

УДК 537.311.3

Ю. С. ПЕРЕЦ¹, Е. С. ЯКОВЕНКО¹, Л. Ю. МАЦУЙ¹, А. А. ЛАЗАРЕНКО¹, А. В. ТРУХАНОВ²**ВЛИЯНИЕ BaFe₁₂O₁₉ НА DC-ПРОВОДИМОСТЬ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ГРАФИТОВЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ**¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

(Поступила в редакцию 05.12.2014)

В последнее десятилетие значительный интерес представляет использование нанокремнистых наполнителей в полимерных композитных материалах. Несмотря на определенные успехи в области регулирования электрофизических свойств полимерных композитов, содержащих в своем составе сажу, графит, нанотрубки, целый ряд вопросов, связанных с разработкой методов диспергирования нанокремнистого наполнителя, его распределением в полимерной матрице, выявлением и теоретическим осмыслением закономерностей изменения электрических, тепловых и механических свойств в материалах при изменении фазового состава, типа компонент, температуры, требует дальнейших исследований. Они позволят расширить диапазон использования данного типа материалов, а также создать материалы и структуры с заданным спектром электрических параметров.

Для изучения электрических свойств полимерных композитов с разным наполнителем подготовлены две системы:

двухкомпонентная система, где графитовые нанопластины (ГНП) или углеродные нанотрубки (УНТ) использованы в качестве первого наполнителя;

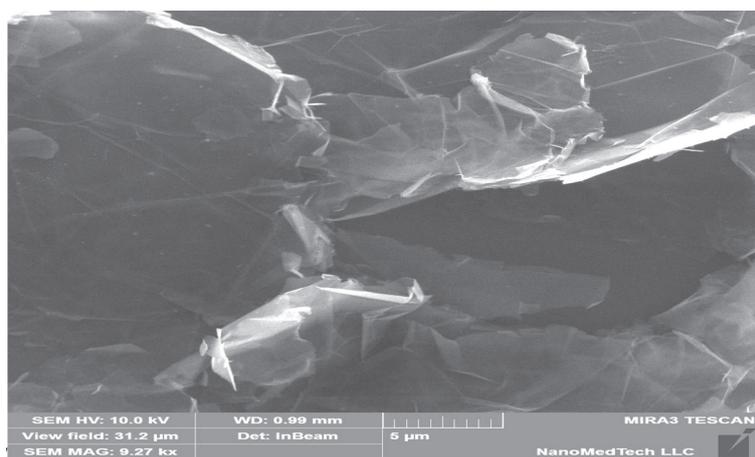
трехкомпонентная система, в которой гексаферрит бария (BaFe₁₂O₁₉) применялся в качестве второго наполнителя.

Структурно-морфологические характеристики исследованных наполнителей представлены в табл. 1. Как видно из таблицы и рис. 1, наполнители имеют различную форму. Таким образом, частицы графитовой нанопластины можно рассматривать как диски, а углеродные нанотрубки – как цилиндры. Соотношение сторон одной УНТ ($A = d/l$) в два раза выше, чем соотношение сторон частицы ГНП ($A = D/h$).

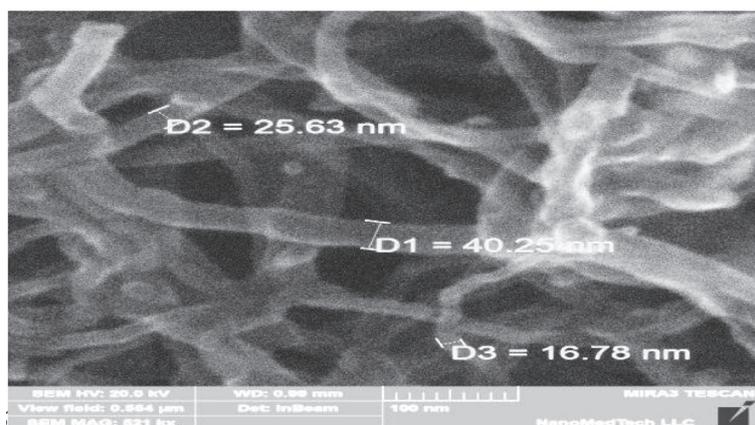
Т а б л и ц а 1. Структурно-морфологические характеристики наполнителей

Параметр	BaFe ₁₂ O ₁₉	ГНП	УНТ
Длина частиц l	–		10 мкм
Диаметр d	100–250 нм	0,2–30 мкм	10–30 нм
Толщина h	25–50 нм	5–65 нм	
Коэффициент форм A	2–10	40–460	330–1000

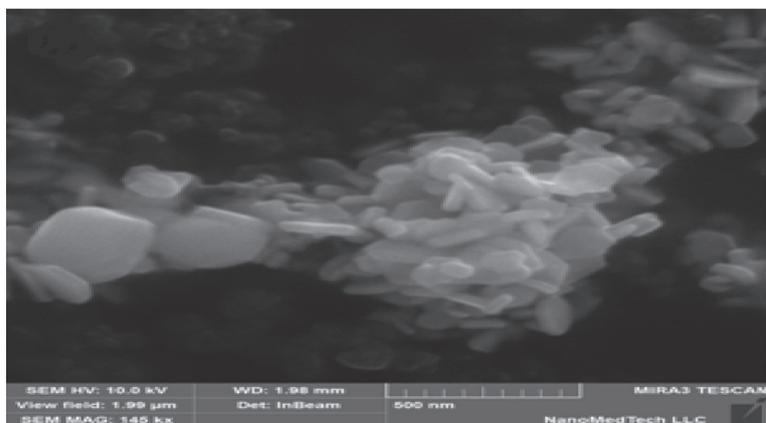
В качестве полимерной матрицы использовали эпоксидную смолу, модифицированную кремнийорганическими соединениями (СЕДМ-2). Концентрация первого наполнителя в композитном материале (КМ) варьировалась от 1 до 10 мас. %. Содержание второго наполнителя было постоянным по отношению к полимерной матрице и составляло 27 мас.%. Все компоненты перемешивали с помощью ультразвуковой кавитации (для КМ с ГНП 30 мин, для КМ с УНТ 60 мин). Для получения образцов вязкая суспензия разливалась в соответствующие формы из фторопла-



a



b



c

Рис. 1. СЭМ-изображения: а – терморасширенный графит после 3 ч ультразвуковой кавитации в ацетоне (ГНП), б – УНТ, в – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

ста и сушилась при температуре от 40 до 80°C в течение 5 ч, каждый час температура увеличивалась на 10°C.

Графитовые нанопластины получены после 3 ч ультразвуковой кавитации терморасширенного графита в жидкой среде ацетона. УНТ с чистотой $\geq 90\%$ имеют диаметр от 10 до 50 нм, длину 10 мкм. Установлено, что после ультразвуковой кавитации УНТ разрушаются: уменьшается их длина, увеличивается объем.

Для измерения электропроводности подготовлены образцы в форме прямоугольного параллелепипеда толщиной 3,5 мм и высотой 2,5 мм. Электрическое сопротивление образцов измеряли с помощью 2-зондового метода ($R = 10^4\text{--}10^9$ Ом), 4-зондового метода ($R \leq 10^4$ Ом), тераомметра ($R = 10^9\text{--}10^{13}$ Ом).

Исследована электропроводность на постоянном токе (σ_{dc}) КМ с нанокремниевым бинарным наполнителем. На рис. 2, приведены концентрационные зависимости электропроводности КМ (ГНП+СЕДМ-2, ГНП+СЕДМ-2 + 27%BaFe₁₂O₁₉, УНТ+СЕДМ-2 и УНТ+СЕДМ-2 + 27%BaFe₁₂O₁₉). Как видно из рисунка, электропроводность σ_{dc} КМ с УНТ больше, чем электропроводность КМ с ГНП. Зависимость $\sigma_{dc}(\phi)$ имеет перколяционный характер и перколяционный переход наблюдается при достаточно низких объемных долях (об. д.) наполнителя – 0,011–0,023 для всех исследованных КМ.

Известно, что в рамках классической модели перколяции зависимость электропроводности от концентрации описывается следующим выражением [1]:

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

где параметры модели: $\phi_{кр}$ – критическая концентрация (порог перколяции), t – критический индекс.

Анализ зависимостей $\sigma_{dc}(\phi)$ для исследуемых образцов показал возможность их описания соотношением (1) с параметрами $\phi_{кр}$ и t . Используя скейлинговую зависимость $\lg \sigma_{dc} \sim \lg(\phi - \phi_{кр})$, определяем значения порога перколяции $\phi_{кр}$, величину критического индекса t и электропроводность наполнителя σ_n исследуемых КМ, приведенные в табл. 2. Как видно из рис. 2 и табл. 2, при росте концентрации нанокремниевых наполнителя выше $\phi_{кр}$ электропроводность резко увеличивается и при добавлении в КМ второго диэлектрического наполнителя порог перколяции сдвигается в область меньших концентраций. Данное изменение варьируется от 0,003 до 0,005 об. д. нанокремниевых наполнителя. При добавлении наноразмерного BaFe₁₂O₁₉ в КМ с ГНП наблюдается увеличение электропроводности $\sigma_{dc}(\phi)$ для всех концентраций (для концентрации 3 мас. % ГНП увеличение σ_{dc} примерно в 4000 раз, для концентрации 10 мас. % ГНП увеличение σ_{dc} примерно в 100 раз). Однако значительно возрастает пористость трехкомпонентных систем от $P=0,21$ для 10%ГНП+СЕДМ-2 до $P=0,33$ для 10%ГНП+СЕДМ-2 + 27%BaFe₁₂O₁₉.

Таблица 2. Перколяционные характеристики КМ полимер–нанокремний с различными углеродными и бинарным наполнителями

Композит	$\phi_{кр}$, об. д.	t	σ_n , См/м
ГНП+СЕДМ-2	0,023	2,8	$1,0 \cdot 10^5$
ГНП+СЕДМ-2 + 27%BaFe ₁₂ O ₁₉	0,018	2,6	$3,0 \cdot 10^5$
УНТ+СЕДМ-2	0,015	3,4	$3,0 \cdot 10^4$
УНТ+СЕДМ-2 + 27%BaFe ₁₂ O ₁₉	0,012	2,5	$1,0 \cdot 10^4$

Как видно из табл. 2, значения критических индексов t больше в 1,25–1,7 раз по сравнению с индексами, величины которых приводятся в классической теории перколяции, когда для трехмерной системы $t = 2$ [1]. Значение параметра t лежит в определенном диапазоне $1 < t < 6,27$ и за-

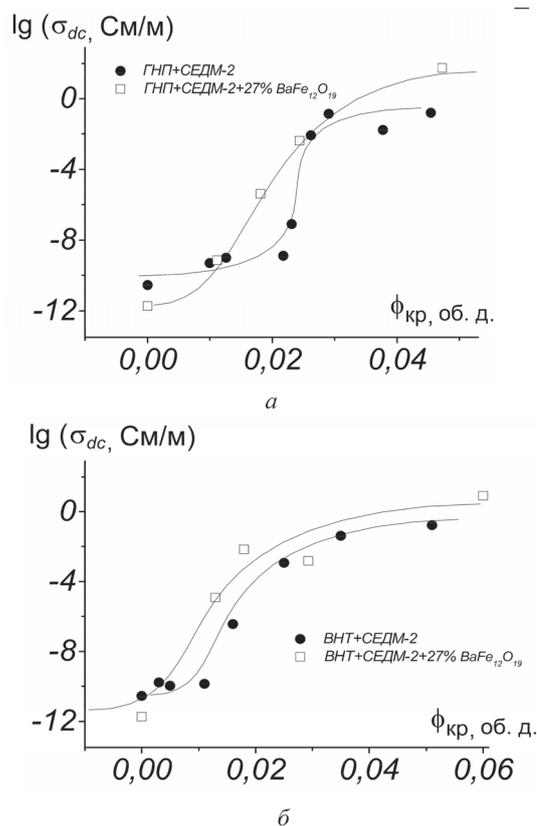


Рис. 2. Определение критического коэффициента t для КМ с ГНП (а) и для КМ с УНТ (б) без добавления и с добавлением второго диэлектрического наполнителя BaFe₁₂O₁₉

висит от типа полимерной матрицы, технологии обработки, а также типа углеродного наполнителя. Отклонение экспериментальных значений критического параметра t от теоретических величин, как показано в [2], для гранулированных систем также может быть связано с неоднородностью распределения значения контактного сопротивления между частицами наполнителя. В первую очередь, это обусловлено объемной неоднородностью распределения наполнителя в полимерной матрице за счет недостаточной степени дисперсности порошка ГНП или УНТ либо за счет их агломерации, формы частиц наполнителя, характера взаимодействия наполнителей с матрицей, присутствия контактных явлений на границе частица–частица. В таких системах, в принципе, нет верхнего предела параметра t [3]. Для исследуемых КМ с УНТ при добавлении диэлектрического наполнителя $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ наблюдается снижение параметра t с 3,4 до 2,5, что свидетельствует о повышении степени дисперсности УНТ в полимерной матрице при добавлении второго наполнителя (рис. 2), в то время как для КМ с ГНП $t = 0,2$.

Как для КМ с ГНП, так и для КМ с УНТ введение $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в качестве второго наполнителя в КМ приводит к увеличению электропроводности, смещению перколяционного перехода в область меньших концентраций (рис. 2, табл. 2). При этом наибольшие изменения наблюдаются для КМ с ГНП при добавлении $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и уменьшении критической концентрации на 0,05 об. д.

В рамках классической перколяционной теории не удается точно описать поведение концентрационных кривых для КМ полимер–наноуглерод и КМ с бинарным наполнителем. Показано [4–7], что величины $\phi_{\text{кр}}$ и t существенно зависят от размеров, формы частиц наполнителя и распределения их в матрице полимера, что не учтено в выражении (1). Возможно, именно с этим и связано получение различных значений t для исследуемых КМ, в которых частицы наполнителя имеют различную форму и разный характер распределения в полимерной матрице. В классической теории перколяции, т. е. в выражении (1), также не учитывают количество электропроводящих цепей (N^* наноугл. цепей) и контактное сопротивление между частицами наполнителя ($R_{\text{к}}$). Для описания концентрационной зависимости электросопротивления КМ с частицами наполнителя произвольной формы предложена модель эффективного электросопротивления [8], где учтены вышеперечисленные параметры.

В рамках предложенной модели электрическое сопротивление цепи из частиц наноуглерода $R_{\text{наноугл. цепи}}$ имеет следующий вид [8, 9]:

$$R_{\text{наноугл. цепи}} = N_{\text{наноугл. в цепи}} (r_{\text{наноугл}} + R_{\text{к}}), \quad (2)$$

где $N_{\text{наноугл. в цепи}} = \frac{b\gamma}{l} = \frac{\gamma}{l}$ – количество частиц наноуглерода в одной цепи, b – длина образца (1см), γ – множитель меняется от 1 до 2, l – длина частицы наноуглеродного наполнителя (ГНП или УНТ); $r_{\text{наноугл}}$ – электрическое сопротивление частиц наполнителя (для дискообразной формы частиц $r_{\text{диск}} = \rho_{\text{ГНП}} \frac{d}{dh} = \frac{\rho_{\text{ГНП}}}{h}$, для цилиндрической формы частиц $r_{\text{цилиндр}} = \rho_{\text{УНТ}} \frac{4l}{\pi d^2}$), h – толщина частицы наноуглерода, d – диаметр частицы наноуглерода; $R_{\text{к}}$ – электрическое сопротивление единичного контакта между частицами наноуглеродного наполнителя (ГНП или УНТ).

Следовательно, электрическое сопротивление КМ полимер–наноуглерод для частиц наноуглерода (дискообразной или цилиндрической формы) может быть представлено следующим образом [8, 9]:

$$R_{\text{КМ наноугл}} = \frac{N_{\text{наноугл. в цепи}}}{N_{\text{наноугл. цепей}}^*} (r_{\text{наноугл}} + R_{\text{к}}) = \frac{\gamma^2 \pi z}{4F} \left(\frac{F - \phi_{\text{кр}}}{\phi - \phi_{\text{кр}}} \right)^t (r_{\text{наноугл}} + R_{\text{к}}), \quad (3)$$

где $N_{\text{наноугл. цепей}}^*$ – количество параллельно соединенных цепочек из наноуглерода, по которым проходит электрический ток, т. е. эта величина пропорциональна количеству частиц, участвующих в электропроводности, F – параметр упаковки (для ГНП $F = 0,05$, для УНТ $F = 0,06$), $z = h$ для ГНП и $z = \frac{d^2}{l}$ для УНТ.

Как показал анализ, данная модель учитывает не только критическую концентрацию $\phi_{кр}$, параметр упаковки F , электрическое сопротивление наполнителя $r_{\text{наноугл}}$, но и морфологию частиц, т. е. геометрическое соотношение.

В рамках предложенной модели рассчитаны концентрационные зависимости электропроводности σ_{dc} (ϕ), значения контактного электрического сопротивления R_k и число непрерывных цепей $N_{\text{наноугл. цепей}}^*$, которые зависят от типа наполнителя, его концентрации, наличия $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (табл. 3) и т. д.

Т а б л и ц а 3. Характеристики КМ полимер–наноуглерод с различным содержанием электропроводящего наполнителя и добавлением второго наполнителя $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Композит	С, мас.%	$N_{\text{наноугл. цепей}}^*$, см^{-3}	R_k (293К), Ом
ГНП+СЕДМ-2	5	$3,1 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^8$
	8	$4,2 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^7$
	10	$1,2 \cdot 10^7$	$7,6 \cdot 10^6$
ГНП+СЕДМ-2 + 27% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	3	$4,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^7$
	5	$2,8 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^6$
	10	$1,7 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^4$
УНТ+СЕДМ-2	3	$1,7 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^9$
	5	$3,9 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^{10}$
	10	$3,0 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^9$
УНТ+СЕДМ-2 + 27% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	2	$3,3 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^{11}$
	5	$5,1 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^{10}$
	10	$7,2 \cdot 10^9$	$8,8 \cdot 10^7$

Как видно из табл. 3, величина контактного электрического сопротивления R_k имеет минимальное значение $3,0 \cdot 10^4$ Ом для 10%ГНП+СЕДМ-2 + 27% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и максимальное значение $2,7 \cdot 10^{11}$ Ом для 2%УНТ+СЕДМ-2 + 27% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. При добавлении 27 мас.% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ величина R_k уменьшается в 60–250 раз для полимерных КМ с ГНП при 5–10 мас.%, в то время как для КМ с УНТ наблюдается изменение R_k лишь в 20 раз для 10 мас.%, которое практически не зависит от концентрации.

Можно считать, что это, в первую очередь, связано с варьированием расстояния между частицами в композитном материале при добавлении диэлектрического компонента, т. е. с изменением толщины полимерного слоя между наполнителями, что подтверждают результаты работы [9].

Таким образом, анализ влияния дополнительного диэлектрического компонента $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в КМ полимер–наноуглерод на величину электропроводности σ_{dc} и характер перколяционного перехода показал, что природа изменения исследуемых величин зависит от формы частиц. В случае дискообразных частиц изменение σ_{dc} и t определяется в основном уменьшением R_k в то время как увеличение σ_{dc} и t для цилиндрических частиц происходит за счет роста $N_{\text{наноугл. цепей}}^*$ и уменьшения R_k .

Выводы

1. Установлено влияние гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при добавлении в КМ полимер–наноуглерод на электропроводность σ_{dc} и перколяционные характеристики.

2. Показано, что добавление $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в качестве второго наполнителя в КМ полимер–наноуглерод приводит к снижению критической концентрации $\phi_{кр}$ и повышению электропроводности σ_{dc} .

3. Предложена модель эффективного электрического сопротивления, которая учитывает структурно-морфологические особенности электропроводящего наноуглеродного компонента и электрическое сопротивление наноуглеродных частиц, для расчета количества наноуглеродных цепей $N_{\text{наноугл. цепей}}^*$ и контактного электрического сопротивления R_k в КМ полимер–наноуглерод с добавлением и без добавления диэлектрического компонента $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

4. Показано, что в КМ полимер–наноуглерод при добавлении диэлектрического компонента $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ увеличивается электропроводность σ_{dc} за счет снижения контактного электрического сопротивления R_k в случае КМ с ГНП. Для КМ с УНТ увеличение σ_{dc} обусловлено ростом количества электропроводящих цепей N^* наноугл. цепей и уменьшении R_k в КМ.

Литература

1. *Saito R.* Physical properties of carbon nanotubes. London.: Imperial College Press, 1998. P. 272.
2. *Chitame C.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 3273–3287.
3. *Youngs I. J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35, N 23. P. 3127–3137.
4. *Mamunya Y. P.* // Polym. Eng. Sci. 2007. Vol.47, issue 1. P. 34–42.
5. *Yu A.* // Adv. Mater. 2008. Vol. 20. P. 4740–4744.
6. *Hernandez Y.* // Scripta Mater. 2008. Vol. 58, issue 1. P. 69–72.
7. *Lazarenko O.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 536. P. 72–80.
8. *Balberg I.* // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57, N 21. P. 13351–13354.
9. *Youngs I. J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35, N 23. P. 3127–3137.
10. *Ritter U.* // J. Mater. Sci. 2014. Vol. 49, N 5. P. 2098–2105.
11. *Lazarenko A.* // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2009. Vol. 40, issue 4. P. 268–272.

Yu. S. PERETS, E. S. YAKOVENKO, L. Yu. MATZUI, A. A. LAZARENKO, A. V. TRUKHANOV

THE INFLUENCE OF $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ON DC CONDUCTIVITY OF POLYMER COMPOSITE BASED ON CARBON NANOTUBES AND GRAPHITE NANOPLETES

Summary

The studies have found that the addition of dielectric filler $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ in polymer-nanocarbon composite material increases the electrical conductivity and shifts the percolation transition to the lower concentration. In a case of disk-shaped particles the alteration of conductivity and critical index values is determined mainly by the decrease of contact resistance while in a case of cylindrical particles the increase of the electrical conductivity and decrease of critical index occur due to the growth of the number of conductive chains and the reduction of contact resistance.