

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕН – ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

О.В. Котенок, С.М. Махно, Г.П. Приходько, Ю.І. Семенцов

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Україна, 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17. E-mail: Stmax@ukr.net

Проведено дослідження комплексної діелектричної проникності та електропровідності в надвисокочастотному діапазоні (9 ГГц) і на низьких частотах (0,1; 1 та 10 кГц) двох систем політетрафторетилен – багатопішарові вуглецеві нанотрубки з вихідними та диспергованими у водному середовищі.

Введення диспергованих нанотрубок в полімер знижує поріг перколяції з 4,5 % до 2,6 % (мас.) за рахунок рівномірного розподілу наповнювача у полімері, що призводить до зростання міжфазної поверхні взаємодії полімер – вуглецеві нанотрубки, яка проявляється в збільшенні значень дійсної та уявної складової комплексної діелектричної проникності.

Вступ

В останні роки значна увага приділяється дослідженню систем, до складу яких входять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що пов'язано з перспективністю їх використання в мікроелектроніці, вимірювальній техніці, біомедицині тощо [1,2].

Властивості систем полімер – ВНТ залежать від технології одержання ВНТ та методів приготування композитів. При отриманні ВНТ різними методами, як правило, відбуваються процеси агрегації. Формування та виготовлення матеріалів функціонального призначення, зокрема композитів з гомогенним розподілом компонентів, передбачає використання відокремлених в об'ємі нанотрубок. Для розділення нанотрубок та стабілізації їх розподілення в об'ємі використовуються різні підходи [3], зокрема використовуються поверхнево-активні речовини з подальшим відпалюванням, окиснення або хімічна функціоналізація (модифікування) поверхні ВНТ тощо. Кожна додаткова обробка суттєво впливає на властивості нанотрубок і композитів на їх основі. Для зменшення розміру агрегатів в даній роботі використано метод кавітаційного диспергування ВНТ у водному або спиртовому середовищі [4].

В цьому повідомленні наведено результати досліджень закономірностей зміни електрофізичних властивостей системи полімер – ВНТ при використанні диспергованих багатопішарових вуглецевих нанотрубок у водному середовищі.

Об'єкти і методи дослідження

Зразки для досліджень готували шляхом співосадження стабілізованої суспензії політетрафторетилену (ПТФЕ) та водної суспензії ВНТ. Одержані після висушування порошки пресували при температурі 380°C та тиску 5 МПа. Виготовлено дві серії зразків з масовим вмістом ВНТ від 0 до 25 %. В першій серії зразків використано вихідні ВНТ, що синтезовані методом каталітичного піролізу поліпропілену [5], які є недиспергованими. В другій серії – вихідні ВНТ піддавались диспергуванню в установці, що функціонувала за кавітаційним принципом.

Електропровідність на низьких частотах (0,1; 1 та 10 кГц) визначали двохконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14, а комплексну

діелектричну проникність в надвисокочастотному діапазоні (НВЧ) за допомогою інтерферометра на частоті 9 ГГц [6].

Експериментальні результати та їх обговорення

Проведено дослідження дійсної ϵ' та уявної ϵ'' складових комплексної діелектричної проникності системи ПТФЕ – ВНТ в надвисокочастотному діапазоні за кімнатних температур ($t = 20^\circ\text{C}$). Побудовано залежності ϵ' та ϵ'' від вмісту ВНТ на частоті 9 ГГц, що зображено на рис.1.

