

PACS numbers: 72.80.Rj, 72.80.Tm, 73.63.Fg, 81.05.ub, 81.05.uj, 82.35.Np, 84.32.Ff

Частотна залежність електропровідності в нанокompозитах з бінарним наповнювачем

Ю. С. Перец, Л. Ю. Мацуй, Л. Л. Вовченко, В. В. Козаченко

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна*

Представлено результати дослідження частотних залежностей електропровідності на постійному струмі (σ_{dc}) дво- та трикомпонентних полімерних композитних матеріалів (КМ): двокомпонентної системи, де в якості наповнювача використовували різні види нановуглецю, й трикомпонентної системи, де в якості другого наповнювача використовували дисперсний нітрид бору (BN). Дослідження виконували в діапазоні частот від 10 до 10^7 Гц за кімнатної температури $T = 293$ К. Було показано, що додавання нітриду бору збільшує електропровідність КМ, як з графітовими наноплатівками (ГНП), так і з вуглецевими нанотрубками (ВНТ), а також зменшує величину перколяційного переходу КМ ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN на 0,004 об. ч. Виявлено, що частотна залежність електропровідності σ_{ac} має три різні ділянки: (1) при низьких частотах σ_{ac} не залежить від частоти; (2) при досягненні граничної частоти f_{cr} електропровідність описується степеневим законом $\sigma_{ac} \propto f^s$, де значення s варіюються від 0,6 до 1,0 (в нашому випадку для електропровідності виконується скейлінгове співвідношення зі зведеною частотою, і значення параметра s лежить у заданих межах); (3) область насичення. Встановлено вплив морфології наповнювача на характер зміни електропровідних та перколяційних характеристик КМ нановуглець-полімер при додаванні дисперсного діелектричного наповнювача. Введення BN в якості другого діелектричного компонента в КМ полімер-нановуглець призводить до зсуву порогу перколяції й збільшення електропровідності КМ, не змінює загальний вигляд залежності електропровідності від частоти $\sigma_{ac}(\omega)$ ($f = \omega/(2\pi)$), а також призводить до зниження критичної частоти. Це вказує на зниження ступеня агрегованості нановуглецевого наповнювача в КМ. Аналіз частотних залежностей електропровідності КМ полімер-нановуглець у межах моделі зміщення випадкових блукань показав, що при додаванні нітриду бору в КМ з ГНП відбувається розупорядкування наповнювача, а в КМ з ВНТ — упорядкування наповнювача.

The results of investigation on the frequency dependences of dc conductivity

(σ_{dc}) of the two- and three-component composite materials (CM): two-component system, where graphite nanoplatelets (GNPs) are used as fillers; three-component system, where dispersed BN is used as the second filler. The ac electrical conductivity (σ_{ac}) is studied within the frequency range of $10\text{--}10^7$ Hz at room temperature ($T = 293$ K). As shown, the addition of boron nitride increases the electrical conductivity of CM, both with GNPs and with carbon nanotubes, and reduces the value of percolation threshold for the MWCNT + SEDM-2 + 27% BN CMs by 0.004 vol. fraction. Three distinct ranges of ac conductivity are detected. In the low-frequency edge (region I), conductivity corresponds to the dc value (σ_{dc}) and remains constant. Region II corresponds to the dielectric dispersion attributed to interfacial relaxation, and electrical conductivity increases with frequency by the power law $\sigma_{ac} \propto f^s$, where the values of s range from 0.6 to 1.0 (in our case, the scaling relation between the electrical conductivity and the reduced frequency is observed, and the value of s lies within the given limits). Region III is the saturation region. The influence of filler morphology on behaviour of the electroconductivity and percolation characteristics of the polymer–nanocarbon CMs with addition of disperse dielectric filler is ascertained. Adding of BN as a second dielectric component in nanocarbon–polymer CM leads to a percolation threshold shift as well as an increase in electrical conductivity, does not change the general view of frequency dependence of conductivity, $\sigma_{ac}(\omega)$ ($f = \omega/(2\pi)$), and reduces the cut-off frequency that indicates on the lower degree of nanocarbon-filler aggregation in CMs. Analysis of frequency dependences of conductivity of polymer–nanocarbon CM within the random-walk bias model shows that the addition of boron nitride leads to disordering of GNPs in CM, while for the CMs with MWCNT, the ordering of filler is observed.

Представлены результаты исследования частотных зависимостей электропроводности на постоянном токе (σ_{dc}) двух- и трёхкомпонентных полимерных композитных материалов (КМ): двухкомпонентной системы, где в качестве наполнителя использовали различные виды наноуглерода, и трёхкомпонентной системы, где в качестве второго наполнителя использовали дисперсный нитрид бора. Исследования выполняли в диапазоне частот от 10 до 10^7 Гц при комнатной температуре $T = 293$ К. Было показано, что добавление нитрида бора увеличивает электропроводность КМ, как с графитовыми нанопластинками (ГНП), так и с углеродными нанотрубками, а также уменьшает величину перколяционного перехода КМ УНТ + СЕДМ-2 + 27% BN на 0,004 об. ч. Обнаружено, что частотная зависимость электропроводности σ_{ac} имеет три различные области: (1) при низких частотах σ_{ac} не зависит от частоты; (2) при достижении предельной частоты $f_{гр}$ электропроводность описывается степенным законом $\sigma_{ac} \propto f^s$, где значения s варьируются от 0,6 до 1,0 (в нашем случае для электропроводности выполняется скейлинговое соотношение с приведённой частотой, и параметр s лежит в заданных пределах); (3) область насыщения. Установлено влияние морфологии наполнителя на характер изменения электропроводящих и перколяционных характеристик КМ наноуглерод–полимер при добавлении дисперсного диэлектрического наполнителя. Введение BN в качестве второго диэлектрического компонента в КМ полимер–наноуглерод приводит к смещению порога перколяции, увеличению электропроводности КМ и не меняет общий вид зависимости

