за низьких частот, згідно з [8], пов'язані з ефектом блокування електродів, викликаним поляризацією просторового заряду.

Ізотерми ϵ'' (рис. 2) в області високих частот мають немонотонний характер і виявляють слабо виражені максимуми, які відповідають α -релаксації. З ростом концентрації КНТ вершини цих максимумів, як показано стрілкою на рис. 2, зсуваються в область вищих частот.

Для кількісного аналізу діелектричних спектрів нами була використана емпірична функція, яка враховує вклад релаксації провідності та α -релаксації:

$$\epsilon''(\omega) = k\omega^{-s} + \Delta\epsilon' \frac{\sin(\beta\theta)}{(1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)})^{\beta/2}}, \quad (1)$$

$$\theta = \arctan((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2) / (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2))), \quad (2)$$

$$\Delta\epsilon' = \epsilon'_u - \epsilon'_r, \quad (3)$$

$$\omega = 2\pi f, \quad (4)$$

Таблиця. 1. Значення параметрів апроксимації емпіричною функцією Гавриляка-Негамі залежностей $\epsilon''(f)$ наноккомпозитів ППГ-КНТ

ППГ+КНТ, %	$k \cdot 10^6$	s	$\Delta\epsilon'$	$\alpha \cdot 10^{-3}$	β	$\tau \cdot 10^{-6}, c$
0,35	2	0,91	81	10	0,98	3,2
0,40	2	0,90	31	9	0,99	2,2
0,45	2	0,90	57	7	0,99	2,4
0,50	3	0,91	86	5	0,99	1,6
0,55	4	0,92	79	3	0,95	1,8
0,60	4	0,92	106	2	0,95	1,3
0,65	5	0,91	103	1	0,80	1,7
0,70	5	0,89	146	1	0,75	1,4

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}}, \quad (5)$$

де: τ – характеристичний час α -релаксації, який відповідає частотному максимуму f_{\max} на спектрі $\epsilon''(f)$, ϵ_u та ϵ_r – низькочастотна та високочастотна межі діелектричних втрат; α, β – параметри, які описують вклад α -релаксації; s, k – параметри, які описують вклад релаксації провідності [10, 12].

Емпірична функція (1) у своєму складі має два доданки. Перший доданок враховує вклад релаксації провідності в спектр $\epsilon''(f)$ (низькочастотна область), другий – вклад α -релаксації (високочастотна область). Вклад α -релаксації описується відомою дисперсною функцією Гавриляка – Нагамі [10].

Результат апроксимації емпіричною функцією (1) частотних залежностей уявної частини діелектричної проникності представлено суцільною лінією на рис. 2. Значення параметрів апроксимації наведені в табл. 1, з якої видно, що зі зростанням вмісту нанонаповнювача спостерігається зменшення часу α -релаксації.

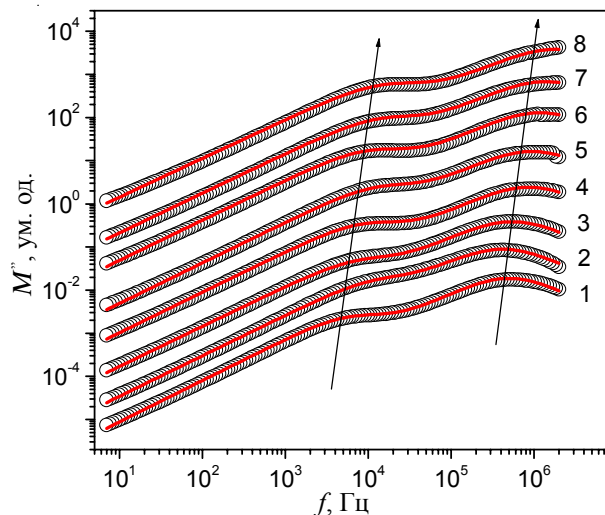


Рис. 3. Залежність уявної частини електричного модуля від частоти для наноккомпозитів на основі ППГ-КНТ. Вміст наповнювача: 0,35 (1); 0,40 (2); 0,45 (3); 0,50 (4); 0,55 (5); 0,60 (6); 0,65 (7) і 0,70 % (8). Пусті кола – експериментальні дані, суцільна лінія – апроксимація емпіричною функцією Гавриляка-Негамі

Отже, в області перколяційного переходу час релаксації зменшується нелінійно зі зростанням вмісту наповнювача.