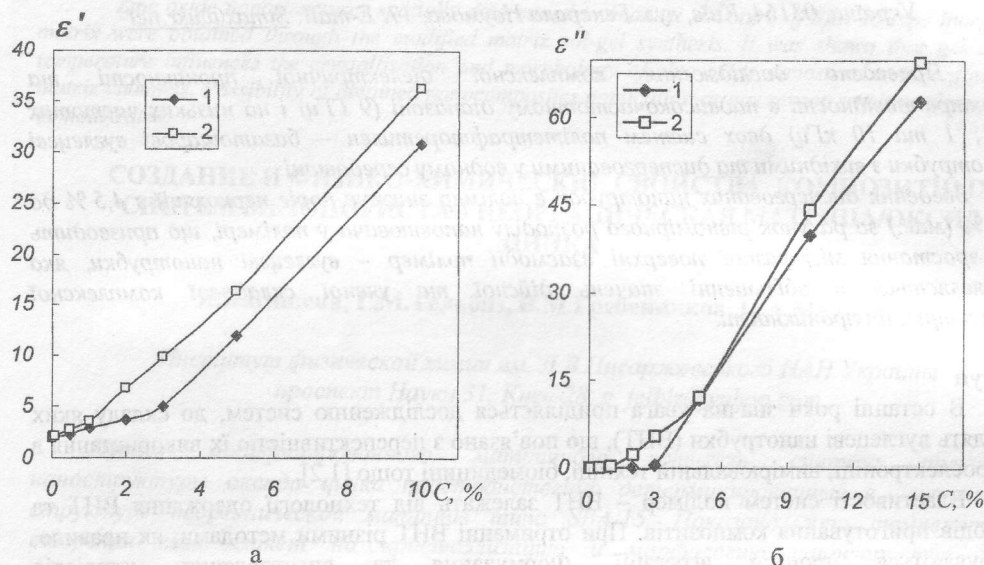


Рис. 1. Залежності дійсної ϵ' (а) та уявної ϵ'' (б) складових комплексної діелектричної проникності систем ПТФЕ – ВНТ від вмісту нанотрубок: 1 – недисперговані ВНТ, 2 – дисперговані ВНТ.

З рис.1,а і 1,б (криві 1) видно, що значення ϵ' та ϵ'' в системі з недиспергованими ВНТ слабо змінюються до концентрації ВНТ 3%, а потім відбувається різке їх зростання. Для композитів з диспергованими ВНТ (криві 2) згадана залежність має аналогічний характер, але різке зростання значень ϵ' та ϵ'' спостерігається при концентрації 1%, а відповідні значення є вищими ніж для недиспергованих ВНТ в дослідженому діапазоні.

Для більшого прояву відмінностей між властивостями композитів з диспергованими та недиспергованими ВНТ залежність ϵ'' від їх концентрації наведено на рис.2а у напівлогарифмічному масштабі. Відмінності між ϵ'' для двох систем проявляються при концентраціях, більших 1 %; і поглинальна здатність в системі з диспергованими ВНТ зростає більш ніж на порядок величини в околі концентрації 2 %.

Одержано експериментальні залежності електропровідності від концентрації недиспергованих та диспергованих ВНТ на низьких частотах за кімнатних температур. Встановлено, що різниця між системами з диспергованими та недиспергованими ВНТ спостерігається на концентраційній залежності логарифма електропровідності σ в усьому дослідженому діапазоні концентрацій (рис.2, б) на частоті 1кГц. Різка зміна значень σ спостерігається в інтервалі концентрацій 1-5%, де й проявляється найбільша різниця для двох систем: відмінність між значеннями сягає 6 порядків величини.

З рис. 2, б видно, що в такому масштабі суттєві зміни між електропровідностями двох систем також проявляються при концентраціях ВНТ, більших 5 %: при цьому,

значення σ композитів для недиспергованих нанотрубок в 3 рази перевищують по відношенню до диспергованих. З рис. 2, б також видно, що поріг протікання для системи з диспергованими ВНТ має дещо нижче значення, ніж для недиспергованих. Отже, в процесі диспергування відбувається зменшення агрегатів і ВНТ більш рівномірно розміщуються в об'ємі полімерного композитного матеріалу. Однак, після концентрації 5 % значення σ для недиспергованих ВНТ в кілька разів перевищують значення σ для диспергованих, тобто, окрім зменшення агрегатів ВНТ, в процесі диспергування можливо відбувається зменшення довжини ВНТ. Збільшення кількості контактів між ВНТ призводить до зростання сумарного контактного опору в електропровідних ланцюгах системи, оскільки опір нанотрубки значно менший, ніж опір контакту ВНТ – ВНТ. І відповідно, при утворенні неперервного кластера в системі відповідно збільшується кількість таких контактів, що, відповідно, впливає на максимально досяжні значення електропровідності в указаному інтервалі концентрацій.