электропроводности от частоты $\sigma_{ac}(\omega)$ ($f = \omega/(2\pi)$), а также приводит к снижению критической частоты. Это указывает на снижение степени агрегирования нанотрубчатого наполнителя в КМ. Анализ частотных зависимостей электропроводности КМ полимер–нанотрубка в пределах модели смещения случайных блужданий показал, что при добавлении нитрида бора в КМ с ГНП происходит разупорядочение наполнителя, а в КМ с УНТ — упорядочение наполнителя.

Ключові слова: електропровідність на сталому струмі, електропровідність на перемінному струмі, композитні матеріали, нановуглець, нітрид бору.

(Отримано 20 вересня 2013 р.)

1. ВСТУП

Значний інтерес в останнє десятиліття представляє використання нановуглецевих частинок, а саме графітових наноплатівок (ГНП), вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та графітових волокон при розробленні перспективних композитних матеріалів з регульованими в широких межах електрофізичними, діелектричними і теплофізичними параметрами для створення сучасних приладів електронної техніки [1, 2]. Так, наприклад, новий трикомпонентний електропровідний композит на основі PVDF-матриці з ВНТ і сегнетоелектричними частинками BaTiO_3 , який було виготовлено за допомогою простого змішування і гарячого пресування, має високу діелектричну проникність (151), низькі діелектричні втрати (0,08) та виняткову гнучкість з низькою концентрацією ВНТ [3]. Такі поліпшені характеристики цих КМ пов'язані із проявом синергетичного ефекту і тенденцією останніх років з використання декількох типів наповнювачів при створенні нових композитних матеріалів. За рахунок синергетичного ефекту при поєднанні декількох наповнювачів з різним властивостями в полімерних КМ спостерігається покращення таких характеристик, як електро- [4] та теплопровідність [5], пружні [6–8] та діелектричні характеристики [9–10].

Однак, до сьогоднішнього дня властивості наноккомпозитів з бінарним наповнювачем залишаються мало дослідженими в широкому частотному і температурному діапазоні. Розширення одночасно як частотного, так і температурного діапазонів вимірювань принципово збільшає можливість виявлення природи явищ, які спостерігаємо, тому що різні фізичні механізми характеризуються, як правило, специфічними поєднаннями частотних і температурних залежностей.

Отже, в даній роботі наведено результати дослідження частотних залежностей електропровідності полімерних нановуглецевих матеріалів з бінарним наповнювачем.

2. МЕТОДИКИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ВИМІРЮВАННЯ ЗРАЗКІВ

Для дослідження впливу додаткового наповнювача на поведінку частотних залежностей електропровідності полімерних композитних матеріалів було виготовлено два типи матеріалів:

— *двокомпонентна система*, де в якості наповнювача епоксік-ремнійової смоли СЕДМ-2 використовували графітові наноплатівки або вуглецеві нанотрубки;

— *трикомпонентна система*, яка складалась із гомогенно розподілених в епоксидній смолі діелектричного дисперсного порошку нітриду бору (BN) (зі сталою концентрацією (до полімерної матриці) — 27 ваг.%) та нановуглецю (або ГНП, або ВНТ).

ГНП були одержані з терморозширеного графіту (ТРГ) методом ультразвукового диспергування ТРГ в ультразвуковій ванні ВК-9050 при частоті УЗ — 40 кГц з максимальною вихідною електричною потужністю 50 Вт у середовищі ацетону, що докладно описано в [11]. Частинки ГНП мають форму дисків, діаметр частинок d — від 0,2 до 30 мкм та товщина частинок h — від 5 до 65 нм. У цій роботі використовували вуглецеві нанотрубки фірми Cheap Tubes Ins. з чистотою $\geq 90\%$, розмірами: діаметр d — від 10 до 30 нм, довжина $l = 10$ мкм. Діелектричні частинки дисперсного BN мають форму пластин, діаметр частинок d від 5 до 50 мкм та товщина частинок h від 50 до 260 нм. Концентрація електропровідного нановуглецевого наповнювача в КМ варіювалася від 0,005 до 0,06 об. ч. (від 1 до 10 ваг.%).

Зразки КМ одержували методом механічного перемішування всіх компонентів КМ в пробірці (без стверджувача), після чого додатково усю суміш диспергували в ультразвуковій ванні ВК-9050 15 хвилин, додавали стверджувач Л-20 і повторювали процес ультразвукового диспергування ще 15 хвилин. Утворена суміш через кожну годину механічно перемішувалася до утворення в'язкого розчину. Одержаний розчин у в'язкому стані розливали в форми з фторопласту, розміри зразків складали $3 \times 15 \times 2$ мм³. Заключний етап у виготовленні зразків нановуглець-епоксидна смола — це сушіння в печі від температури 40°C до 80°C до повного випаровування ацетону, кожну годину температуру в печі підвищували на 10°C.