Для подальшого аналізу використовували функції електричних модулів, які дали змогу уникнути маскування релаксації провідності поверхневими ефектами [8].

На рис. 3 подані частотні залежності уявної частини електричного модуля для наноккомпозитів на основі ППГ. На залежностях $M''(f)$ за низьких частот спостерігаються максимуми, які пов'язують з ефектами релаксації провідності. З ростом вмісту наповнювача вершини цих максимумів, як показано стрілкою на рис. 3, зсуваються в область високих частот. Крім того, на залежностях $M''(f)$ за високих частот спостерігаються ознаки максимуму. Цей максимум пов'язують з локальною сегментальною рухливістю поліетерних ланцюгів (α -релаксацією) [9, 12].

Для кількісного аналізу спектра уявної частини комплексного електричного модуля була використана емпірична функція виду:

$$M''(\omega) = \Delta M' \frac{\sin(\beta\theta_1)}{(1 + 2(\omega\tau_1)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau_1)^{2(1-\alpha)})^{\beta/2}} + \Delta M' \frac{\sin(\beta\theta_2)}{(1 + 2(\omega\tau_2)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau_2)^{2(1-\alpha)})^{\beta/2}}, \quad (6)$$

$$\theta_i = \arctan((\omega\tau_i)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2) / (1 + (\omega\tau_i)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2))), \quad (7)$$

$$\Delta M' = M'_u - M'_r, \quad (8)$$

де: τ_1, τ_2 – характеристичний час релаксації провідності та α -релаксації, які відповідають частотним максимумам $f_{m1M''}$ та $f_{m2M''}$ на спектрі $M''(f)$; M'_u та M'_r – низькочастотна та високочастотна межі дійсної частини електричного модуля; α, β – параметри, які описують розподіл часів релаксації [10].

Результат апроксимації емпіричною функцією (6) частотних залежностей уявної частини електричного модуля подано суцільною лінією на рис. 3. Значення параметрів апроксимації наведені в табл. 2. З рис. 3 та табл. 2 видно, що з ростом концентрації КНТ спостерігається зміщення максимумів у високочастотну область, що вказує на зростання рухливості

Таблиця 2. Значення параметрів апроксимації емпіричною функцією Гавриляка–Негамі залежностей $M''(f)$ наноккомпозитів на основі ППГ–КНТ

ППГ+КНТ, %	$\Delta M'$	α	β	$f_{m1M''}$, кГц	$f_{m2M''}$, МГц
0,35	0,08	0,04	0,98	6,67	0,49
0,40	0,10	0,06	0,99	13,57	0,42
0,45	0,10	0,07	0,99	8,77	0,54
0,50	0,07	0,06	0,98	9,96	0,85
0,55	0,08	0,06	0,95	14,54	0,90
0,60	0,06	0,07	0,99	11,54	1,16
0,65	0,06	0,08	0,98	16,05	1,37
0,70	0,05	0,10	0,99	17,84	1,85

макромолекулярних сегментів і носіїв заряду.

Розподіл часів релаксації провідності та α -релаксації для всіх досліджених систем відрізняються від Дебаєвського (β близько до 1, $\alpha \neq 0$). Релаксаційні ефекти, що мають місце на розглянутих залежностях $M''(f)$, свідчать про те, що рухливість поліетерних сегментів істотно перевищує рухливість носіїв заряду. Важливою складовою діелектричних досліджень полімерних наноккомпозитів є аналіз ширини на половині висоти (ШПВ) максимумів на залежностях $M''(f)$.

Значення ШПВ максимумів релаксації провідності на залежностях $M''(f)$ для всіх досліджуваних систем менші за одну частотну декаду. Згідно з [11], така величина ШПВ свідчить про релаксаційні процеси, які відбуваються з єдиним часом релаксації. Останнє характерно для поліетервмісних систем, в яких скорегованість між мікроброунівським рухом ланцюгів і релаксацією провідності надто слабка [11]. Значення ШПВ максимумів α -релаксації значно більші за частотну декаду. Це свідчить про наявність розподілу часів релаксації і типово для процесів структурної релаксації більшості гнучколанцюгових полімерів.

На рис. 4 наведені залежності деяких діелектричних

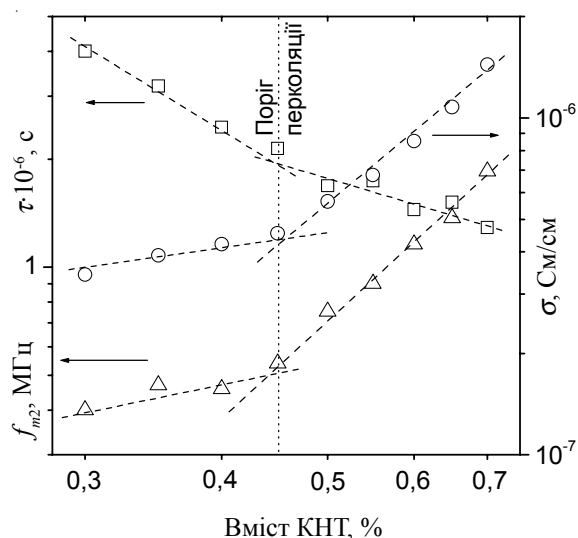


Рис. 4. Залежність діелектричних характеристик системи від вмісту нанотрубок. 1 – час релаксації; 2 – провідність; 3 – значення максимуму α -релаксації

них характеристик досліджуваної системи. З рисунка видно, що за збільшення вмісту нанотрубок у системі вони змінюються нелінійно. Злами на всіх отриманих залежностях відповідають значенню порога перколяції для системи ППГ–КНТ, який становить 0,45 %. Отже, в області перколяційного переходу діелектричні характеристики ведуть себе нелінійно, проявляючи перколяційну поведінку.

Для більш детального з'ясування процесів у системах ППГ–КНТ поблизу області перколяційного переходу використовували моделювання імпедансних спектрів методом еквівалентних схем [13]. Схематично модель структури нановмісних систем показано на рис. 5.

Згідно з цією моделлю, між КНТ і полімерною матрицею та між електродом і системою утворюються перехідні шари, які мають значний вплив на діелектричні характеристики цих систем.

Виходячи з модельних уявлень для опису імпедансних спектрів досліджуваних наноккомпозитів, була запропонована еквівалентна схема, зображена на рис. 6, що складається з трьох послідовно з'єднаних блоків, кожен з яких вносить свій вклад в імпеданс системи. Перший блок описує імпеданс об'ємної фази ППГ, другий – вклад перехідного шару електрод/нановмісна система, а третій – характеризує процеси на межі розподілу ППГ–КНТ. Зазвичай, імпеданс полімерних

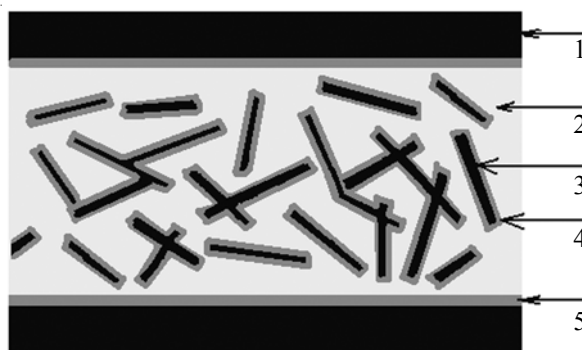


Рис. 5. Схематичне зображення моделі структури системи ППГ–КНТ: 1 – металевий електрод; 2 – об'ємна фаза ППГ; 3 – КНТ; 4 – перехідний шар між ППГ та КНТ; 5 – перехідний шар між нановмісною системою та електродом

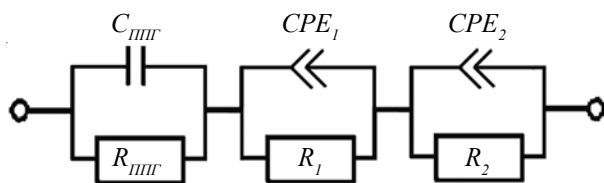


Рис. 6. Еквівалентна схема для моделювання імпедансних спектрів наноккомпозитів на основі ППГ-КНТ. C_{PPG} – ємність ППГ в об'ємі; R_{PPG} – опір ППГ в об'ємі; CPE_1 – елемент постійної фази, який характеризує процеси на межі електрод/нановмісна система; R_1 – опір проміжної фази на межі електрод/нановмісна система; CPE_2 – елемент постійної фази, який характеризує процеси на межі ППГ/КНТ; R_2 – опір проміжної фази на межі ППГ-КНТ

систем моделюють за допомогою паралельно з'єднаних конденсатора та резистора. Для більш повного розуміння процесів, які відбуваються на межі розподілу фаз, використовували елемент постійної фази (constant phase element CPE), який є узагальненим та

універсальним засобом для моделювання імпедансу широкого класу електрохімічних систем [13, 14].

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 імпеданс поведінку, викликану фрактальною структурою поверхні досліджуваного зразка. В цій моделі CPE використовується для компенсування неоднорідностей, а також вивчення фрактальної поведінки досліджуваних систем.

Згідно з еквівалентною схемою, наведеною на рис. 4, повний імпеданс системи запишеться як:

$$Z = \frac{1}{i\omega C_{PPG} + \frac{1}{R_{PPG}}} + \frac{1}{(i\omega)^{\alpha} C_1 + \frac{1}{R_1}} + \frac{1}{(i\omega)^{\alpha_2} C_2 + \frac{1}{R_2}}, \quad (9)$$

де: C_1 – „істинна” ємність перехідної фази електрод-нановмісна система; C_2 – „істинна” ємність перехідної фази полімер-КНТ; $\alpha = \varphi_{CPE}/90^\circ$, φ_{CPE} – зсув фаз, який не залежить від частоти, тому показник степеня CPE (α) також не залежить від частоти. Фаза φ_{CPE} майже

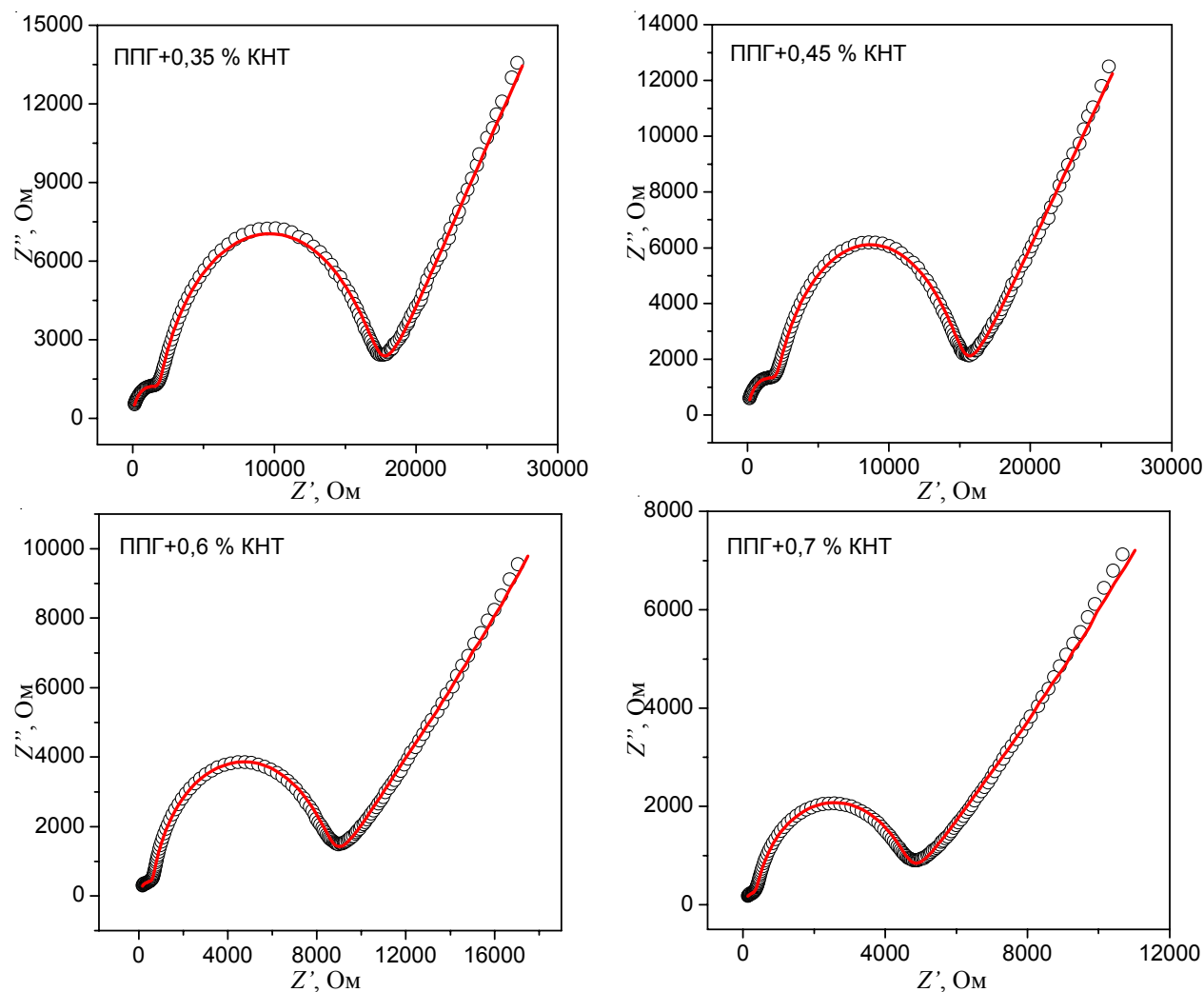


Рис. 7. Z' - Z'' діаграми для систем на основі КНТ з різним вмістом ППГ. Порожні кола – експериментальні дані, суцільна лінія – модель

Таблиця 3. Параметри моделювання імпедансних спектрів ППГ–КНТ, використовуючи еквівалентну схему, приведена на рис. 6

ППГ–КНТ, %	R_{PPG} , кОм	C_{PPG} , нФ	СРЕ ₁ (електрод–наноккомпозит)				СРЕ ₂ (ППГ–КНТ)			
			R_1 , кОм	C_1 , нФ	α_1	D_1	R_2 , МОм	C_2 , мкФ	α_2	D_2
0,35	15,0	3,4	1,7	0,17	1	2	1,0	6,4	0,58	2,72
0,40	12,6	1,5	3,0	0,31	0,99	2,01	8,0	7,1	0,55	2,81
0,45	12,3	2,7	1,9	0,22	0,97	2,03	1,0	7,8	0,53	2,88
0,50	10,3	2,2	0,9	0,24	0,95	2,05	1,0	10,3	0,53	2,88
0,55	7,4	2,0	1,0	0,72	0,92	2,08	12,0	11,7	0,52	2,92
0,60	7,6	2,7	0,6	0,60	0,94	2,06	15,7	9,8	0,52	2,92
0,65	5,2	2,9	0,6	3,80	0,83	2,20	53,0	15,6	0,51	2,96
0,70	3,9	3,6	0,3	4,40	0,84	2,19	90,9	15,3	0,50	3,00

завжди менша 90°, тому α – менше 1. За умови $\alpha=1$, СРЕ перетворюється на конденсатор.

На рис. 7 наведені приклади імпедансних спектрів для систем на основі ППГ–КНТ, промодельовані з використанням еквівалентної схеми, наведеної на рис. 6. З рис. 7. видно, що модель повністю відповідає експериментальним даним, що свідчить про достовірність запропонованої моделі. Результати моделювання імпедансних спектрів систем на основі КНТ наведено в табл. 3, з якої видно, що зі зростанням вмісту КНТ у системі опір об’ємної фази (R_{PPG}) знижується. Це свідчить про зростання провідності об’ємної фази за рахунок більш провідного наповнювача. Опір перехідного шару ППГ–КНТ зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. Цей факт пояснюється тим, що через значну агломерацію нанотрубок вони утворюють кластери, цим самим зменшується питома поверхня наповнювача. Це призводить до зменшення площі перехідного шару, і цим самим до зниження провідності цієї фази.

Оскільки СРЕ, зазвичай, використовують для компенсування неоднорідностей на межах розподілу фаз, у деяких моделях пропонується описувати поведінку імпедансу у рамках фрактального підходу [15–18]. Одна з таких теорій, теорія електрода з фрактальною поверхнею, запропонована Нікосом і Пайкоссі, встановлює взаємозв’язок між α та ефективною фрактальною розмірністю D [16]:

$$\alpha=1/(D-1), \quad (10)$$

У цьому випадку поверхня розподілу фаз не абсолютно гладка. Для неоднорідної фрактальної поверхні D лежить у межах від 2 до 3. За таких значень D система розгалужена у всіх напрямках простору. Фрактальна поведінка спостерігається доки α відмінна від 1. Значення для перехідних шарів наноккомпозитів на

основі ППГ–КНТ наведено в табл. 3, з якої видно, що D перехідного шару електрод–нановмісна система за концентрації КНТ 0,35 % рівна 2. Це свідчить про те, що за низького вмісту КНТ (до перколяції), коли нанотрубки не утворюють кластери, поверхня розподілу між електродом і нановмісною системою гладка. Після формування в структурі досліджуваної системи неперервних кластерів КНТ проміжна фаза електрод–нановмісна система проявляє фрактальну поведінку. З аналізу фрактальної розмірності проміжної фази ППГ–КНТ, можна зробити висновок про те, що D поступово зменшується з ростом вмісту наповнювача. За вмісту КНТ 0,7 % (після перколяції) формується велика кількість неперервних кластерів з нанотрубок, що призводить до заповнення КНТ майже всього простору об’ємної фази ППГ, тому фрактальна розмірність рівна 3.

Висновки.

Отже, в результаті проведених досліджень можна зробити висновок про те, що електричні та релаксаційні властивості нанонаповнених систем на основі ППГ залежать від вмісту КНТ. Методом імпедансної спектроскопії було досліджено релаксаційні характеристики досліджуваних систем. За допомогою моделювання експериментальних даних емпіричною функцією Гавриляка–Негамі було встановлено, що зі збільшенням вмісту наповнювача час релаксації наноккомпозитів знижується. Було проведено дослідження імпедансу систем на основі ППГ, а також було запропоновано еквівалентну схему для його опису. Показано, що значний вплив на процеси провідності в досліджуваних системах мають перехідні шари електрод–нановмісна система та ППГ–КНТ і виявлено, що такі системи проявляють фрактальну поведінку.

Література

1. *Tjong S.C.* // Mater. Sci. and Eng. – 2006. – **53**. – P. 73-197.
2. *Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H.* // Polymer. – 2003. – 44. – P. 5893.
3. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to percolation theory. – London: Taylor and Francis. – 1994. – 318 p.
4. *Zhang J., Mine M., Zhu D., Matsuo M.* // Carbon. – 2009. – P. 1311-1320.
5. *Yuen S.M., Ma C.C.M., Wu H.H., Kuan H.C., Chen W.J., Liao S.H., Hsu C.W., Wu H.L.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – **103**, № 2. – P. 1272-1278.
6. *Chen L., Pang X.J., Yu Z.L.* // Mater. Sci. Eng. Part A. – 2007. – **457**, № 1-2. – P. 287-291.
7. *Лусенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницький Ю.А.* // Фізика і хімія тверд. тіла. – 2010. – **11**, № 2. – С. 361–366.
8. *Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J.* // J. of Polym. Sci. Part B: Polym. Physics. – 1995. – 33. – P. 1737-1750.
9. *Pathmanathan K., Johari G.P.* // J. Chem. Phys. – 1991. – **95**, № 8. – P. 5990-5998.
10. *Havriliak S., Nagami S.* // J. Polym. Sci. C. – 1966. – **14**. – P. 99-117.
11. *Fu Y., Pathmanathan K., Stevens J.R.* // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**, 3. – P. 6323-6329.
12. *Koizumi N.* // J. Chem. Phys. – 1957. – **27**, 3. – P. 625-631.
13. *Macdonald J.* Impedance Spectroscopy. – New York: Wiley. – 1987. – 346 p.
14. *Zhao F., Wang M., Dongz S.* // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2004. – **7-11**. – P. E48-E50.
15. *Liu S.H.* // Phys Rev Lett. – 1985. – **55**, 5. – P. 529-532.
16. *Nyikos L., Pajkossy T.* // Electrochim Acta. – 1985. – **30**, 11. – P. 1533-1540.
17. *Sapoval B.* // Solid State Ion. – 1988. – 23. – P. 253-259.
18. *Sapoval B., Chazalviel J.N., Peyriere J.* // Solid State Ion. – 1988. – 28-30. – P. 1441-1444.

Надійшла до редакції 7 травня 2012 р.

Особенности релаксационных процессов в системе ППГ-КНТ вблизи порога перколяции

Е.А. Лысенков¹, Ю.В. Яковлев², В.В. Клепко²

¹Николаевский Национальный Университет имени В.А. Сухомлинского
24, ул. Никольская, Николаев, 54030, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методом импедансной спектроскопии исследованы диэлектрические свойства и проводимость систем на основе полипропиленгликоля $M_w=400$ (ППГ-400) и карбонанотрубок (КНТ) в области перколяционного перехода. Установлено, что при концентрации КНТ ~0,45 % в системе ППГ-400/КНТ наблюдается перколяционный переход, который проявляется в резком изменении проводимости и времени α -релаксации.

Ключевые слова: полипропиленгликоль, карбонанотрубки, диэлектрическая релаксация, перколяция.

Peculiarities of the relaxation processes in PPG-CNT system near percolation threshold

Е.А. Lysenkov¹, Y.V. Yakovlev², V.V. Klepko²

¹Mykolaiv National University named after V.O. Sukhomlynskiy
24, Nikolska str., Mykolaiv, 54030, Ukraine²

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

By method of impedance spectroscopy the dielectric properties of polypropylene glycol with $M_w=400$ (PPG-400) and carbon nanotubes(CNT) in percolation transition field were investigated. At the defined concentration CNT ~0.45% in the PPG-400/CNT system the percolation threshold was observed and both sharp change of electrical conductance and α -relaxation time was appeared.

Key words: polypropylene glycol, carbon nanotubes, dielectric relaxation, percolation.