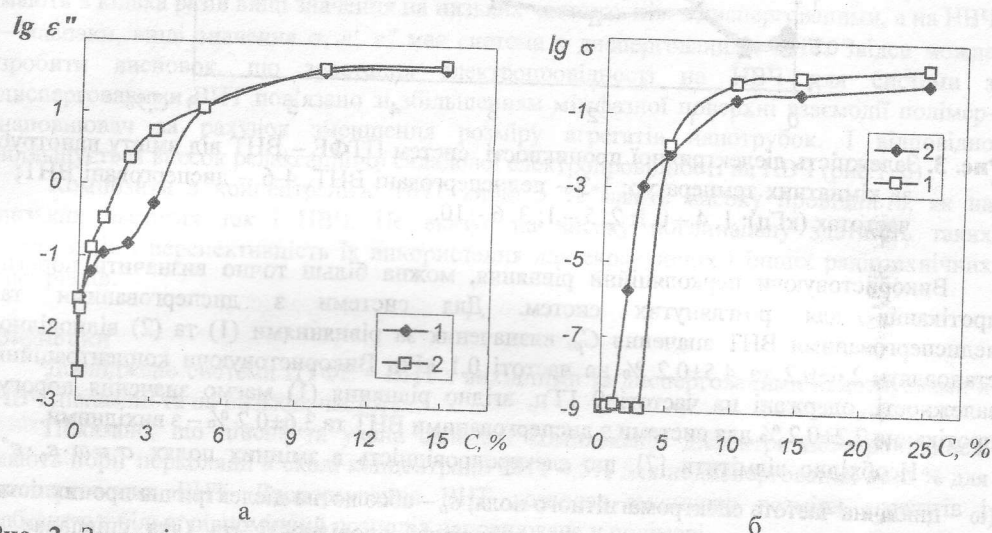


Рис. 2. Залежність уявної ε'' (а) складової комплексної діелектричної проникності та електропровідності систем ПТФЕ – ВНТ від вмісту нанотрубок: 1 – недисперговані ВНТ, 2 – дисперговані ВНТ,

Відмінність діелектричних властивостей ε' на низьких частотах між диспергованими та вихідними ВНТ проявляється також в області низьких концентрацій (рис. 3). З рисунків видно, що до концентрації 1 % криві майже не відрізняються. Різкі зміни значень ε' , що пов'язано з утворенням електропровідних ланцюгів, спостерігаються при 1 % для системи з диспергованими ВНТ і відповідно 3 % – з вихідними. Ці значення відповідно повторюють концентрації для електропровідності.

Маючи залежність логарифма σ від концентрації, та побудувавши її в залежності від об'ємного вмісту електропровідного наповнювача можна визначити значення порогу протікання в композиційному матеріалі. Окрім того, для цього можна використати перколяційні рівняння [7]:

$$\sigma = \sigma_0 (C - C_p)^t \quad (1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_n (C_p - C)^q \quad (2)$$

де: σ_0 – електропровідність наповнювача; ϵ_n – діелектрична проникність полімеру; C – об'ємний вміст; C_p – значення концентрації, що відповідає порогі перколяції; t, q – показники.

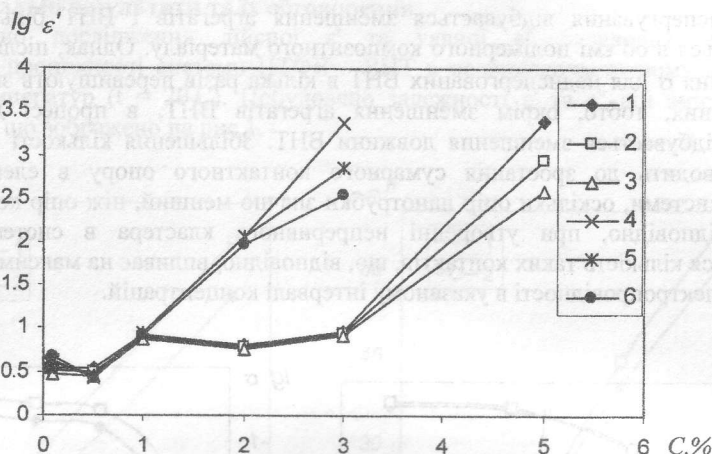


Рис. 3. Залежність діелектричної проникності систем ПТФЕ – ВНТ від вмісту нанотрубок за кімнатних температур: 1-3 – недисперговані ВНТ, 4-6 – дисперговані ВНТ; на частотах (кГц): 1, 4 – 0,1; 2, 5 – 1; 3, 6 – 10.