Було одержано наступні об'ємні зразки: ГНП + СЕДМ-2, ГНП + СЕДМ-2 + 27% BN, ВНТ + СЕДМ-2, ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN. Для КМ ГНП + СЕДМ-2 густина становить $\rho \cong 1$ г/см³, і практично не змінюється при додаванні BN. При цьому пористість P зростає із збільшенням вмісту нановуглецевого наповнювача, особливо для КМ з ГНП, де для 5 ваг.% ГНП пористість складає 0,17, для 10 ваг.% ГНП — 0,21. При додаванні BN пористість також зросла, наприклад для КМ 5% ГНП + СЕДМ-2 + 27% BN становить 0,24, а для

10 ваг.% — 0,31. Для композитів з вуглецевими нанотрубками густина досягає 1,01–1,05 г/см³ залежно від концентрації наповнювача, що відповідає поруватості 0,13–0,19. Додавання нітриду бору призводило до збільшення густини зразків КМ ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN на 10–20%, а поруватість при цьому складала 0,15–0,18.

Частотні залежності електропровідності КМ були виміряні за методом I–V. Гармонійна напруга від генератора GFG 8580 поширювалася на з'єднанні послідовно зразок і резистор, який вибирається таким чином, щоб його значення були відомими і низькими. Напруга на зразку і резисторі, а також їх частоти і фази були виміряні за допомогою цифрового осцилографа Bordo 221.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Було досліджено електропровідність КМ (ГНП + СЕДМ-2, ВНТ + СЕДМ-2, ГНП + СЕДМ-2 + 27% BN, ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN) на постійному струмі (σ_{dc}) та змінному струмі (σ_{ac}) в діапазоні частот від 10 до 10⁷ Гц при кімнатній температурі $T = 293$ К. На рисунку 1 наведено залежності електропровідності на постійному струмі σ_{dc} від концентрації нановуглецевого наповнювача КМ: ГНП + СЕДМ-2, ВНТ + СЕДМ-2, ГНП + СЕДМ-2 + 27% BN, ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN.

Як видно з рис. 1, електропровідність σ_{dc} має перколяційний характер, і перколяційний перехід спостерігається при досить низькому вмісті наповнювача — 0,011–0,024 об. ч. для всіх досліджених композитів. Відомо, що в межах моделі перколяції залежність електропровідності від концентрації описується наступним виразом [12–14]:

$$\sigma_{dc}(\phi) \sim \sigma_n (\phi - \phi_{кр})^t, \quad (1)$$

де параметри моделі: $\phi_{кр}$ — критична концентрація (поріг перколяції), t — критичний індекс.

Аналіз залежностей $\sigma_{dc}(\phi)$ для досліджуваних зразків показав, що вони можуть бути описані залежністю (1) з параметрами $\phi_{кр}$ та t , значення яких наведено в табл. 1. Як видно з рис. 1 та табл. 1, при зростанні концентрації нановуглецевого наповнювача вище $\phi_{кр}$, електропровідність різко збільшується, і при додаванні дисперсного нітриду бору в КМ з ВНТ поріг перколяції зсувається в область менших концентрацій на 0.004 об. ч. Щодо КМ з ГНП, то при додаванні дисперсного BN збільшується електропровідність σ_{dc} майже для всіх концентрацій порівняно з ГНП+СЕДМ-2, проте, $\phi_{кр}$ практично не змінюється, що, можливо, пов'язане зі збільшенням поруватості КМ ГНП + СЕДМ-2 + 27% BN.

Як видно з табл. 1, значення критичного параметра t досліджуваних полімерних композитних матеріалів вище від теоретичного $t_{\text{ид}}$, яке для ідеальної тривимірної системи дорівнює 2 [15]. Подібна поведінка t зустрічається також і в інших провідних сумішах PANI–PETG [16] і PANI–CA [17]. Значення параметра t лежить в певному діапазоні $1 < t < 6,27$, що залежить від типу полімерної матриці, технології оброблення, а також типу використаного нановуглецю [18]. Відхилення експериментальних значень критичного параметра t від теоретичних, як показано в [2, 19, 20] для гранульованих систем, пов'язано з неоднорідністю розподілу величини контактного опору між частинками наповнювача, що, в першу чергу, зумовлено об'ємною неоднорідністю розподілу наповнювача в полімерній матриці за рахунок недостатнього ступеня дисперсності ГНП або ВНТ, або за рахунок їх агломерації, форми частинок наповнювача, характеру взаємодії наповнювачів з матрицею, присутністю контактних явищ на межі частинка–частинка. У таких системах, в принципі, немає верхньої межі параметра t [18]. Як видно з