Використовуючи перколяційні рівняння, можна більш точно визначити пороги протікання для розглянутих систем. Для системи з диспергованими та недиспергованими ВНТ значення C_p , визначених за рівняннями (1) та (2) відповідно становлять $2,6 \pm 0,2$ та $4,5 \pm 0,2$ % на частоті 0,1 кГц. Використовуючи концентраційні залежності, одержані на частоті 9 ГГц, згідно рівняння (1) маємо значення порогу протікання $2,2 \pm 0,2$ % для системи з диспергованими ВНТ та $3,6 \pm 0,2$ % – з вихідними.

Необхідно відмітити [7], що електропровідність в змінних полях $\sigma = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''$ (ω – циклічна частота електромагнітного поля; ϵ_0 – абсолютна діелектрична проникність вакууму) є сумою двох складових – наскрізної провідності σ_d (яка співпадає з електропровідністю на постійному струмі) і релаксаційної складової σ_r .

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_r$$

Релаксаційна складова електропровідності визначається сукупністю релаксаційних процесів у полімері, наповнювачі та на міжфазній границі. Як правило, домінуючим процесом, який визначає σ композитів з електропровідним наповнювачем в НВЧ діапазоні, є процеси міжфазної поляризації. Особливо це проявляється при високих значеннях міжфазної поверхні, тобто при зменшенні розміру частинок наповнювача.

Порівнюючи залежності електропровідності σ на низьких частотах і значення ϵ'' на НВЧ ($\sigma = 0,005 \cdot \epsilon'' \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) бачимо, що поріг перколяції на низьких частотах вище, ніж на НВЧ в обох системах відповідно. Враховуючи, що в області концентрацій до 5% значення ϵ' , ϵ'' системі з диспергованими ВНТ перевищують відповідні значення для недиспергованих, можна зробити висновок, що міжфазна поверхня полімером – ВНТ зростає при їх диспергуванні.

Незначне зміщення порогу перколяції ϵ'' на НВЧ в порівнянні з σ на низьких частотах для диспергованих ВНТ пояснюється тим, що значення електропровідності наповнювача досить високі. Оскільки на НВЧ $\sigma = \sigma_d + \sigma_r$, то і вклад релаксаційної

складової по відношенню до провідної є невеликим, оскільки $\sigma_d \gg \sigma_t$ після порогу перколяції.

Тобто, згідно [7] електропровідність в високочастній області залежить тільки від електропровідності й концентрації провідного наповнювача і не залежить від структури провідних шляхів. З цього випливає, що композиційні матеріали з однаковою кількістю одного й того ж наповнювача, повинні мати близьку за значенням електропровідність на НВЧ, навіть якщо вони мають суттєві розбіжності у структурі (наприклад, внаслідок різних способів приготування). Композити системи ПТФЕ-ВНТ, що виготовлені з диспергованих та недиспергованих ВНТ, мають різну структуру. Про це свідчить розрізнення їх порогів протікання й електропровідності на низьких частотах у всьому дослідженому діапазоні концентрацій наповнювача (рис.2). Однак як на низьких частотах так і на НВЧ до порогу перколяції значення електропровідності корелюють між собою, тобто значення σ перевищують для системи з диспергованими в обох діапазонах частот. Після порогу протікання σ для системи з недиспергованими нанотрубками мають в кілька разів вищі значення на низьких частотах ніж з диспергованими, а на НВЧ – навпаки, вищі значення σ , ϵ' , ϵ'' має система з диспергованими ВНТ. Звідси можна зробити висновок, що зростання електропровідності на НВЧ для системи з диспергованими ВНТ пов'язано зі збільшенням міжфазної поверхні взаємодії полімер-наповнювач за рахунок зменшення розміру агрегатів нанотрубок. І відповідно збільшується внесок релаксаційної складової електропровідності на НВЧ (рис.1, б).