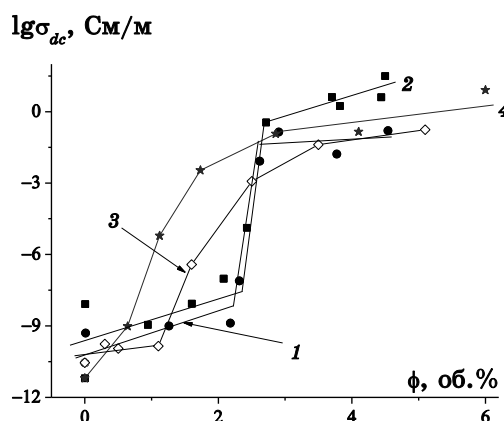


Рис. 1. Концентраційні залежності електропровідності для КМ з різними вуглецевими наповнювачами та бінарним наповнювачем: 1 — ГНП + СЕДМ-2; 2 — ГНП + СЕДМ-2 + 27 ваг. % BN; 3 — ВНТ + СЕДМ-2 та 4 — ВНТ + СЕДМ-2 + 27 ваг. % BN.

ТАБЛИЦЯ 1. Перколяційні характеристики КМ нановуглець–полімер з різними вуглецевими наповнювачами та бінарним наповнювачем.

Полімерний композит	$\phi_{\text{кр}}, \text{ об. ч.}$	$\sigma_{\text{н}}, \text{ См/м}$	t
ГНП + СЕДМ-2	0,023	$1,0 \cdot 10^5$	2,8
ГНП + СЕДМ-2 + 27% BN	0,024	$1,5 \cdot 10^6$	3,0
ВНТ + СЕДМ-2	0,015	$3,0 \cdot 10^4$	3,38
ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN	0,011	$1,0 \cdot 10^4$	2,45

табл. 1, для досліджуваних композитних матеріалів з ВНТ при додаванні дисперсного нітриду бору спостерігається зниження параметра t , що свідчить про підвищення ступеня дисперсності нановуглецевого наповнювача в полімерній матриці при додаванні ВН. В той час як для КМ з ГНП величина t практично не змінюється.

Результати дослідження частотних залежностей електропровідності σ_{ac} для композитних матеріалів з різними концентраціями нановуглецевого наповнювача і бінарним наповнювачем наведено на рис. 2.

Аналіз залежностей $\sigma_{ac}(\omega)$ ($f = \omega/(2\pi)$) показав, що при низьких частотах σ_{ac} дорівнює електропровідності на постійному струмі (σ_{dc}) і є сталою. Це пояснюється тим, що в досліджуваних матеріалах через формування неперервних ланцюгів із вуглецевих частинок спостерігається значний внесок за рахунок наскрізної електропровід-

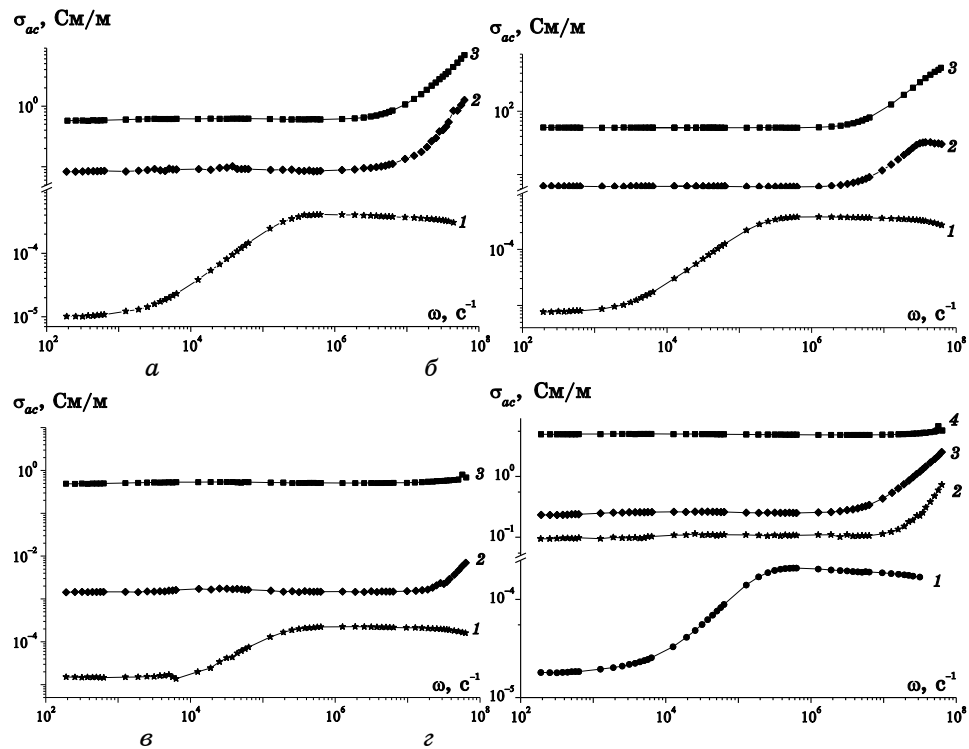


Рис. 2. Частотні залежності електропровідності полімерних КМ: (а) — ГНП + СЕДМ-2 (1 — 2,3 об.%; 2 — 3,8 об.%; 3 — 4,5 об.%;); (б) — ГНП + СЕДМ-2 + 27 ваг.% ВН (1 — 2,4 об.%; 2 — 3,8 об.%; 3 — 4,5 об.%;); (г) — ВНТ + СЕДМ-2 (1 — 1,6 об.%; 2 — 2,5 об.%; 3 — 5,1 об.%) та (з) — ВНТ + СЕДМ-2 + 27 ваг.% ВН (1 — 1,1 об.%; 2 — 1,7 об.%; 3 — 2,9 об.%; 4 — 6,0 об.%).

ности вже при низьких концентраціях, про що свідчить незалежність електропровідності від частоти.

При підвищенні частоти, вище певної граничної частоти $\omega_{\text{гр}}$, спостерігається збільшення електропровідності через додатковий внесок в електропровідність, пов'язаний із збільшенням ймовірності перестрибування (або тунелювання) носіїв струму між частинками наповнювача. Причому, як видно з наведених результатів, додавання дисперсного діелектричного наповнювача BN в КМ нановуг-

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри частотної залежності електропровідності КМ нановуглець-епоксидна смола і КМ з бінарним наповнювачем.

КМ	ϕ , об. %	σ_{dc} (300 К), СМ/М	$\omega_{\text{гр}}$, с ⁻¹
ГНП + СЕДМ-2	2,3	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^3$
	3,8	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^6$
	4,5	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^6$
ГНП + СЕДМ2 + 27% BN	2,4	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^3$
	3,8	$6,3 \cdot 10^0$	$3,0 \cdot 10^6$
	4,5	$5,5 \cdot 10^{+1}$	$3,1 \cdot 10^6$
ВНТ + СЕДМ-2	1,5	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^4$
	2,3	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^7$
	4,6	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^7$
ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN	1,6	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^6$
	2,6	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^6$
	5,6	$4,5 \cdot 10^0$	$2,7 \cdot 10^7$

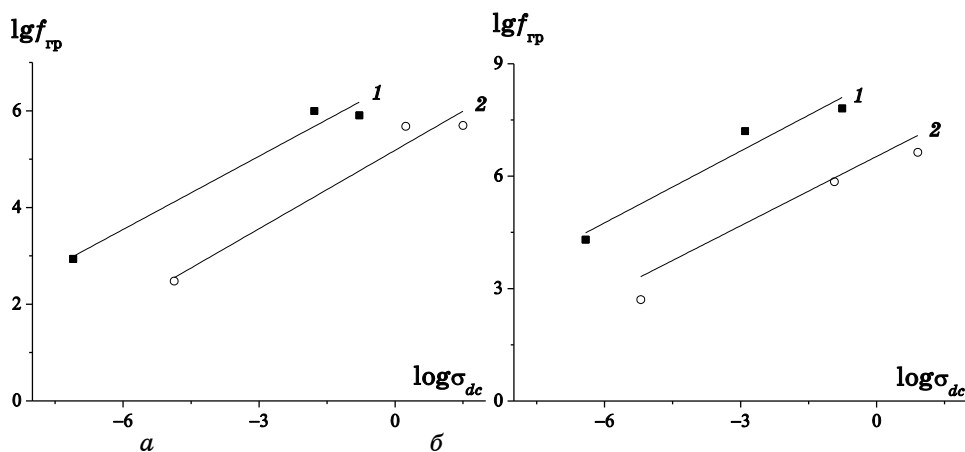


Рис. 3. Залежність граничної частоти від електропровідності для наступних КМ: (а) ГНП + СЕДМ-2 — 1; ГНП + СЕДМ-2 + 27 ваг.% BN — 2; (б) ВНТ + СЕДМ-2 — 1; ВНТ + СЕДМ-2 + 27 ваг.% BN — 2.

лець-епоксидна смола не змінює загального вигляду залежності електропровідності від частоти $\sigma_{ac}(\omega)$, хоча σ_{dc} , наприклад, для 3,8 об. % ГНП збільшується в 76 разів, а для 10 об. % ГНП — в 95 разів (см. табл. 2).

Як видно з рис. 2 та табл. 2, гранична частота $\omega_{гр}$, залежить від типу наповнювача і підвищується із збільшенням його вмісту в КМ і, відповідно, зі збільшенням σ_{dc} . Як показано в [21], експериментальна залежність граничної частоти $\omega_{гр}$ від σ_{dc} при $\phi > \phi_{кр}$ може бути описана наступним співвідношенням:

$$f_{гр} \propto \sigma_{dc}^b. \quad (2)$$

На рисунку 3 наведено залежності граничної частоти від електропровідності для КМ з ГНП, та для КМ з ВНТ. Враховуючи той факт, що для досліджуваних систем при великих концентраціях вуглецевого наповнювача $\omega_{гр}$ знаходиться на верхній межі вимірів і, відповідно, визначається із значною похибкою, можна вважати, що експериментально одержана залежність $\omega_{гр}$ від σ_{dc} задовільно описується виразом (2).

Аналіз частотних залежностей електропровідності показав, що форма кривих $\sigma_{ac}(\omega)$ не залежить від концентрації електропровідного компонента, а обумовлена тільки величиною електропровідності σ_{dc} та значенням критичної частоти $\omega_{гр}$ і, як видно з рис. 4, на якому наведено нормалізовані залежності $\lg(\sigma_{ac}(\omega)/\sigma_{dc})$ як функція $\lg(\omega/\omega_{гр})$. Для частотних залежностей електропровідності виконується скейлінгове співвідношення від приведеної частоти [22, 23].

З рисунка 4 видно, що степенева залежність $\sigma_{ac} \propto \omega^s$ досить добре виконується для всіх досліджуваних систем, і значення параметра s лежить в межах від 0,79 до 0,96, причому при додаванні нітриду бору в КМ як з ГНП, так і з ВНТ спостерігається зниження параметра s . Як показано Дуре в [24], така залежність $\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(\omega)$ при значенні параметра $0,6 \leq s \leq 1$ вказує на стрибковий характер електропровідності, де перенос заряду відбувається за рахунок випадкових стрибків носіїв заряду через випадково змінні енергетичні бар'єри.

Відомо, [25] що транспортні властивості в перколяційних системах можуть бути описані в межах дифузної або моделі випадкових блукань. При вивченні провідності в плівках полімер-ВНТ Кілб-рад та ін. [23] показали, що при русі носіїв струму в таких системах спостерігається зміщення дифузного транспорту вздовж провідної сітки і між граничною частотою $\omega_{гр}$ та концентрацією наповнювача в полімерній матриці ϕ існує наступний зв'язок [21]:

$$f_{гр} \propto (\phi - \phi_{кр})^{\frac{\gamma}{a}}. \quad (3)$$

Порівнюючи вирази (2), (3) та (1), залежність електропровіднос-

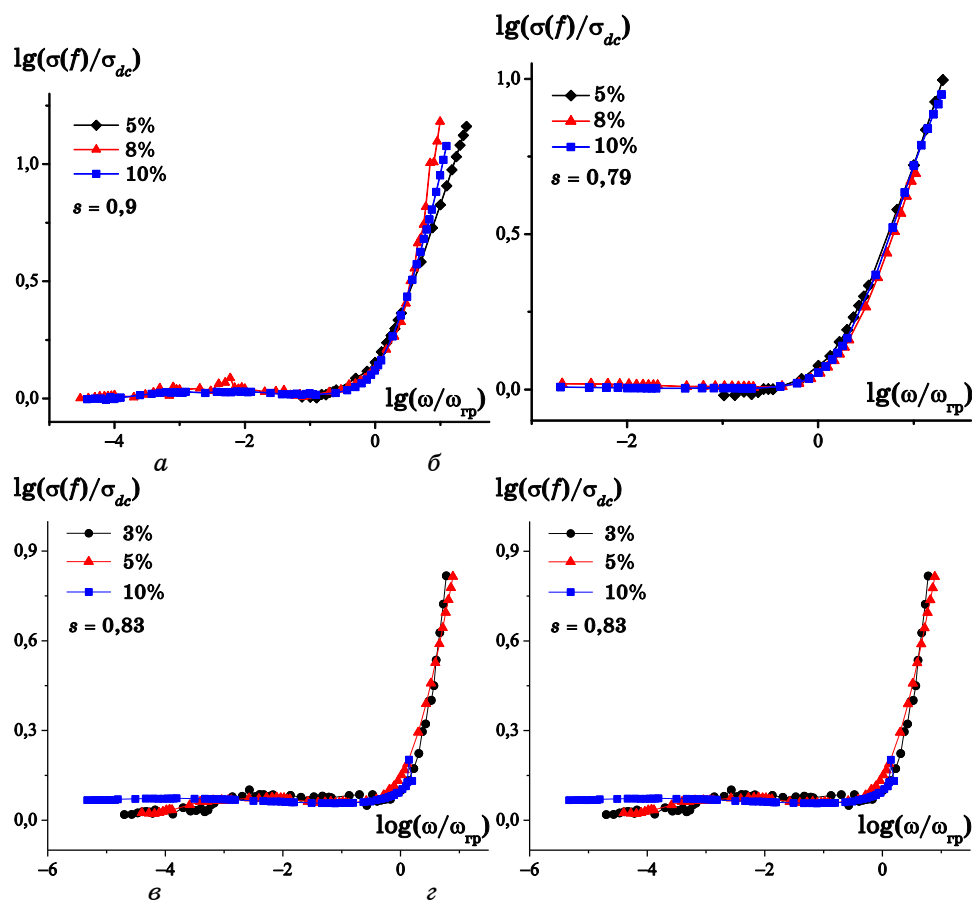


Рис. 4. Нормалізовані залежності $\log(\sigma_{ac}(\omega)/\sigma_{dc})$ як функція $\log(\omega/\omega_{gp})$ для наступних КМ: ГНП+СЕДМ-2 (а); ГНП + СЕДМ-2 + 27 ваг.% BN (б), ВНТ + СЕДМ-2 (в); ВНТ + СЕДМ-2 + 27ваг.% BN (г).

ти від концентрації наповнювача може бути представлена у вигляді:

$$\sigma_{dc} \propto (\phi - \phi_{kp})^{\frac{\gamma}{ab}}. \quad (4)$$

Тоді параметр t дорівнює:

$$t = \gamma/(ab), \quad (5)$$

де γ , a та b — критичні параметри.

Відомо [26], що значення параметра γ для 2D-систем становить $4/3$, а для 3D-систем — $0,88$, і, як показано в роботі [23], параметр a (значення якого знаходиться в межах $0,5 \leq a \leq 1$) відповідає за впо-

рядкування системи. При $a = 0,5$ — це повністю розупорядковане розташування наповнювача в КМ і при $a = 1$ — впорядкована система. На рисунку 5 наведено залежність граничної частоти від $(\phi - \phi_{кр})$ для КМ з ГНП, та для КМ з ВНТ.

Як видно з рис. 5, тип вуглецевого наповнювача та додавання нітриду бору не впливає суттєво на характер зміни граничної частоти при підвищенні концентрації наповнювача. Однак, для КМ з ГНП спостерігається сповільнення зростання $f_{гр}$ при збільшенні ϕ . Маючи на увазі, що значення $f_{гр}$ контролюється мікроструктурою КМ, можна вважати, що в КМ з ВНТ та з ГНП мають різну локальну морфологію. В той же час треба зазначити, що додавання нітриду бору не змінює в цілому цю відмінність. Гранична частота $f_{гр}$ відзначається кореляційною довжиною, тобто відстанню між двома сусідніми точками в провідній сітці. Більш високе значення граничної частоти $f_{гр}$ для КМ з нанотрубками вказує на меншу відстань між нанотрубками, ніж між ГНП в КМ, що вказує на більш високий ступінь агрегації ВНТ. Введення нітриду бору призводить до зниження ступеня агрегованості нановуглецевого наповнювача в КМ, на що вказує зниження граничної частоти.

На рисунках 3–5 та в табл. 3 наведено критичні параметри b і γ/a для КМ нановуглець–епоксидна смола та КМ з бінарним наповнювачем. Аналіз цих результатів показав, що значення параметра t , визначеного в межах моделі перколяції за виразом (1), дуже непогано збігається зі значенням параметра t , знайденого в межах моделі зміщення випадкових блукань за виразом (5). Наприклад, для КМ ГНП + СЕДМ-2 з табл. 1 $t = 2,8$, а з виразу (5), табл. 3, рис. 3, a і рис. 5 параметр $t = \gamma/(ab) = 1,4/0,51 = 2,77$; для всіх інших досліджуваних КМ ситуація ідентична, що вказує на правомірність застосування моделі зміщення випадкових блукань до досліджуваних систем. Виконано оцінку параметра a для досліджуваних КМ (при $\gamma = 0,88$ для 3D-систем), яка дає величини близькі до 0,5 (див. табл. 3), що свідчить або про слабе впорядкування наповнювача як в КМ ГНП + СЕДМ-2, так і в КМ ВНТ + СЕДМ-2.

При додаванні нітриду бору в КМ з ГНП, параметр a зменшується, що свідчить про повне розупорядкування цієї системи, що узгоджується з даними відносно класичної моделі перколяції, де спостерігали підвищення електропровідності σ_{dc} порівняно з КМ ГНП + СЕДМ-2 та збільшення критичної концентрації $\phi_{кр}$ (див. табл. 1) і пористості P КМ. Тобто додавання ВН в КМ нановуглець–епоксидна смола (через велику концентрацію 27 ваг.% порівняно з 1–10 ваг.% нановуглецю в КМ) збільшує ефективність утворення електропровідних ланцюгів і, відповідно, електропровідність σ_{dc} , але при цьому зростає рівень непорядку в системі в цілому.

Щодо КМ з ВНТ, то ситуація протилежна: коли в полімерний КМ додається дисперсний діелектричний нітрид бору, відбувається

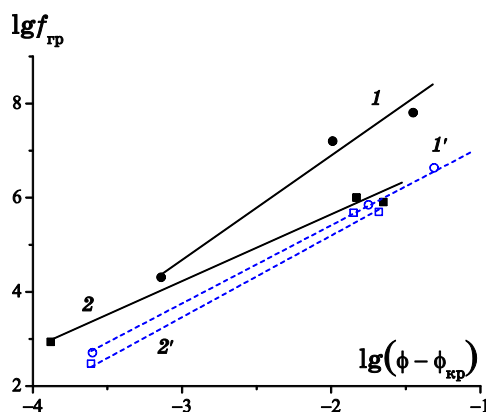


Рис. 5. Логарифмічна залежність граничної частоти від $(\phi - \phi_{кр})$ для КМ: ГНП + СЕДМ-2 — 1; ГНП + СЕДМ-2 + 27% BN — 2, ВНТ + СЕДМ-2 — 3; ВНТ + СЕДМ-2 + 27ваг.% BN — 4.

ТАБЛИЦЯ 3. Критичні параметри КМ нановуглець-епоксидна смола та КМ з бінарним наповнювачем, знайдених у межах моделі зміщення випадкових блукань.

Полімерний композит	b	γ/a	t	γ	$0,5 \leq a \leq 1$
ГНП + СЕДМ-2	0,51	1,4	2,77	0,88 (3D)	0,63
ГНП + СЕДМ-2 + 27% BN	0,54	1,73	3,2	0,88 (3D)	0,51
ВНТ + СЕДМ-2	0,64	2,14	3,35	0,88 (3D)	0,41
ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN	0,62	1,62	2,63	0,88 (3D)	0,54

зростання параметра a — підвищується впорядкованість системи ВНТ + СЕДМ-2 + 27% BN, що також узгоджується з класичною моделлю перколяції (див. табл. 1), де $\phi_{кр}$ і t знижуються, що є показником підвищення ступеня дисперсності та зростання електропровідності σ_{dc} в КМ з ВНТ і BN. Це відбувається, можливо, за рахунок того, що частинки нітриду бору потрапляють в середину скупчення вуглецевих нанотрубок, та розсувають їх, після дії на суміш (в процесі приготування КМ) механічного перемішування і ультразвукового диспергування, збільшуючи таким чином кількість електропровідних ланцюгів.

4. ВИСНОВКИ

На основі виконаних досліджень ас- та dc-електропровідності композиційних матеріалів ГНП/ВНТ-епоксидна смола СЕДМ-2 та трикомпонентних КМ, які складаються з гомогенно розподілених в

епоксидній матриці діелектричного дисперсного порошку нітриду бору BN та нановуглецю (ГНП або ВНТ), встановлено вплив морфології наповнювача на характер зміни електропровідних та перколяційних характеристик КМ нановуглець–полімер при додаванні дисперсного діелектричного наповнювача. Введення BN в якості другого діелектричного компонента в КМ полімер–нановуглець призводить до зсуву порогу перколяції та збільшення електропровідності КМ.

Додавання дисперсного діелектричного наповнювача BN в КМ нановуглець–епоксидна смола не змінює загальний вигляд залежності електропровідності від частоти $\sigma_{ac}(\omega)$, для яких виконується скейлінгове співвідношення від приведеної частоти і значення параметра s лежить в межах від 0,6 до 1. З іншого боку, додавання нітриду бору BN призводить до зниження критичної частоти, що вказує на зниження ступеня агрегованості нановуглецевого наповнювача в КМ. Аналіз частотних залежностей електропровідності КМ полімер–нановуглець у межах моделі зміщення випадкових блукань показав, що при додаванні нітриду бору в КМ з ГНП відбувається розупорядкування наповнювача, а в КМ з ВНТ — упорядкування наповнювача.

ПОДЯКА

Цю роботу виконано за фінансової підтримки НАТО (проект NUKR.SFPP984243).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. Leng, H. Lv, Y. Liu, and S. Du, *J. Appl. Phys.*, **104**, No. 10: 104917 (2008).
2. C. Chitame and D. McLachlan, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 2: 024206 (2003).
3. S.-H. Yao, Z.-M. Dang, M.-J. Jiang, and J. Bai, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, No. 18: 182905 (2008).
4. Z. Fan, C. Zheng, T. Wei, Y. Zhang, and G. Luo, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, No. 10: 2041 (2009).
5. S. Kumar, L. Sun, S. Caceres, B. Li, W. Wood, A. Perugini, R. Maguire, and W. Zhong, *Nanotechnology*, **21**, No. 10: 105702 (2010).
6. J. Li, P.-S. Wong, and J.-K. Kim, *Mat. Sci. Eng. A*, **483–484**: 660 (2008).
7. A. Farshidfar, V. Asl, and H. Nazokdast, *J. of ASTM*, **3**, No. 10: (2006).
8. J. Cho, J. Chen, and I. Daniel, *Scripta Mater.*, **58**, No. 4: 685 (2007).
9. Z.-M. Dang, L.-Z. Fan, Y. Shen, and C.-W. Nan, *Mat. Sci. Eng. B*, **103**: 140 (2003).
10. E. Bilotti, H. Zhang, H. Deng, R. Zhang, Q. Fu, and T. Peijs, *Compos. Sci. Technol.*, **74**, No. 1: 85 (2013).
11. Ю. Перец, Л. Мацуй, Л. Вовченко, *Перспективные материалы*, **5**: 68 (2013).
12. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London: Tay-

- lor & Francis: 1992).
13. O. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matzui, and Ju. Perets, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **536**: 72 (2011).
 14. L. Matzui, L. Vovchenko, Yu. Perets, and O. Lazarenko, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **44**, Nos. 2–3: 254 (2013).
 15. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press: 1998).
 16. R. Pelster, G. Nimtz, and B. Wessling, *Phys. Rev. B*, **49**: 12718 (1994).
 17. J. Planes, A. Wolter, Y. Cheguettine, A. Pron, F. Genoud, and M. Nechtschein, *Phys. Rev. B*, **58**: 7774 (1998).
 18. I. J. Youngs, *J. Phys. D*, **35**, No. 23: 3127 (2002).
 19. P. Kogut and J. Straley, *J. Phys. C*, **12**, No. 11: 2151 (1979).
 20. I. Balberg, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 21: 13351 (1998).
 21. S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne, *Macromolecules*, **36**, No. 14: 5187 (2003).
 22. D. McLachlan, C. Chiteme, C. Park, K. Wise, S. Lowther, P. Lillehei, E. Siochi, and J. Harrison, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, No. 22: 3273 (2005).
 23. B. Kilbride and J. Coleman, *J. Appl. Phys.*, **92**, No. 7: 4024 (2002).
 24. J. Dyre and T. Schröder, *Rev. Modern. Phys.*, **72**, No. 3: 873 (2000).
 25. A. Bunde, J. Drager, and M. Porto, *Computational Phys.*, 121 (1996).
 26. A. Efros and B. Shklovskii, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1984).