Композити з концентрацією ВНТ вище 5 % мають високу провідність, як на низьких частотах так і НВЧ. Це вказує на високу поглинальну здатність таких композитів і перспективність їх використання для екрануючих і інших радіотехнічних матеріалів.

Висновки

Досліджено системи ПТФЕ – ВНТ з вихідними та диспергованими нанотрубками в НВЧ діапазоні та на низьких частотах.

Показано, що дійсна та уявна складові комплексної діелектричної проникності мають поріг перколяції в околі концентрації ВНТ 4,5% для недиспергованих і 2,6 % для диспергованих ВНТ. Диспергування ВНТ дозволяє зменшити розміри агрегатів і забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювача у полімері.

Значення електропровідності мають вищі значення для системи з недиспергованими ВНТ в області концентрації більш 5%, що вказує на зменшення довжини нанотрубок і зростання сумарного міжконтактного опору (ВНТ-ВНТ) при диспергуванні методом кавітації.

Диспергування ВНТ підвищує значення міжфазної поверхні взаємодії полімер – ВНТ, що проявляється в збільшенні значень уявної складової комплексної діелектричної проникності за рахунок релаксаційних процесів у полімері.

Література

1. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // *Comp. Sci. Techn.* – 2001.– V. 61. – P. 1899-1912.
2. Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers / I.A. Tchmutin, A.T. Ponomarenko, E.P. Krinichnaya, G.I. Kozub, O.N. Efimov // *Carbon.* – 2003.– V.41.– P. 1391–1395.
3. Xu Y., Ray G., Abdel-Magid B. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer matrix composites // *Composites.* – A. – 2006.– V. 37. – P. 114 – 121.

4. Кинетические свойства композитов политетрафторэтилен – углеродные нанотрубки / О.М. Гаркуша, С.Н. Махно, Г.П. Приходько, Ю.И. Семенцов. // Химия, физика и технология поверхности. – К.: Наук. думка, 2008. – Вып. 14. – С. 140 – 146.
5. Електро- та теплофізичні властивості системи поліпропілен – вуглецеві нанотрубки / О.М. Гаркуша, С.М., Махно, Г.П. Приходько, Ю.І. Семенцов, М.Т. Картель. // Хімія, фізика та технологія поверхні, вип. 15, Київ, Наукова думка, 2009. – С.328–335.
6. Исследование диэлектрических свойств волокнистого материала / Л.Н. Ганюк, В.Д. Игнатков, С.Н. Махно, П.Н. Сорока // Украинский физический журнал. – 1995. – Т.40, № 6. – С. 627 – 629.
7. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот / И.А. Чмутин, Н.Г. Рывкина, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т.38, № 2. – С. 291–296.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SYSTEM POLYTETRAFLUORETHYLENE – CARBON NANOTUBES

**O.V. Kotenok, S.M. Makhno, G.P. Prikhod'ko,
Yu.I. Sementsov**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164, E-mail: Stmax@ukr.net*

Complex dielectric permeability and conductivity of two systems, namely polytetrafluorethylene – intact carbon nanotubes and polytetrafluorethylene – carbon nanotubes dispersed in aqueous media, has been studied in super high-frequency range (9 GHz) and at low frequencies (0,1; 1 and 10 kHz).

Doping of the polymer with the dispersed nanotubes decreases percolation threshold (limit) from 4,5 wt. % to 2,6 wt. % due to uniform distribution of the filler in the polymer. This results to increase of interface interaction polymer – carbon nanotubes that is demonstrated by increase of value of real and imaginary component of complex dielectric permeability.

ЕЛЕКТРОФІЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН -УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Котенок Е.В., Махно С.Н., Приходько Г.П., Семенцов Ю.И.

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

Проведены исследования комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности в сверхвысокочастотном диапазоне (9 ГГц) и на низких частотах (0,1; 1; 10 кГц) двух систем политетрафторэтилен–многослойные углеродные нанотрубки с исходными и диспергированными в водной среде.

Введение диспергированных нанотрубок в полимер снижает порог перколяции с 4,5% до 2,6 % (масс.) за счет равномерного распределения наполнителя в полимере, что приводит к возрастанию межфазной поверхности взаимодействия полимер – углеродные нанотрубки, которая проявляется в увеличении значений действительной и мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости.