

ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАРУЖЕНКО ОЛЕКСІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 536.21:537.311.3:678.046.2:678.073

ДИСЕРТАЦІЯ

**СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОКОМПОЗИТІВ З ГІБРИДНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ**

01.04.19 – фізика полімерів

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ (О.В. Маруженко)

Науковий керівник: Мамуня Євген Петрович, доктор фізико-математичних наук, професор

Науковий консультант: Прюво Себастьян (Pruvost Sébastien), доктор наук, професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Маруженко О.В. Структура, електричні та термічні властивості нанокомпозитів з гібридними наповнювачами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.19 «Фізика полімерів». – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2019.

На сьогодні основним шляхом отримання полімерних композитних матеріалів із заздалегідь визначеними властивостями є їх дизайн, тобто підбір відповідного типу полімерної матриці, функціональних наповнювачів та методу формування композиту з тим, щоб отримати таку структуру, яка забезпечує необхідні характеристики. Традиційні електропровідні полімерні композити із статистичним розподілом електропровідного наповнювача в полімерній матриці потребують високого об'ємного вмісту для досягнення електропровідності, при цьому лише мала частина наповнювача утворює провідний кластер. Рішенням цієї проблеми є формування полімерних композитів з впорядкованою структурою наповнювача (так звані сегреговані системи) та використання гібридних наповнювачів.

Формування гібридних композитів, в яких наповнювач є комбінацією двох або більше наповнювачів, дає можливість створювати структуру та забезпечити властивості матеріалів з новими функціональними можливостями. Гібридні полімерні композити можуть бути результатом комбінації наповнювачів як однакової, так і різної природи, наприклад, карбон-карбонові, карбон-металеві, тощо. Синергізм застосування різних типів наповнювачів проявляється в покращенні властивостей гібридних полімерних композитів порівняно з системами з одним наповнювачем. Існування синергетичних ефектів при застосуванні різних типів наповнювачів демонструє великий потенціал для створення полімерних композитів.

У дисертації визначені принципи формування електропровідної структури в полімерних композитах, що містять різні типи електропровідних вуглецевих наповнювачів. Термопластичні полімерні композити були сформовані на основі надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ), поліпропілену (ПП), поліетилену високої густини (ПЕВГ), та містили різні типи карбонових наповнювачів: термооброблений антрацит (А), графен (Гр), терморозширений графіт (ТРГ), графітові нанопласти (ГНП), карбонові нанотрубки (КНТ) та їх комбінації (гібридні наповнювачі).

Досліджено процеси формування сегрегованих структур, в яких частинки наповнювача локалізовані на поверхнях полімерних зерен в компактованій полімерній матриці, що приводить до упорядкованого розподілу частинок наповнювача, які утворюють провідний каркас в полімерній матриці. Сегрегована структура може характеризуватися двома параметрами концентрації наповнювача, φ_{loc} – фактична локальна концентрація наповнювача в каркасі і φ , яка є середньою концентрацією наповнювача, що відноситься до всього об'єму полімерної матриці, при цьому $\varphi_{loc} \gg \varphi$. Це призводить до низького порогу перколяції сегрегованих систем порівняно з системами з випадковим розподілом. Показано, що величина порога перколяції φ_c для сегрегованої системи на порядок нижче, ніж у композиті з випадковим розподілом мікронаповнювача 2,95 об.% і 24,8 об.% відповідно. Було проведено моделювання сформованих сегрегованих систем за моделями, а саме, геометричною та комп'ютерного моделювання, звідки розраховано величину порогу перколяції. Результати моделювання показали хорошу відповідність розрахункових та експериментальних даних.

Для сегрегованої системи з нанонаповнювачем графеном (Гр), поріг перколяції значно нижчий, ніж для наповнювача системи з мікронаповнювачем антрацитом (А) – $\varphi_c = 0,21\%$ проти 2,95% об. Гібридний наповнювач показує низьке значення порогу перколяції $\varphi_c = 0.49$ об.%, хоча відповідно до правила

суміші розрахункове значення φ_c для гібридної системи складає 2.3 об.% (V_{Gr} і V_A – вміст компонентів гібридного наповнювача):

$$\varphi_c = \varphi_{cGr} V_{Gr} + \varphi_{cA} V_A = (0,21 \text{ об.\%}) 0,25 + (2,95 \text{ об.\%}) 0,75 = 2.3 \text{ об.\%}$$

Таке значне зниження експериментального значення порогу перколяції порівняно з розрахунковим є наслідком синергетичного ефекту комбінації нано- і мікронаповнювача. Такий синергізм можна пояснити «бріджинг» ефектом, при якому частинки нанонаповнювача розподіляються в проміжках між мікрочастинками, що призводить до формування локальних контактів і розвитку перколяційного кластеру, забезпечуючи при цьому перенесення заряду при меншій концентрації наповнювача.

Експериментальні результати теплопровідності для систем, наповнених антрацитом, графеном і гібридним наповнювачем Гр/А не виявляють перколяційної поведінки і можуть бути добре описані моделлю Ліхтенекера. З моделі Ліхтенекера розраховано параметр λ_f , який відповідає теплопровідності дисперсної фази наповнювача. Показано, що λ_f для сегрегованих систем в 4,4 рази вище, ніж для композиту з випадковим розподілом частинок наповнювача. Більш висока теплопровідність провідної фази в сегрегованій структурі вказує на кращий тепловий транспорт через фазу наповнювача. Цей результат очевидно пов'язаний з високою локальною концентрацією наповнювача в міжгранульному шарі порівняно з низькою середньою концентрацією по всій полімерній матриці у випадку статистичного розподілу наповнювача.

Для композитів з мікронаповнювачем, НВМПЕ+А та ПП+А, модель Ліхтенекера узгоджується з експериментальними значеннями у всьому діапазоні концентрацій, тоді як у композитах наповнених графеном і гібридним наповнювачем при концентраціях наповнювачів, що перевищують 4 об.% та 10 об.% відповідно, експериментальні значення теплопровідності зменшуються в порівнянні з теоретичними значеннями. Причиною такого ефекту може бути утворення незмочених частинок-агрегатів нанонаповнювача при високому вмісті наповнювача в композиті. Це підтверджується кореляцією між зниженням

теплопровідності та зниженням густини композитів, оскільки поява незмочених (пористих) агрегатів у системі призводить до зменшення густини композиту.

Були проведені дослідження ефективності екранування електромагнітного випромінювання (ЕМВ) сегрегованими композитами. Широке використання останнім часом електронних і мікроелектронних пристроїв приносить проблему генерації, поширення і впливу ЕМВ на електронне обладнання та тіло людини. Це викликає необхідність у матеріалах для ефективного екранування ЕМВ. В багатьох наукових центрах світу зусилля дослідників зосереджені на створенні захисних матеріалів, які переважно мають поглинаючі характеристики. Електропровідні полімерні композити є перспективними матеріалами, які можуть використовуватись як ефективні екрануючі матеріали, оскільки вони мають малу вагу, низьку вартість, хорошу технологічність, високу стійкість до корозії. Композити з сегрегованою структурою та гібридними наповнювачами є дуже перспективними для таких застосувань, тому було проведено дослідження ефективності екранування сформованих нами композитів.

Встановлено, що в сегрегованих композитах ефективність екранування електромагнітного випромінювання (ЕМВ) SE_T значно вища за рахунок поглинання, викликаного внутрішнім множинним відбиттям на провідних стінках каркасу наповнювача з високою локальною концентрацією ϕ_{loc} . Цей ефект приводить до суттєвого зсуення балансу поглинання/відбиття ЕМВ в сторону поглинання ($SE_A \gg SE_R$, де SE_A – поглинуте ЕМВ, SE_R – відбите ЕМВ), що надає високих захисних характеристик сегрегованим композитам. Запропоновано модель, яка пояснює взаємодію ЕМВ з сегрегованою структурою.

Показано, що гібридизація нанонаповнювача ГНП/КНТ за геометричним фактором (пластини/трубки) демонструє найвище значення ефективності екранування ЕМВ ($SE_T = 43\text{дБ}$) при малій концентрації гібридного нанонаповнювача (5 об.%), тоді як композити з індивідуальними наповнювачами мають значення вдвічі нижчі (20-25 дБ). Гібридизація за природою мікронаповнювача (антрацит/мідь) демонструє таку ж ефективність поглинання,

як і чиста мідь (~ 37 дБ), але дає змогу суттєво знизити вагу, та вартість композиту.

Сегреговані системи цікаві з точки зору створення сенсорних матеріалів з п'єзореzystивним ефектом. П'єзореzystивний ефект – це зміна електропровідності матеріалу при дії зовнішнього зусилля. Задачею дослідження було створення еластичного електропровідного сегрегованого композиту, який би мав значний п'єзореzystивний ефект і високу чутливість до дії малих зусиль.

Було запропоновано новий метод формування сегрегованої системи на базі вулканізату у формі порошку з розміром частинок ~ 200 мкм, який є основою композиту і забезпечує необхідні механічні характеристики, зокрема, еластичність. Електропровідний наповнювач вводився у полімер-носій, який утворював тонку провідну оболонку навколо частинок вулканізату і при гарячому компактуванні виконував подвійну роль – з'єднував частинки вулканізату між собою у суцільну полімерну матрицю (тобто грав роль адгезиву) і утворював провідний каркас (разом з частинками наповнювача) у цій матриці. В якості полімеру-носія (адгезиву) використовували кополімер (КЕВА) і бутилкаучук (БК).

Показано, що гібридизація нанонаповнювача за геометричним фактором (графен/КНТ) призводить до стабілізації п'єзореzystивного ефекту за рахунок покращення контактів пластинок графену карбоновими нанотрубками. Отримано найвищі показники п'єзореzystивного ефекту (гауч-фактор GF та чутливість S), які на порядок перевищують відомі з літератури ($GF = 1822$, $S = 273 \text{ МПа}^{-1}$).

Розраховано основні електричні та механічні параметри п'єзореzystивного ефекту в композитах та вивчена їх температурна залежність в широкому діапазоні $-40 \div +50$ °С. Встановлена наявність температурного переходу при -14 °С, який змінює механічні характеристики композиту і спричиняє різку зміну нормованого електричного відклику $\Delta I/I_0$ при цій температурі. Незалежність значення $\Delta I/I_0$ від температури, деформації та оберненого модуля в широкому

діапазоні температур (-14 ÷ +50 °C) свідчить про стабільність сегрегованої структури наповнювача під дією циклічних зусиль та температури.

Ключові слова: полімерні композити, сегрегована структура, карбонові наповнювачі, гібридні наповнювачі, електропровідність, теплопровідність, ефективність поглинання електромагнітного випромінювання, п'єзорезистивний ефект.

Список публікацій здобувача

1. Маруженко А.В. Влияние карбоновых микро и нанонаполнителей на электрические и термические свойства сегрегированных полимерных систем / А.В. Маруженко, Е.П. Мамуня, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // Полімерний журнал. – 2017. – Т. 39, № 4. – С. 219-226.
2. Kumanek B. Multi-layered graphenic structures as the effect of chemical modification of thermally treated anthracite / B. Kumanek, U. Szeluga, S. Pusz, A.F. Borowski, P. S. Wrobel, A. Bachmatiuk, J. Kubacki, M. Musioł, O. Maruzhenko, B. Trzebicka // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2018. – Vol. 26, No. 7. – P. 405–416.
3. Маруженко А.В. Электрофизические и термомеханические свойства сегрегированных полимерных систем, содержащих углеродные наполнители / А.В. Маруженко, Е.П. Мамуня, S. Pruvost, G. Boiteux // Наносистемы, наноматериали, нанотехнології. – 2018. – Т. 16, № 1. – С. 41–54.
4. Mamunya Ye. Influence of conductive nano- and microfiller distribution on electrical conductivity and EMI shielding properties of polymer/carbon composites / Ye. Mamunya, L. Matzui, L. Vovchenko, O. Maruzhenko, V. Oliynyk, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // Composites Science and Technology. – 2019. – Vol. 170. – P. 51-59.
5. Маруженко А.В. Влияние морфологической структуры наполнителя на электрические и термические свойства композитов на основе полиэтилена и терморасширенного графита / А.В. Маруженко, Е.П. Мамуня, S. Pruvost, G. Boiteux, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко // Полімерний журнал. – 2019. – Т. 41, № 1. – С. 41-49.

6. Maruzhenko O. Improving the thermal and electrical properties of polymer composites by ordered distribution of carbon micro- and nanofillers / O. Maruzhenko, Y. Mamunya, G. Boiteux, S. Pusz, U. Szeluga, S. Pruvost // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – Vol. 138. – P. 75-84.
7. Vovchenko L. Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko // Molecular Crystal and Liquid Crystal. – 2019. – Vol. 672. – P. 186-198.
8. Kumanek B. Electrical and thermal properties of polymer composites including anthracite as carbon filler / B. Kumanek, Y. Mamunya, V. Levchenko, O. Maruzhenko, S. Pusz, U. Szeluga // The 24th Annual World Forum on Advanced Materials “POLYCHAR 24”. – Poland, Poznan, 2016. – P.105-106.
9. Maruzhenko O.V. Electrical properties of segregated systems based on UHMWPE and thermally treated anthracite / O.V. Maruzhenko, Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // Jubilee 10-th International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-10)”. – Ukraine, Ternopil, 2016. – P.127.
10. Kumanek B. Functionalization of carbon materials with different degree of structural order / B. Kumanek, U. Szeluga, S. Pusz, J. Kubacki, B. Trzebicka, A. Borowski, O. Maruzhenko // Silesian meetings on polymers materials “POLYMAT 2016”. – Poland, Zabrze, 2016. – P-108.
11. Mamunya Ye. Influence of conductive filler distribution on electrical conductivity and EMI shielding properties of nanocarbon composites / Ye. Mamunya, L. Matzui, O. Maruzhenko, L. Vovchenko, V. Oliinik, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // 4th International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016”. – Ukraine, Lviv, 2016. – P-541.
12. Maruzhenko O. Structure and electrical properties of segregated polymer composites / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, A. Serghei, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications “BDS 2016”. – Italy, Pisa, 2016. – P-61.

13. Mamunya Ye. Electrical and thermal conductivity of polymer composites with segregated structure of carbon fillers / Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // Eurofillers-Polymer Blends 2017 Conference. – Greece, Heraklion Crete, Hersonissos, 2017. – P.145.

14. Maruzhenko O. Electrical, thermal and mechanical properties of segregated nanocomposites filled with carbon nanofillers / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // IX International Conference of young scientists «Welding and Related Technologies». – Ukraine, Kiev, 2017. –P.14.

15. Маруженко О. Електрофізичні і теплові властивості композитів з впорядкованими карбоновими наповнювачами / О. Маруженко, Є. Мамуня, Ж. Буато, С. Прювост // Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми фізико-математичної освіти і науки». – Україна, Київ, 2017. – С.48-49.

16. Boiteux G. Segregated nanocomposites filled with carbon nanofillers: structure, electrical, thermal and mechanical properties / G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, A. Serghei, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // European Polymer Federation Congress 2017 “EPF 2017”. – France, Lyon, 2017. – TU 073-136451.

17. Boiteux G. Structure and electrophysical properties of composites with ordered distribution of carbon nanofillers in polymer matrix / G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // 9th International conference on Advanced Nanomaterials. – Portugal, Aveiro, 2017. – 280-APM.

18. Maruzhenko O. Structure and dielectric/electrical characteristics of segregated polymer composites with carbon fillers / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, A. Serghei, S. Pruvost // 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. – Poland, Wisla, 2017. – P-15.

19. Maruzhenko O. Electrophysical properties of polymer composites filled with nano- and micro-carbon fillers / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // V International research and practice

conference “Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2017”. – Ukraine, Chernivtsi, 2017. – P. 209.

20. Maruzhenko O. Influence of structural arrangement of carbon nanofillers on electrical and thermal characteristics of polymer nanocomposites / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost // 20th International Conference on Composite Structures. – France, Paris, 2017. – ID-493.

21. Maruzhenko O. Electrical, thermal and mechanical behaviour of segregated polymer composites with different types of carbon fillers / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost // 3rd Ukrainian-French School-Seminar “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties”. – Ukraine, Kyiv, 2017. – P.40.

22. Маруженко О.В. Прикладне застосування полімерних нанокомпозитів з сегрегованою структурою / О.В. Маруженко, Є.П. Мамуня, С.Прювост, Ж. Буато // Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми методології та методики навчання фізико-математичних дисциплін». – Україна, Київ, 2018. – С. 67-68.

23. Mamunya Ye. Piezoresistive effect in segregated polymer composites / Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, G. Boiteux, Yu. Klymenko // XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11). – Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2018. – P.46.

24. Vovchenko L. Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko // XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11). – Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2018. – P.138.

25. Boiteux G. Thermal and electrical conductivity of polymer composites with segregated distribution of carbon nanofillers / G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // 14th International conference on Advanced Nanomaterials. – Portugal, Aveiro, 2018. – 521-APM.

26. Клименко Ю.О. Електроактивні композиційні матеріали з сегрегованою структурою провідного наповнювача для високочутливих

електромеханічних датчиків аерокосмічного призначення / Ю.О. Клименко, Є.П.Мамуня, О.В. Маруженко, В.О.Яценко // Український космічний форум. 18 Українська конференція з космічних досліджень. – Україна, Київ, 2018. – Р.97.

27. Маруженко О.В. Полімерні нанокомпозити з сегрегованою структурою: електро та теплофізичні властивості / О.В. Маруженко, Є.П. Мамуня, S. Pruvost, G. Boiteux // XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук ВМС-2018. – Україна, Київ, 2018. – С.190-191.

28. Maruzhenko O.V. Forming of ordered conducting structures in the polymer matrix of a nanocomposite / O.V. Maruzhenko, Ye.P. Mamunya // Clusters and nanostructured materials (CNM-5'2018). – Ukraine, Uzhhorod, 2018. – P.171-173.

29. Boiteux G. Segregated polymer-carbon nanofillers composites with specific thermal and electrical properties / G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost // Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics. – Poland, Lodz, 2019. – P. 45-46.

30. Мамуня Є.П. Використання п'єзорезистивних полімерних матеріалів в авіакосмічній техніці / Є.П. Мамуня, О.В. Маруженко, Ю.О. Клименко // Космічні технології сучасне та майбутнє. – Ukraine, Dnipro, 2019. – Р. 84-85.

31. Mamunya Ye.P. Piezoresistive sensor with segregated structure of conductive nanofiller / Ye.P. Mamunya, O.V. Maruzhenko // III Міжнародна наукова конференція “Актуальні проблеми фундаментальних наук”. – Ukraine, Lutsk, 2019. – Р. 76.

32. Пат. 124852 Україна, МПК G01N27/04. Полімерний сенсорний матеріал чутливий до навантажень / Є.П. Мамуня, І.М. Паращенко, О.В. Маруженко, Є.В. Лебедев, Ю.О. Клименко, В.О. Яценко. Опубл. 25.04.2018. – Бюл.№ 8.

33. Пат. 127060 Україна, МПК C08J3/00. Спосіб виготовлення еластичного полімерного сенсорного матеріалу / Є.П. Мамуня, І.М. Паращенко, О.В. Маруженко, Є.В. Лебедев, Ю.О. Клименко, В.О. Яценко. Опубл. 10.07.2018. – Бюл.№ 13.

SUMMARY

Maruzhenko O.V. Structure, electrical and thermal properties of nanocomposites filled with hybrid fillers. – Manuscript.

Thesis for the Candidate of Sciences in Physics and Mathematics degree (Philosophy Doctor) in speciality 01.04.19 “Physics of polymers”. – Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

Literature review has shown that the main way of obtaining polymer composite materials with predetermined properties is their design, that is, the selection of the corresponding type of polymer matrix, functional fillers and the method of composite formation in order to obtain a structure that provides the required characteristics. Traditional electrically conductive polymer composites with a statistical distribution of conductive filler in a polymer matrix require high volume content of filler to achieve electrical conductivity, with only a small part of the filler forming a conductive cluster. The solution to this problem is the formation of polymer composites with a structured filler structure (so-called segregated systems) and the use of hybrid fillers.

Formation of hybrid composites, in which the filler is a combination of two or more fillers, makes it possible to create a structure and provide the properties of materials with new functional capabilities. Hybrid polymeric composites can be the result of a combination of fillers of the same and different nature, for example, carbon-carbon, carbon-metal, and so on. The synergy of different types of fillers is manifested in improving the properties of hybrid polymer composites compared to systems with one filler. The existence of synergistic effects in the application of various types of fillers shows a great potential for the creation of polymer composites.

The thesis defines the principles of forming an electroconductive structure in polymer composites containing different types of electrically conductive carbon fillers. Polymeric composites based on thermoplastic polymers were based on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), polypropylene (PP), high density polyethylene (HDPE), and contained various types of carbon fillers: thermally treated anthracite (A), graphene (Gr), thermo-expanded graphite (TEG), graphite nanoplates (GNP), carbon nanotubes (CNT) and their combinations (hybrid fillers).

The processes of formation of segregated structures in which the filler particles are localized on the surfaces of polymeric grains in a compact polymer matrix is investigated, which leads to an ordered distribution of the filler particles forming the conductive framework in the polymer matrix. The segregated structure can be characterized by two parameters of the concentration of the filler, φ_{loc} is the actual local concentration of the filler in the frame and φ , is the average concentration of the filler, which is related to the entire volume of the polymer matrix, with $\varphi_{loc} \gg \varphi$. This results in a low percolation threshold for segregated systems compared to systems with random distribution. It is shown that the percolation threshold φ_c for the segregated system is one order lower than in a composite with a random distribution of a microfiller of 2.95 vol.% and 24.8 vol.%, respectively. The simulation of the formed segregated systems by models was carried out, namely, geometric and computer simulation, from which the value of the threshold of percolation was calculated. The simulation results showed a good match between the calculated and experimental data.

For a segregated system with a nanofiller (graphene - Gr), the percolation threshold is much lower than for a filler system with a microfiller (anthracite - A) - $\varphi_c = 0.21$ vol.% vs. 2.95 vol. %. The hybrid filler shows a low percolation threshold value $\varphi_c = 0.49$ vol.%, although according to the mixture rule, the calculated φ_c for the hybrid system is 2.3 vol% (V_{Gr} and V_A - content of components of the hybrid filler):

$$\varphi_c = \varphi_{cGr} V_{Gr} + \varphi_{cA} V_A = (0.21 \text{ vol.}\%) 0.25 + (2.95 \text{ vol.}\%) 0.75 = 2.3 \text{ vol.}\%$$

Such a strong decrease in the experimental value of the percolation threshold compared to the calculated one is a consequence of the synergistic effect of the combination of the nano- and microfiller. Such synergism can be explained by the "bridging" effect, in which the particles of the nanofiller are distributed in the intervals between the microparticles, which leads to the formation of local contacts and the development of the percolation cluster, while providing a charge transfer at a lower concentration of the filler.

Experimental results of thermal conductivity for systems filled with anthracite, graphene and hybrid filler Gr/A do not reveal percolation behavior and can be well described by the Lichtenecker model. From the Lichtenecker model, the parameter λ_f ,

which corresponds to the thermal conductivity of the disperse phase of the filler, has been calculated. It is shown that λ_f for segregated systems is 4,4 times higher than for a composite with random distribution of filler particles. The higher thermal conductivity of the conducting phase in the segregated structure indicates the better heat transport through the filler phase. This result is obviously due to high local concentration of the filler in the intergranular layer compared to the low average concentration throughout polymer matrix in case of statistical distribution of the filler.

For composites filled with microfiller, UHMWPE+A and PP+A, the Lichtenecker model is consistent with experimental values throughout the concentration range, whereas in composites filled with graphene and hybrid fillers at concentrations of fillers in excess of 4 vol% and 10 vol% respectively, the experimental values of the thermal conductivity decrease in comparison with theoretical values. The reason for such an effect may be the formation of unwetted particles-aggregates of the nano-filler at high content of the filler in the composite. This is confirmed by the correlation between the decrease in thermal conductivity and decrease in the density of composites, since the appearance of unwetted (porous) aggregates in the system leads to a decrease in the density of the composite.

The studies of the shielding effectiveness of electromagnetic radiation (EMR) with segregated composites were conducted. The widespread use of lately electronic and microelectronic devices brings the problem of generating, spreading and affecting the EMR on electronic equipment and the human body. This causes the need for materials to effectively shield the EMR. Many researches in the world are focused on the creation of protective materials that have predominantly absorbing characteristics. Electroconductive polymer composites are promising materials that can be used as effective shielding materials because they are lightweight, low cost, good processability, and high corrosion resistance. Composites with a segregated structure and hybrid fillers are very promising for such applications, therefore we have investigated the shielding effectiveness of the composites.

It has been established that in the segregated composites, the total shielding efficiency of the electromagnetic radiation (EMR) SE_T is much higher due to the

absorption caused by the internal multiple reflection on the conductive walls of the filler framework with a high local concentration ϕ_{loc} . This effect results in a significant shift in absorption/reflection EMR to absorption ($SE_A \gg SE_R$, where SE_A is absorbed EMR, SE_R is reflected by EMR), which provides high protective properties to segregated composites. A model is proposed that explains the interaction of EMR with a segregated structure.

It has been shown that the hybridization of the GNP/CNT nanofiller according to the geometric factor (plate/tube) shows the highest value of the EMR shielding efficiency ($SE_T = 43$ dB) with a low concentration of the hybrid nanofiller (5 vol.%), while the composites with individual fillers are twice as low (20-25 dB). Hybridization by the nature of the microfiller (anthracite/copper) exhibits the same absorption efficiency as pure copper (~ 37 dB), but it can significantly reduce the weight and the cost of the composite.

Segregated systems are interesting in terms of creating sensory materials with piezoresistive effect. Piezoresistive effect - is the change in the electrical conductivity of the material under the influence of external forces. The research objective was to create an elastic electroconductive segregated composite that would have a significant piezoresistance effect and high sensitivity to the action of small external forces.

A new method for the formation of a segregated vulcanizate-based system in the form of powder with a particle size of about 200 μm was proposed, which is the basis of the composite and provides the necessary mechanical characteristics, in particular, elasticity. The conductive filler was introduced into the carrier polymer, which formed a thin conductive film around the vulcanized particles and, in hot compression, performed a dual role, connecting the vulcanizate particles together into a solid polymer matrix and forming a conductive framework in this matrix. Copolymer (EVA) and butyl rubber (BR) were used as a carrier polymer (adhesive).

Hybridization of the nanofiller by the geometric factor (graphene/CNT) leads to stabilization of the piezoresistive effect by improving the contacts of the graphene plates with carbon nanotubes. The highest values of the piezoresistive effect (gauche

factor GF and sensitivity S) are obtained, which are an order of magnitude higher than the literature known ($GF = 1822$, $S = 273 \text{ MPa}^{-1}$).

The basic electrical and mechanical parameters of the piezoresistive effect in composites were calculated and their temperature dependence in the wide range $-40 \div +50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ was studied. The temperature transition at $-14 \text{ }^{\circ}\text{C}$ has been established, which changes the mechanical characteristics of the composite and causes a sharp change in the normalized electrical response $\Delta I/I_0$ at this temperature. Independence of the value of $\Delta I/I_0$ from temperature, deformation and the inverse of the module over a wide temperature range ($-14 \div +50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) indicates the stability of the segregated structure of the filler under the action of cyclic forces and temperature.

Key words: polymer composites, segregated structure, carbon fillers, hybrid fillers, electrical conductivity, thermal conductivity, shielding efficiency, piezoresistive effect.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	22
ВСТУП.....	24
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ З ПРОВІДНИМИ КАРБОНОВИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	31
1.1. Фізичні характеристики полімерних композитів.	33
1.1.1. Електропровідність в полімерних композитах.	33
1.1.1.1. Електроперенос в полімерних композитах.	33
1.1.1.2. Моделювання електропровідності.	33
1.1.2. Теплопровідність полімерних композитів.	37
1.1.2.1. Теплопровідність полімерів та композитів.	37
1.1.2.2. Моделювання теплопровідності полімерних композитів.....	38
1.2. Формування сегрегованих полімерних композитів.	41
1.2.1. Метод гарячого компактування.....	41
1.2.2. Латекс метод.....	50
1.2.3. Метод сухого заморожування.....	54
1.2.4. Метод полімерних сумішей.	56
1.2.5. Метод подвійної сегрегації.	62
1.3. Композити з гібридними карбоновими наповнювачами.	65
1.3.1. Сажа/карбоніві нанотрубки.....	65
1.3.2. Сажа/графітові нанопластины.....	68
1.3.3. Карбоніві нанотрубки/графітові нанопластины.....	70
1.4. Обґрунтування напрямку досліджень.....	72
Список використаних джерел до першого розділу	74

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	91
2.1. Матеріали.	91
2.2. Формування зразків.	94
2.3. Дослідження структури.	96
2.3.1. Оптична мікроскопія.	96
2.3.2. Скануюча електронна мікроскопія.	96
2.4. Електричні вимірювання.	96
2.4.1. Електропровідність на постійному струмі.	96
2.4.2. Широкосмугова діелектрична спектроскопія.	97
2.5. Вимірювання теплопровідності.	97
2.5.1. Метод джерела перехідних площин.	97
2.5.2. Стаціонарний метод.	97
2.6. Вимірювання густини зразків.	98
2.7. Диференційно-скануюча калориметрія.	98
2.8. Механічні властивості.	98
2.8.1. Термомеханічний аналіз.	98
2.8.2. Динамічний механічний аналіз.	99
2.9. Вимірювання поглинання електромагнітного випромінювання.	99
2.10. Дослідження п'єзорезистивного ефекту на ТМА в циклічному режимі.	99
Список використаних джерел до другого розділу.	101
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ СЕГРЕГОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ РІЗНИМИ ТИПАМИ КАРБОНОВИХ НАПОВНЮВАЧІВ.	104
3.1. Вплив карбонів мікро- і нанонаповнювачів на електричні та термічні властивості сегрегованих полімерних композитів.	104

3.1.1. Відмінність в морфології композитів з сегрегованим та статистичним розподілом наповнювача.....	104
3.1.2. Вплив розподілу наповнювача і гібридизації на електричні властивості.	105
3.1.2.1. Перколяційна поведінка електропровідності нано/мікронаповнювачів та їх гібриду.....	105
3.1.2.2. Перколяція діелектричної проникності в композитах з сегрегованим та статистичним розподілом наповнювача.	109
3.1.3. Термічні властивості композитів зі статистичним та сегрегованим розподілом наповнювача.....	110
3.1.3.1. Вплив розподілу наповнювача на теплопровідність.....	110
3.1.3.2. Вплив нано/мікро гібридного наповнювача на температуру плавлення та кристалізації.	114
3.1.3.3. Релаксаційні переходи надвисокомолекулярного поліетилену.	116
3.1.3.4. Динамічний-механічний аналіз сегрегованих композитів.	118
3.1.3.5. Високотемпературний перехід сегрегованої системи з гібридним наповнювачем.	120
3.2. Вплив морфологічної структури наповнювача на електричні та термічні властивості композитів на основі поліетилену наповненого терморозширеним графітом.....	121
3.2.1. Морфологічні особливості терморозширеного графіту та композитів з його вмістом.	121
3.2.2. Вплив терморозширеного графіту на електропровідність композитів.....	122
3.2.3. Теплопровідність композитів з протяжним наповнювачем.	124
3.2.4. Термічні властивості композитів зі сегрегованим та статистичним розподілом.	126

3.2.5. Вплив наповнювача на термічну стабільність композитів.....	127
Висновки до третього розділу.....	128
Список використаних джерел до третього розділу	130
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ РОЗПОДІЛУ ТА ТИПУ НАПОВНЮВАЧА НА ЕКРАНУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ.	137
4.1. Вплив розподілу нано та мікро наповнювачів на екрануючі властивості полімерних композитів.....	138
4.1.1. Втрати відбиття ЕМВ та екрануюча ефективність.....	138
4.1.2. Внутрішнє багаторазове відбивання ЕМВ в сегрегованих композитах.....	142
4.1.3. Зв'язок між електропровідністю та параметрами екранування....	143
4.1.4. Вплив товщини зразка на ефективність екранування ЕМВ.....	148
4.2. Екрануючі властивості сегрегованих композитів з гібридними нанокарбоновими наповнювачами.....	149
4.2.1. Електропровідність композитів з гібридним типом наповнювача на постійному струмі.....	149
4.2.2. Екрануючі властивості композитів з моно- та гібридним наповнювачами.....	151
Висновки до четвертого розділу.....	159
Список використаних джерел до четвертого розділу	161
РОЗДІЛ 5. П'ЄЗОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З СЕГРЕГОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ НАПОВНЮВАЧА.	169
5.1. Застосування і використання п'єзореzystивного ефекту для сенсорних матеріалів.....	169
5.2. Формування сегрегованого нанокompозиту на основі еластомеру та гібридного наповнювача.....	171

5.3. П'єзореzystивний ефект при циклічних механічних діях в сегрегованих системах з адгезивом КЕВА.....	172
5.3.1. Мононаповнювач технічний вуглець.	172
5.3.2. Гібридний наповнювач технічний вуглець/карбонові нанотрубки.	177
5.3.3. Гібридний наповнювач графен/карбонові нанотрубки.....	179
5.4. Дослідження п'єзореzystивного ефекту в широкому температурному діапазоні.	182
5.5. Проектування акселерометру на базі розробленого п'єзореzystивного матеріалу.	185
5.5.1. Побудова математичної моделі роботи акселерометру.....	185
5.5.2. Аналіз механізмів збільшення чутливості пристрою.....	189
Висновки до п'ятого розділу.....	191
Список використаних джерел до п'ятого розділу	192
ВИСНОВКИ.....	197
ДОДАТОК.....	200
Список опублікованих праць за темою дисертації.....	200

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- G' – модуль зсуву,
 G'' – модуль механічних втрат,
 H_0 – ентальпія плавлення чистого кристала полімеру
 SE_A – поглинання ЕМВ
 SE_{MR} – множинні відбиття ЕМВ на стінках зразку
 SE_R – відбиття ЕМВ
 SE_T – загальна ефективність екранування ЕМВ
 $\tan(\delta)$ – тангенс кута механічних втрат
 $T_{кр}$ – температура кристалізації
 $T_{пл}$ – температура плавлення
 $T_{ск}$ – температура склування
 α – альфа-релаксація
 β – бета-релаксація
 γ – гамма-релаксація (склування)
 ϵ – діелектрична проникність композитів
 λ – теплопровідність композитів
 ρ – густина зразку
 σ – електропровідність зразку на постійному струмі
 ϕ – об'ємна концентрація наповнювача в композиті
 χ – ступінь кристалічності полімеру і композитів на його основі
А – термооброблений антрацит
АБС – акрилонітрилбутадієнстирол
БК – бутилкаучук
ГНП – графітові нанопластины
Гр – графен
ГрНП – графенові нанопластины
ЕМВ – електромагнітне випромінювання
КЕВА – кополімер етиленвінілацетат

КНТ – карбонові нанотрубки

НВМРЕ – надвисокомолекулярний поліетилен

ПВДФ – полівініліденфторид

ПВХ – полівініл хлорид

ПЕВГ (ПЕНТ) – поліетилен високої густини (поліетилен низького тиску)

ПЕНГ (ПЕВТ) – поліетилен низької густини (поліетилен високого тиску)

ПЕТ – поліетилентерефталат

ПММА – поліметилметакрилат

ПНК – полімерні нанокомпозити

ПП – поліпропілен

ПС – полістирол

ПФС – поліфениленсульфід

ТВ – технічний вуглець

ТРГ – терморозширений графіт

ВСТУП

Обґрунтування теми. Стрімкий розвиток новітніх технологій, а саме в мікроелектроніці, робототехніці, сенсориці, smart-матеріалах, потребує новітніх рішень від полімерної науки стосовно розробки нових матеріалів, зокрема функціональних. Дана задача може бути вирішена шляхом використання полімерних композитів, в яких полімерна матриця забезпечує ряд властивостей, притаманних полімерам, а наповнювачі різної природи надають нові властивості, яких бракує полімерам, наприклад, високу електро- та теплопровідність, специфічні діелектричні властивості, підвищені механічні характеристики тощо. До таких функціональних матеріалів належать теплопровідні та електропровідні композити, електроактивні матеріали для сенсорів, матеріали для екранування електромагнітного випромінювання і т.д. Таким чином, обґрунтований інтерес існує як з боку індустрії, так і з боку науки.

Основним шляхом отримання полімерних композитних матеріалів із заздалегідь визначеними властивостями є їх дизайн, тобто підбір відповідного типу полімерної матриці, функціональних наповнювачів та методу формування композиту з тим, щоб отримати таку структуру, яка забезпечує необхідні характеристики. Зростаючий попит на складні високоспеціалізовані матеріали привів до розробки полімерних нанокомпозитів, які, за визначенням, є системами, де щонайменше 50% частинок наповнювача мають одну розмірність менше 100 нм і не агрегуються. Полімерні нанокомпозити, одержані з використанням нанонаповнювачів, таких як графен, графітові нанопластики, карбонові нанотрубки тощо, досягають істотного поліпшення електричних та механічних властивостей за низьких концентрацій наповнювача порівняно зі звичайними композитами, що пояснюється високою питомою поверхнею та форм-фактором наночастинок.

В свою чергу, формування гібридних композитів, в яких наповнювач є комбінацією двох або більше наповнювачів, дає можливість створювати структуру та забезпечити властивості матеріалів з новими функціональними можливостями. Гібридні полімерні композити можуть бути результатом

комбінації наповнювачів як однакової, так і різної природи, наприклад, карбон-карбонові, карбон-металеві, тощо. Гібридний ефект визначається як відхилення поведінки гібридної структури від правила сумішей. Синергізм застосування різних типів наповнювачів проявляється в покращенні властивостей гібридних полімерних композитів порівняно з системами з одним наповнювачем. Існування синергетичних ефектів при застосуванні різних типів наповнювачів демонструє великий потенціал для створення полімерних композитів.

Незважаючи на значний інтерес, на цей час досліджені тільки окремі аспекти впливу гібридизації наповнювача на електро- та теплофізичні характеристики, при цьому майже немає даних по ефективності екранування електромагнітного випромінювання композитами з гібридними наповнювачами. Не досліджено вплив гібридизації на п'єзорезистивні властивості композитів. Також не повною мірою вивчено вплив просторового розподілу наповнювача (сегрегований, або статистичний розподіл) на перколяційну поведінку та термічні параметри композитів. Таким чином, дана робота спрямована на розробку наукових засад формування полімерних композитних матеріалів, що містять провідні мікро, нано та гібридні наповнювачі різної природи, дослідження закономірностей впливу типу нанонаповнювача та його гібридизації на структуру, електрофізичні та механічні властивості, вивчення впливу типу просторового розподілу наповнювача (упорядкованого або статистичного) на характеристики композитної системи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дана робота виконана у відділі полімерних композитів Інституту хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України (ІХВС НАНУ) у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту: “Розвиток фундаментальних уявлень про створення наноструктурованих полімерних систем з функціональними властивостями”, (2014-2018 рр; № держ.реєстр. 0113U007942); “Фундаментальні дослідження функціональних полімерів та композитів на їх основі”, (2017-2021 рр; № держ.реєстр. 0117U004028), “Створення нових електроактивних полімерних композитів з гібридними

нанонаповнювачами на основі концепції синергізму” (2015-2019 рр; № держ.реєстрації 0115U003622). Дисертація виконувалась в рамках договору про співкерівництво між Інститутом хімії високомолекулярних сполук НАН України (ІХВС НАНУ) та Національним інститутом прикладних наук Ліону (INSA Lyon), Франція. Частина роботи виконана в рамках міжнародних проектів між Польською академією наук та Національною академією наук України “Розробка новітніх полімерних нанокомпозитів з покращеними характеристиками з використанням перспективного вуглецевого наповнювача – антрацита як аналога графена” (2015-2017) та “Створення високоефективних полімерних нанокомпозитів на основі різноманітних графеноподібних карбонових нанонаповнювачів ” (2018-2020).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є встановлення закономірностей формування морфологічної структури полімерних композитів, наповнених індивідуальними та гібридними нано- та мікронаповнювачами різної природи, дослідження впливу структурної організації на електрофізичні, термічні та механічні властивості композитів.

Реалізація поставленої мети вимагає вирішення наступних завдань:

- ✓ провести аналіз впливу концентрації нанонаповнювачів на електричні, теплофізичні та механічні характеристики композитів, описати отримані результати відповідними моделями;
- ✓ дослідити ефект впливу гібридних наповнювачів на електрофізичні властивості композитів;
- ✓ вивчити вплив просторового розподілу наповнювача (сегрегований, або статистичний розподіл) на перколяційну поведінку та термічні параметри композитів;
- ✓ оцінити вплив масштабного фактору (мікро-, нанонаповнювачі) на електричні та термічні властивості композитів;
- ✓ виявити вплив типу провідного наповнювача та характеру його просторового розподілу на ефективність поглинання електромагнітного випромінювання полімерними композитами;

- ✓ дослідити механічні та п'єзореzystивні властивості сенсорного матеріалу на основі еластомеру з сегрегованим розподілом гібридного нанонаповнювача.

Методи дослідження. Дослідження структури композитів та наповнювачів проводилися методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Методом діелектричної спектроскопії визначались діелектричні параметри та електропровідність на змінному струмі. Двохелектродний метод вимірювання електропровідності на постійному струмі використовувався для визначення провідності. Теплопровідність досліджувалась методом джерела перехідних площин. Значення густини полімерів та композитів були отримані гідростатичним методом. Метод диференційної скануючої калориметрії використовувався для дослідження фазових переходів та ступеня кристалічності полімерів і композитів на їхній основі. Динамічний механічний аналіз використовувався для встановлення механічних релаксаційних процесів та впливу наповнювачів на них.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Встановлено, що сегреговані системи з упорядкованим розподілом наповнювача приводять до значного зниження (в ряді випадків на порядок) величини порогу перколяції порівняно із гомогенним розподілом наповнювача.
2. Показано, що концентраційні залежності теплопровідності систем з різним розподілом мікро- та нанонаповнювачів можливо адекватно описувати за допомогою моделі Ліхтенекера.
3. Вперше було встановлено, що гібридизація карбонових наповнювачів за розміром або форм-фактором характеризується синергічним ефектом, який приводить до суттєвого зниження порогу перколяції.
4. Встановлено, що внаслідок упорядкованої регулярної структури, сегреговані композити є більш ефективними в якості екрануючих електромагнітне випромінювання матеріалів внаслідок наявності внутрішнього множинного відбивання електромагнітної хвилі.

5. Вперше було встановлено, що гібридизація нанонаповнювачів за форм-фактором приводить до суттєвого підвищення ефективності поглинання електромагнітного випромінювання.

6. Вперше запропоновано метод формування сегрегованої структури еластичного п'єзореzystивного сенсорного матеріалу з використанням полімераносія, який утворює провідну фазу.

7. Вперше показано, що гібридний наповнювач забезпечує високі п'єзореzystивні параметри композитів і стабільність електричного відклику в широкому часовому та температурному інтервалі.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані закономірності дозволили створити основу для формування матеріалів, які можуть мати застосування в різних технічних галузях. Зокрема, в результаті проведених досліджень були встановлені оптимальні концентрації та співвідношення наповнювачів для отримання п'єзореzystивного матеріалу із стабільними характеристиками, що може використовуватися для реєстрації малих зусиль та деформацій, що захищено патентами. Також отримано композитний матеріал з високими поглинаючими властивостями в діапазоні надвисоких частот, який є перспективним для створення екранів та захисних покриттів від електромагнітного випромінювання.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійною науковою працею, в якій основні наукові результати, положення та висновки, що виносяться на захист, отримані дисертантом особисто. Вибір тематики, постановка мети та завдань дослідження здійснено дисертантом разом з науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Є.П. Мамунею та науковим консультантом доктором наук, професором Себастьяном Прюво (Sébastien Pruvost).

У працях, виконаних у співавторстві, особистий внесок здобувача полягав у приготуванні зразків для досліджень, проведенні вимірювань, аналізі літературних даних, участі у плануванні та виконанні експериментальних досліджень, проведенні розрахунків, зокрема дисертант брав безпосередню

участь у постановці та реалізації задач досліджень, обговоренні й узагальненні результатів, та підготовці та написанні публікацій.

У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації експериментальних даних брали участь к.х.н. Давиденко В.В. (диференціальна скануюча калориметрія, ІХВС НАНУ) та д.ф.-м.н., проф. Мацуй Л.Ю. (поглинання електромагнітного випромінювання, КНУ імені Тараса Шевченка).

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи були представлені на міжнародних та вітчизняних конференціях: «The 24th Annual World Forum on Advanced Materials POLYCHAR 24», 9-13 травня, 2016, Познань, Польща; «Jubilee 10-th International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-10)» 23-27 травня, 2016, Тернопіль, Україна; «Silesian meetings on polymers materials POLYMAT 2016», 27-28 червня, 2016, Забже, Польща; «4th International research and practice conference NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS NANO-2016», 24-27 серпня, 2016, Львів, Україна; «9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications», 11-16 вересня, 2016, Піза, Італія; «Eurofillers-Polymer Blends 2017 Conference», 23-27 квітня, 2017 Геракліон, Греція; «IX International Conference of young scientists «Welding and Related Technologies»», 23-26 травня, 2017, Київ, Україна; «Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми фізико-математичної освіти і науки»», 25-26 травня, 2017, Київ, Україна; «European Polymer Federation Congress 2017», 2-7 липня, 2017 Ліон, Франція; «9th International conference on Advanced Nanomaterials», 19-21 липня, 2017 Авейро, Португалія; «8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems», 23-28 липня, 2017 Вісла, Польща; «V International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017» 23-26 серпня, 2017 Чернівці, Україна; «20th International Conference on Composite Structures» 4-7 вересня, 2017 Париж, Франція; «3rd Ukrainian-French School-Seminar "Carbon Nanomaterials: Structure and Properties"» 25-27 вересня, 2017 Київ, Україна; «Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми методології та методики навчання фізико-математичних дисциплін»»

18 січня 2018, Київ, Україна; «XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11)» 21-25 травня, 2018; Івано-Франківськ, Україна; «УКРАЇНСЬКИЙ КОСМІЧНИЙ ФОРУМ. 18 Українська конференція з космічних досліджень» 17-20 вересня, 2018; Київ, Україна; «XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук ВМС-2018» 15-18 жовтня, 2018; Київ, Україна; “Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics” 25-27 квітень 2019, Лодзь, Польща; “Космічні технології сучасне та майбутнє” 21-24 травня 2019, Дніпро, Україна; “III Міжнародна наукова конференція Актуальні проблеми фундаментальних наук” 1-5 червень 2019, Луцьк, Україна.

Публікації. За темою роботи опубліковано 33 наукові праці, у тому числі 7 статей, 2 патенти на корисну модель та 24 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Викладена на 204 сторінках, містить 67 рисунків та 10 таблиць. Список використаних джерел складається зі 307 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів.

РОЗДІЛ 1.

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ З ПРОВІДНИМИ КАРБОНОВИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).

Першими електропровідними полімерними матеріалами були наповнені графітом або технічним вуглецем композити на основі фенолоформальдегідних термореактивних смол, що використовувалися для виготовлення резисторів [1]. Слідом за ними з'явилися наповнені технічним вуглецем провідні еластomers, спочатку на основі натурального, а потім – синтетичних каучуків. Однією з перших великих робіт, присвячених виготовленню і властивостями електропровідних композитів, стала стаття Балджіна [2]. Згодом з'явилася велика кількість публікацій по провідним композитам, які були узагальнені в книгах Нормана [3] і Гуля [4].

Наразі в полімерних композитах з хорошими фізичними, тепловими та механічними властивостями, низькою густиною та вартістю, зацікавлені як академічні, так і прикладні науки, через можливість широкого спектру застосувань таких матеріалів (мікроелектроніка, робототехніка, smart-матеріали, хімічні/механічні сенсори, матеріали для екранування/поглинання електромагнітного випромінювання, медичні прилади та інші [5-10]). Зазвичай, такі матеріали формуються з використанням певної кількості дисперсної провідної фази в ізолюючій полімерній матриці. Використовуючи різні властивості двох або декількох дисперсних фаз в полімері, можна отримати гібридні полімерні композитні матеріали з широким спектром функціональних властивостей [11-14]. Доказом зростаючого інтересу до таких матеріалів є стрімке збільшення кількості публікацій за останні десятиліття (Рис.1.1) за запитом «conductive polymer composite» (провідні полімерні композити) та «hybrid conductive polymer composite» (гібридні провідні полімерні композити) [15].

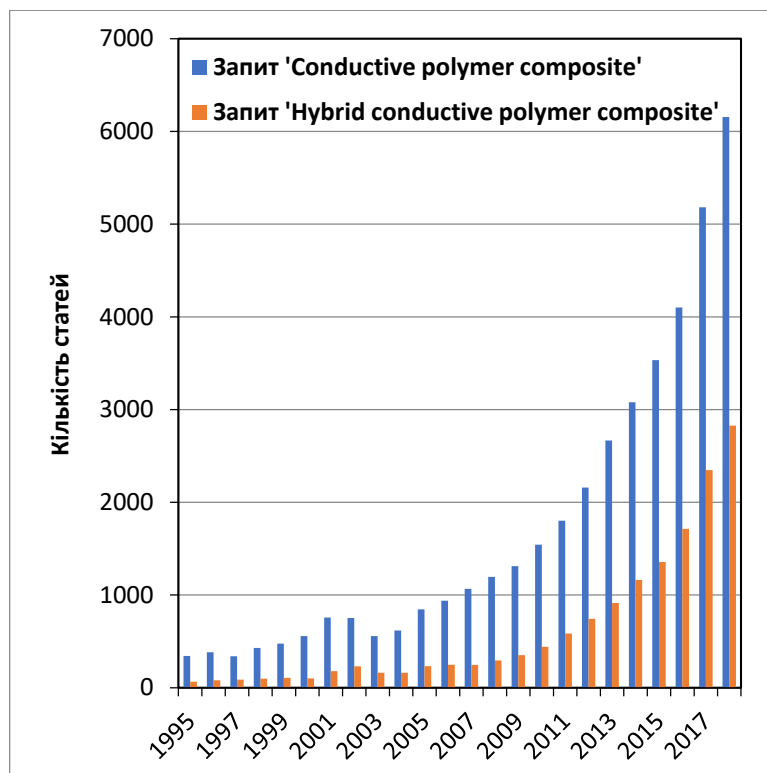


Рис.1.1 Кількість опублікованих статей на тему провідних полімерних композитів та гібридних провідних полімерних композитів [15].

Взагалі, розробка полімерних композитних матеріалів є вигідною не тільки тому, що їх можна отримувати шляхом налагоджених промислових процесів, але також тому, що їх властивості можуть бути адаптовані шляхом контролю розмірів, форми та морфології дисперсних фаз, їх взаємодії з полімерною матрицею. Протягом останніх десятиліть досягнення в області нанотехнологій також надали безпрецедентний потенціал для контролю над властивостями гібридних композиційних матеріалів. Як правило, для досягнення необхідних властивостей композиту, використовують включення мікро-/наночастинок з тими чи іншими властивостями. Крім того, можна використовувати полімерні суміші, в яких дисперсна фаза може бути зосереджена в одній полімерній фазі, або на їх границі [16-18]. Як правило, в якості провідного наповнювача використовують сажу [19-21], графіт [22-23], вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [24-26], графен [27-30], розширений графіт (РГ) [31-33], карбонові нановолокна (КНВ) [34-36], металеві порошки [37-40], та інші провідні наповнювачі.

Таким чином, як електрофізичні, так і інші властивості композитів залежать від багатьох факторів і створення композиту з заданими характеристиками потребує широкого спектру досліджень.

1.1. Фізичні характеристики полімерних композитів.

1.1.1. Електропровідність в полімерних композитах.

1.1.1.1. Електроперенос в полімерних композитах.

Електропровідність в електропровідних композитах може відбуватися за двома механізмами. Загалом, перенос заряду відбувається через фазу наповнювача; зокрема через провідні кластери, сформовані частинками провідного наповнювача. Перший механізм обумовлений прямим контактом між частинками, що забезпечує максимальну провідність для заданої комбінації наповнювача-матриця. Також існує ще один механізм провідності, коли провідні частинки відділені одна від іншої прошарками ізолюючого полімеру. Такі прошарки представляють електричні потенційні бар'єри для електричного струму. Коли прошарки досить вузькі (менше 3 нм [41]), електрони можуть долати їх, тунелюючи або стрибаючи (хопінг). Тунелювання – це процес, за допомогою якого електрони з одного боку бар'єру переходять на іншу сторону без енергетичних втрат. Хопінг аналогічний, але енергія електрона повинна збільшитись, перш ніж перетинати бар'єр; тобто процес вимагає енергії активації. Імовірність тунелювання швидко падає зі зростанням ширина бар'єру у зворотному експоненціальному співвідношенні. Якщо бар'єр широкий, композит поводить себе як електричний ізолятор [42].

1.1.1.2. Моделювання електропровідності.

Зазвичай електропровідний композит складається з дисперсних провідних частинок, однорідно розподілених по ізолюючій полімерній матриці. Основний недолік такої системи, крім того, що наявність полімеру знижує провідність провідної фази, полягає в тому що електропровідні частинки ізольовані одна від одної і, таким чином, не вносять вкладу в наскрізну провідність композиту, якщо,

звичайно, їх концентрація не надто велика. При високій же концентрації частинок механічні властивості композиту різко погіршуються і матеріал стає жорстким і крихким. Тому створення композиту, що поєднує в собі бажані механічні та електричні властивості, являє собою непросту задачу.

Властива композитам з провідними частинками риса, яку можна визначити як «все або нічого», стосується в значній мірі всіх електропровідних композитів. Практично всі спроби пояснення такої поведінки базуються на теорії перколяції (протікання), запропонованої спочатку в якості моделі проникнення рідини через пористе середовище [43]. В теорії перколяції середовище являється у вигляді набору випадково розподілених вузлів, в яких може протікати рідина. Щільність вузлів визначає ймовірність утворення безперервних ланцюжків з контактуючих вузлів, що дозволяє рідині протікати крізь зразок матеріалу. За аналогією, теорія застосована так само для опису протікання струмів в полімерній матриці, що містить електропровідні частинки. Таким чином, об'ємна частка електропровідного наповнювача визначає ймовірність контакту між його частинками і утворення провідних шляхів в композиті. Відповідно до теорії перколяції [44] електропровідність на постійному струмі σ_{DC} залежить від об'ємної частки електропровідного наповнювача φ відповідно до рівняння [45]:

$$\sigma_{DC} \propto (\varphi - \varphi_c)^t \quad (1.1)$$

де φ_c - поріг перколяції, при якому утворюється тривимірний провідний кластер, що відповідає різкому зростанню електропровідності в залежності від об'ємної частки електропровідного наповнювача. Комп'ютерне моделювання дає значення для індексу t від 1,6 до 2, а поріг перколяції φ_c для сферчних наповнювачів дорівнює 0,16 [46, 47]. Рівняння (1.1) добре описує залежність електропровідності від ступеня наповнення тільки для концентрацій вище порога перколяції φ_c . Нижче φ_c можна застосувати наступне рівняння [44]:

$$\sigma_{DC} \propto (\varphi_c - \varphi)^{-s} \quad (1.2)$$

Як видно з наведених формул, провідність композиту визначається тільки концентрацією провідної фази, властивості матриці не вносять ніякого внеску в загальну провідність і вона забезпечує тільки збереження провідної структури

наповнювача (провідного кластера). Ці рівняння використовуються тільки в разі, коли немає взаємодії між провідним наповнювачем і матрицею.

На жаль, теорія перколяції не здатна точно прогнозувати значення порога перколяції в реальних композитах, так як в цьому випадку починає грати роль безліч різних чинників, наприклад, форма і розмір часток наповнювача, їх розподіл і агломерація, взаємодія з матрицею і т.д. В огляді [48] проаналізовані різні варіанти теорії перколяції, запропоновані для вирішення зазначеної частини проблеми.

Альтернативою теорії перколяції є модель ефективного середовища [49]. У моделі ефективного середовища властивості композиту визначаються комбінацією властивостей його компонентів, тобто враховуються властивості обох компонент – провідного наповнювача і матриці. Якщо композит являє собою суміш сферичних частинок з широким розподілом за розмірами, його електропровідність описуються рівнянням:

$$\varphi \cdot \frac{\sigma_h - \sigma_m}{\sigma_h + A\sigma_m} + (1 - \varphi) \cdot \frac{\sigma_l - \sigma_m}{\sigma_l + A\sigma_m} = 0 \quad (1.3)$$

де σ_h , σ_l і σ_m – електропровідність наповнювача, матриці і композиту, а A – коефіцієнт, що визначає концентрацію локального поля поблизу частинок ($A = 2$ для сферичних частинок). Значення φ_c пов'язано з A , тому що $A = (1 - \varphi_c)/\varphi_c$. Відповідно до цієї моделі $\varphi_c = 0.33$, що перевищує як значення, отримані за допомогою теорії перколяції, так і експериментальні. [50] запропонував розширений варіант моделі – узагальнену модель ефективного середовища (УМЕС). Відповідно до цієї моделі електропровідність композиту визначається з рівняння:

$$\varphi \cdot \frac{\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_h^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} + (1 - \varphi) \cdot \frac{\sigma_l^{1/s} - \sigma_m^{1/s}}{\sigma_l^{1/s} + A\sigma_m^{1/s}} = 0 \quad (1.4)$$

де s і t – показники експоненти з рівнянь 1.1 та 1.2. У цьому рівнянні є три фітінгові параметра: s , t і A , за їх допомогою добре описуються експериментальні дані для широко ряду систем. На рис.1.2 продемонстровано розрахункову криву для теоретичної системи з параметрами $\sigma_h = 10$ См/см, $\sigma_l = 10^{-15}$ См/см і $s = t = 2$.

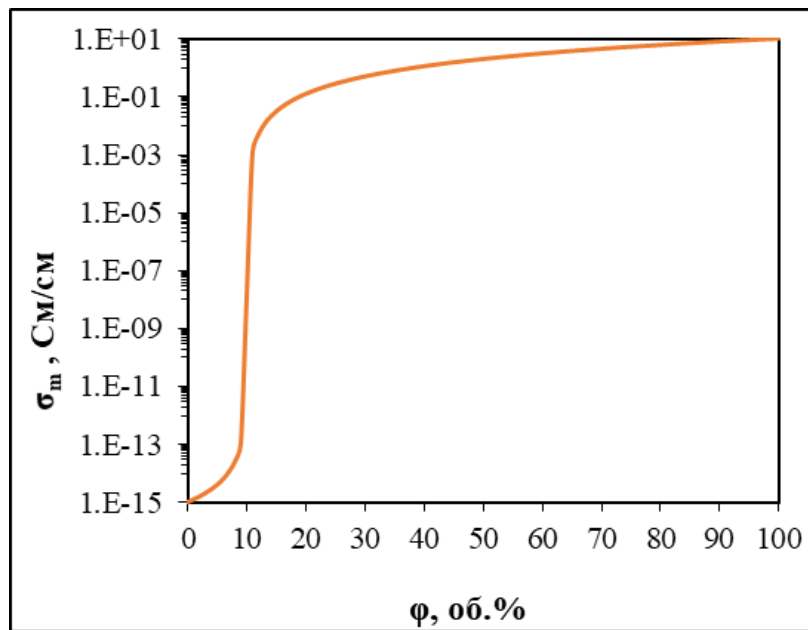


Рис.1.2. Розрахункова крива рівняння узагальненої моделі ефективного середовища.

Різка залежність електропровідності композитів від концентрації наповнювача представляє проблему для ряду застосувань, по-перше, тому що якщо концентрація, при якій з'являється провідність, є високою, це означає погані механічні властивості і, по-друге, високий рівень електропровідності вище порога перколяції часто не тільки не потрібно, але і небажаний. Регулюючи рівень електропровідності, можна сформуванати широкий спектр матеріалів. До того ж високий вміст наповнювача може знижувати економічні показники композитів, оскільки ціна багатьох карбонових нанонаповнювачів на порядки перевищує ціну полімерного матеріалу.

Так, для антистатичного матеріалу необхідні хороші механічні властивості, рівень електропровідності, достатній для стікання зарядів, і досить високий опір, щоб уникнути ураження електричним струмом при випадковому торканні силових проводів. На жаль, стрибкоподібна залежність електропровідності від концентрації наповнювача в області порога перколяції робить відтворюване виготовлення матеріалів з проміжними величинами електропровідності дуже складним завданням.

Безсумнівно, мистецтво створення гарного електропровідного композиту полягає в використанні мінімальної кількості електропровідного компонента для досягнення необхідного рівня електричних властивостей.

1.1.2. Теплопровідність полімерних композитів.

1.1.2.1. Теплопровідність полімерів та композитів.

Теплопровідність полімерів може бути розрахована за рівнянням Дебая, тобто

$$\lambda = \frac{1}{3} C_p \nu l \quad (1.5)$$

де C_p – питома теплоємність одиниці об'єму, ν – швидкість фононів, l – довжина вільного пробігу фононів. Для більшості полімерів l надзвичайно мала через розсіювання з іншими фотонами, дефектами і межами зерен. Тому більшість полімерів мають низьку теплопровідність в діапазоні 0,1-0,5 Вт/(м·К), чого недостатньо для багатьох застосувань, що вимагають високої теплопровідності. Проте полімери мають ряд переваг: легку переробку, відносно низьку густину, низьку адсорбцію води та стійкість до корозії, високий електричний опір, і, найголовніше, низьку вартість. Тому часто потрібні теплопровідні матеріали на основі полімеру [51].

Як правило, теплопровідні наповнювачі, такі як металеві частинки, графіт, вуглецеві нанотрубки, графен і т. д., вводяться в полімери для збільшення величини теплопровідності. Для застосувань, які потребують як високих значень теплопровідності, так і електрично ізолюючих властивостей, можуть бути використані електрично ізолюючі наповнювачі, такі як оксид алюмінію, нітрид бору, нітрид алюмінію і т. д., В той час як металеві частинки, графіт, вуглецеві нанотрубки і графен часто використовуються як наповнювачі в композитах, де електроізоляція не потрібна [51].

Для досягнення відповідного рівня теплопровідності в полімерних композитах зазвичай потрібен високий вміст наповнювача, що являє собою значну проблему обробки. Отримання композитів з теплопровідністю вище 4 Вт/м·К і звичайною оброблюваністю полімеру в даний час дуже складне.

Оскільки вимоги до обробки, такі як можливість екструзії і лиття, часто обмежують кількість наповнювача в об'ємі композиту і, отже, показники теплопровідності. Крім того, високе завантаження неорганічного наповнювача різко змінює механічну поведінку і густину полімеру [52].

1.1.2.2. Моделювання теплопровідності полімерних композитів.

Взагалі, концентраційні залежності теплопровідності двофазних систем полімер-наповнювач лежать в межах області, обмеженої верхньою та нижньою межами Вінера [53, 54]. Межі Вінера представляють два крайні випадки ефективної теплопровідності, а саме послідовну та паралельну морфологічну структуру двофазної системи з провідністю λ_1 і λ_2 ($\lambda_2 \gg \lambda_1$). Провідність паралельної або послідовної структури двофазної системи, що відповідає верхній і нижній межах Вінера, описується наступними рівняннями:

$$\lambda = (1 - \varphi)\lambda_1 + \varphi\lambda_2 \quad (1.6)$$

$$\lambda = \left(\frac{1 - \varphi}{\lambda_1} + \frac{\varphi}{\lambda_2} \right)^{-1} \quad (1.7)$$

На рис. 1.3а показана паралельна структура, в якій провідність визначається вмістом високопровідного компонента λ_2 (верхня межа), тоді як в послідовній серії (рис. 1.3б) ефективна провідність визначається провідністю низькопровідної компоненти λ_1 (нижня межа). У випадку безперервної матриці з теплопровідністю λ_1 і включень λ_2 (рис. 1.3в), загальна провідність залежить від провідності обох фаз, а також від розміру, форми, просторового розподілу включень в матриці. і взаємодії між фазами.

Було встановлено [55], що модель Ліхтенекера [56] (також відома як геометрична середня модель) добре відповідає експериментальним даним твердих полімерних композитів. Рівняння Ліхтенекера наведено нижче:

$$\lambda = \lambda_1^{1-\varphi} \cdot \lambda_2^{\varphi} \quad (1.8)$$

В логарифмічній формі:

$$\log \lambda = (1 - \varphi)\log \lambda_1 + \varphi \log \lambda_2 \quad (1.9)$$

Теоретична концентраційна залежність теплопровідності, розрахована за рівняннями (1.6) - (1.9) для двофазних систем з фіксованими значеннями

теплопровідності $\lambda_1 = 0.1$ Вт/м·К та $\lambda_2 = 100$ Вт/м·К, показана на Рис.1.4. в напівлогарифмічних координатах. В останньому випадку модель Ліхтенекера (рівняння (1.9)) має лінійний вигляд, оскільки це випадок рівняння (1.8) для логарифмічних координат. Криві, що відповідають межах Вінера (паралельна та послідовна моделі), створюють антисиметричне положення відносно лінії рівняння (1.9).

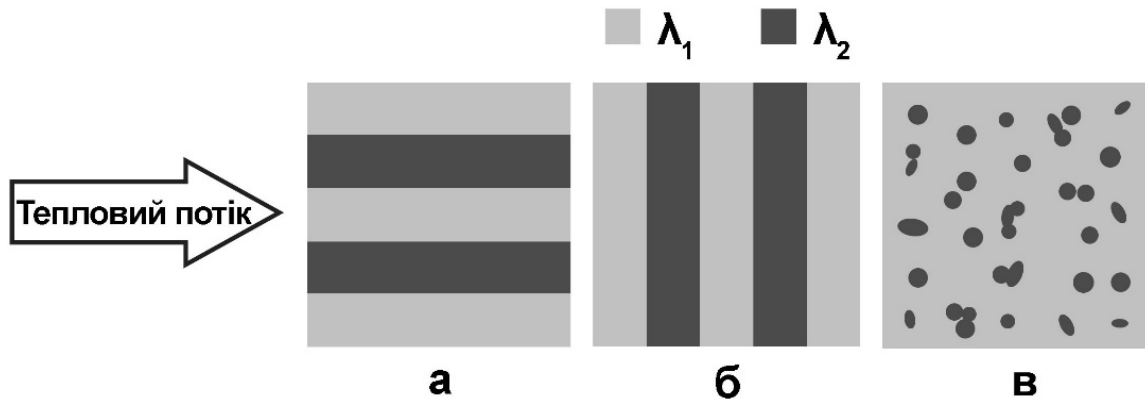


Рис.1.3. Паралельна структура (а), послідовна структура (б) і дисперсний розподіл фази 2 в безперервній фазі 1 (в). Теплопровідність фаз зазначена як λ_1 та λ_2 .

Ряд моделей пропонують моделювати теплопровідність різними комбінаціями паралельних і послідовних випадків, наприклад, моделі Рено, Крішера і Чаудхарі-Бхандарі відповідно [57]:

$$\lambda = f((1-\varphi)\lambda_1 + \varphi\lambda_2) + (1-f)\left(\frac{1-\varphi}{\lambda_1} + \frac{\varphi}{\lambda_2}\right)^{-1} \quad (1.10)$$

$$\lambda = \left(\frac{1-f}{(1-\varphi)\lambda_1 + \varphi\lambda_2} + f\left(\frac{1-\varphi}{\lambda_1} + \frac{\varphi}{\lambda_2}\right)\right)^{-1} \quad (1.11)$$

$$\lambda = ((1-\varphi)\lambda_1 + \varphi\lambda_2)^f \left(\frac{1-\varphi}{\lambda_1} + \frac{\varphi}{\lambda_2}\right)^{(f-1)} \quad (1.12)$$

де f – регульований параметр ($0 \leq f \leq 1$), який вказує на внесок паралельної і послідовної структури.

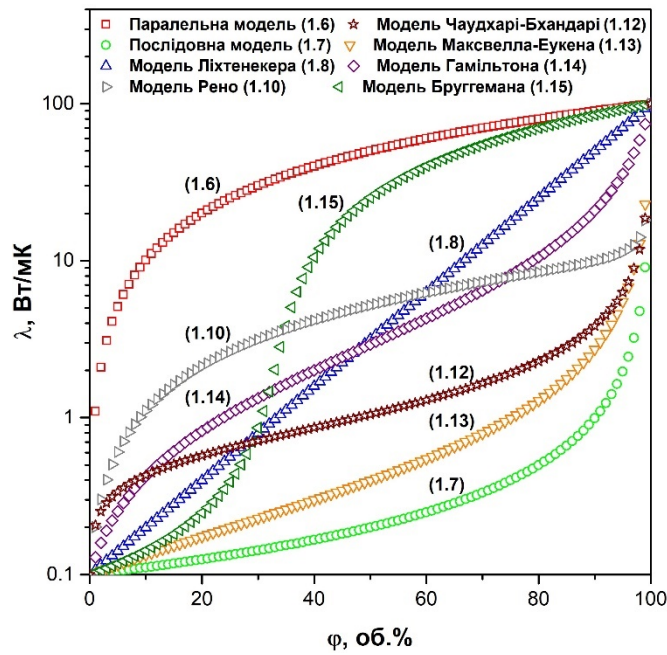


Рис.1.4. Моделювання теплопровідності двофазної системи при фіксованих параметрах $\lambda_1 = 0,1$ Вт/м·К; $\lambda_2 = 100$ Вт/м·К; $f = 0,1$ (модель Рено); $f = 0,3$ (модель Чаудхарі-Бхандарі); $k = 30$ (модель Гамільтона) як функції об'ємної частки дисперсної фази.

Вираз теплопровідності для суспензії сферичних неконтактуючих частинок був отриманий Максвеллом, він зазвичай використовується в модифікованій формі і відомий як рівняння Максвелла-Еукена [58, 59]:

$$\lambda = \lambda_1 \frac{2\lambda_1 + \lambda_2 + 2\phi(\lambda_2 - \lambda_1)}{2\lambda_1 + \lambda_2 - \phi(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (1.13)$$

Рівняння Максвелла добре описує експериментальні дані лише при малому вмісті дисперсної фази і зазвичай дає занижені значення теплопровідності при більш високих концентраціях. Однією з модифікацій моделі Максвелла є рівняння Гамільтона, що включає в себе регульований параметр k , який робить рівняння більш «гнучким» [57]:

$$\lambda = \lambda_1 \frac{(k-1)\lambda_1 + \lambda_2 - (k-1)(\lambda_1 - \lambda_2)\phi}{(k-1)\lambda_1 + \lambda_2 + (\lambda_1 - \lambda_2)\phi} \quad (1.14)$$

Широко відома модель Бруггемана використовує теорію наближення ефективного середовища (НЕС) і не має обмежень для концентрації включень [58, 60]:

$$(1-\varphi)\frac{\lambda-\lambda_1}{2\lambda+\lambda_1}+\varphi\frac{\lambda-\lambda_2}{2\lambda+\lambda_2}=0 \quad (1.15)$$

Ця модель може бути використана для концентрованих суспензій, де спостерігається ефект кластеризації частинок. При низьких концентраціях наповнювача (менше 30 об.%) теплопровідність істотно залежить від матричної провідності, тоді як при високому вмісті наповнювача (вище 40-50 об.%), теплопровідність композитів збільшується до провідності частинок наповнювача. Як показано в роботі [58], рівняння Бруггемана має характерну форму з аналогічною перколяційною поведінкою в області 30-40 об.% дисперсних включень. Розрахунки, виконані згідно з наведеними вище формулами, наведені на Рис.1.4.

Всі ці рівняння та багато інших знаходяться в межах Вінера і описують різні типи наповнених композитів в залежності від властивостей наповнювача і матриці, вмісту наповнювача, анізотропії та орієнтації частинок наповнювача, їх дисперсії тощо [61, 62].

1.2. Формування сегрегованих полімерних композитів.

1.2.1. Метод гарячого компактування.

Вперше сегрегована структура в полімерних композитах була запропонована Малларісом та Тьорнером [67]. В роботі частинки поліетилену низького тиску та мікросфери нікелю з радіусами R_p та R_m , відповідно, механічно змішувалися та пресувалися за кімнатної температури. Внаслідок цього були сформовані зразки з чітко вираженою сегрегованою структурою, в якій penetрація частинок металу в полімерні гранули була відсутня. Результати залежності електропровідності від кількості наповнювача продемонстрували перколяційну залежність. Як видно з Рис.1.5, збільшення співвідношення R_p/R_m від 1 до 16, зменшувало поріг перколяції (перехід ізолятор-провідник).

Експериментальні дані були описані моделлю, згідно якої утворення моношару з частинок меншого радіусу навколо частинок з більшим радіусом

призводило до утворення провідного скелету, що в свою чергу значно знижувало електричний опір зразка.

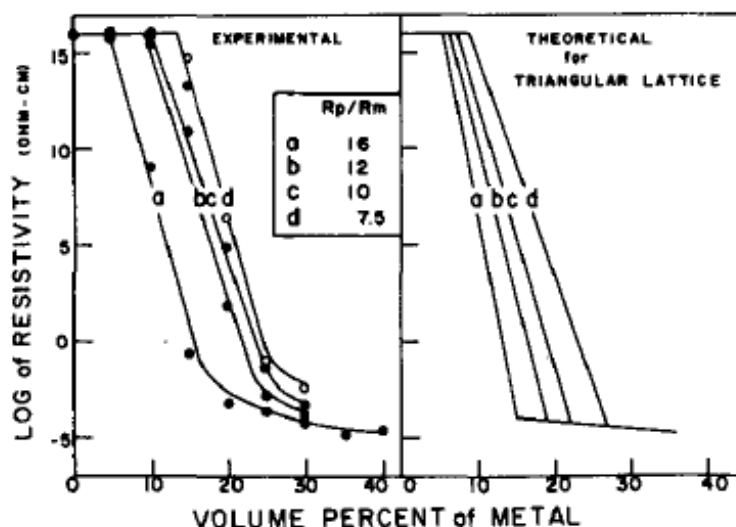


Рис.1.5. Порівняння експериментальних та розрахункових результатів для сегрегованих систем зі співвідношенням розмірів частинок $R_p/R_m \geq 7.5$ [67].

Подальшого дослідження сегреговані системи набули в працях Р. Куси [2, 3, 4]. Так в роботі [68] було досліджено вплив типу розподілу на теплопровідність полімерних композитів. Було встановлено, що максимальна теплопровідність композиту, а саме 4,8 Вт/мК, досягається шляхом формування сегрегованої структури, наповненої 15 об.% міді. В той же час, така сама концентрація нікелю продемонструвала значно нижчу теплопровідність – 0,97 Вт/мК.

Дослідження впливу типу розподілу наповнювача на теплопровідність композиту показали [68], що системи зі статистичним розподілом наповнювача мають значно нижчу теплопровідність навіть за значно більших концентрацій наповнювача.

Для дослідження механічних властивостей сегрегованих систем було використано дроблений еластомер поліуритан з фракцією частинок 250-417 мкм наповнений мікро нікелем з розміром частинок 3-7 мкм [69]. Так 10 об% нікелю мали значний вплив на міцність на розтяг, зниження з 16,9 МПа для частого

полімеру до 4,7 МПа для наповненого композиту. Також сегрегована структура нікелю в поліуритані призводила до значного зниження показників деформації руйнування з 550% до 150%.

В роботі [70] було досліджено вплив співвідношення радіусу полімерної частинки R_p до радіусу частинки наповнювача R_m на електричні властивості композитів.. Було встановлено, що збільшення співвідношення R_p/R_m утворює явно виражену сегреговану структуру, що призводить до зниження порогу перколяції. Згідно запропонованої моделі для утворення провідного каркасу полімерні частинки мають бути частково покриті наповнювачем, а в результаті компактування з сусідніми частинками утворюватиметься провідний каркас. Також до розрахунку було взято агрегацію частинок наповнювача в незаповнених полімером пустотах.

Дослідження впливу умов формування на електрофізичні властивості композитів були проведені в роботах [71-73]. Так в роботі [71] досліджувалися сегреговані композити на основі надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ), наповненого графеновими нанопластинами (ГрНП), сформовані методом електростатичної адсорбції наповнювача на гранулах полімеру. Було встановлено, що при високошвидкісному механічному перемішуванні, порошок НВМПЕ генерував електростатичну взаємодію з частинками ГрНП. В свою чергу збільшення часу перемішування приводило до збільшення електропровідності вихідного композиту. Таким чином була отримана серія зразків, електропровідність яких відповідала перколяційній поведінці з порогом перколяції 0,1 об.%.

Вплив умов формування та типу розподілу наповнювача на електропровідність було досліджено в роботі [72]. Сегрегована структура була отримана шляхом обробки в ультразвуці порошка поліфеніленсульфіду (ПФС), фракцією 100-200 мкм, з багат шаровими нанотрубками та подальшим гарячим компактуванням. Композити зі статистичним розподілом наповнювача були сформовані методом перемішування в розплаві шляхом екструдкування. Електричні властивості отриманих систем підпорядковувались перколяційній

поведінці та демонстрували низький поріг перколяції для сегрегованої системи – 0,22 об.%, та відсутність перколяції для статистичного розподілу включно до 3 об.%. Критичний індекс t для сегрегованої системи складав 3,55, що значно перевищує теоретичне значення.

Також було дослідження впливу температури та тиску на електропровідність композитів [72]. Хвилоподібна поведінка залежності електропровідності від температури формування (Рис.1.6а) пояснюється «холодним компактування» (нижче температури плавлення), тобто частинки наповнювача заповнювали міжгранульний простір без penetрації в полімер. Подальше зниження електропровідності пояснювалось переходом полімеру в розплав та проникнення частинок наповнювача в полімер, як наслідок руйнування провідних кластерів та зниження електропровідності. Розширення полімеру внаслідок плавлення призводило до формування провідних стренг з частинок полімеру, що знову підвищувало електропровідність. В свою чергу збільшення тиску за температури нижче плавлення призводить до руйнування провідного каркасу та зниження електропровідності, а збільшення тиску формування за температури вище температури плавлення призводить до збільшення електропровідності, що пояснюється формування провідних стренг.

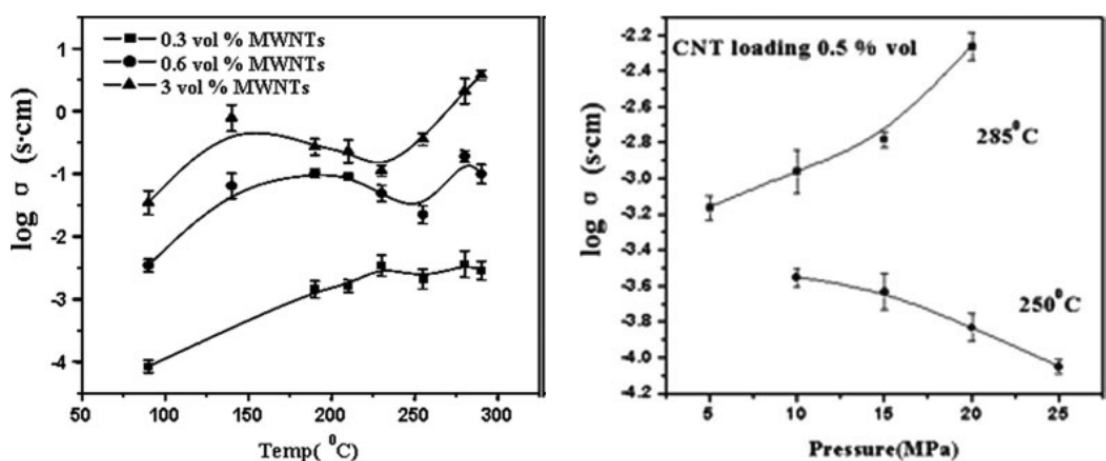


Рис.1.6. Вплив температури (лівий рисунок) та тиску (правий рисунок) на електричні властивості сегрегованих композитів [72].

Вплив факторів формування на електричні та механічні властивості композитів були також досліджені в роботі [73]. Сегреговані композити базувались на НВМПЕ, наповненому різними типами карбонових нанотрубок. Перед сухим змішуванням нанотрубки оброблялись в ультразвуці в різних розчинниках, що надалі впливало на властивості композитів.

Досліджуваними факторами формування зразків була температура та тиск, а також час змішування порошку полімеру та наповнювача [73]. Було встановлено, що збільшення температури формування зразків знижує електропровідність зразків. Як і в роботі [72] це пояснювалось зниженням в'язкості полімеру та подальшою penetрацією частинок наповнювача в полімерні гранули, що призводило до ізоляції наповнювача і зниження електропровідності. Збільшення тиску формування до 5МПа збільшувало електропровідність зразків, але подальше збільшення тиску знижувало її. Це пояснювалось формуванням яскраво вираженої сегрегованої структури при відносно малих тисках і подальше її руйнування при збільшенні тиску. Для часу сухого перемішування також було знайдено оптимальні показники, а саме до 15 хв змішування електропровідність отриманих зразків збільшувалась, а після – зменшувалась. Першу частину пояснювали домінуванням однорідного розподілу наповнювача по поверхні полімерних гранул, в той час як в другій частині (після 15 хв змішування) домінувало «розбиття» нанотрубок на менші частини і зниження співвідношення d/l , що в свою чергу негативно впливало на показники електропровідності.

Також було досліджено вплив наповнення композитів на механічні властивості [73]. При додаванні 2 мас.% модуль Юнга та границя міцності збільшувалась приблизно на 100%. Міцність на розрив зменшилась, але все ще була на рівні 500-1000%. Закономірностей між електричними та механічними характеристиками виявлено не було.

Порівняння сегрегованого розподілу наповнювача зі статистичним було проведено в роботах [74-77]. Термопластичний акрилонітрилбутадієнстирол (АБС) з розміром гранул ~5мм було наповнено сажею з розміром частинок 24нм

в роботі [74]. Сегрегована структура була утворена шляхом механічного змішування гранул полімеру з наповнювачем, а статистичний розподіл було утворено шляхом розчинення полімеру в розчиннику і змішування розчину з наповнювачем з використанням ультразвуку та магнітного змішувача. В обох випадках для формування зразку використовувалося гаряче компактування. Дослідження електропровідності отриманих композитів показало, що сегреговані композити мають значно нижчий поріг перколяції ніж композити зі статистичним розподілом – 0,0054 об.% та 2,7 об.% відповідно. Залежність електропровідності від наповнення композитів показана на Рис.1.7а. Для пояснення результатів була запропонована модель розподілу наповнювача в полімерній матриці (Рис.1.7б, в), згідно якої наповнювач в сегрегованих композитах формував провідний каркас з високою локальною концентрацією, значно вищою за концентрацію по всьому об'єму зразка. Дослідження мікроструктури сегрегованих зразків методом оптичної мікроскопії показали (Рис.1.7г) відповідність з запропонованою моделлю, наповнювач розміщувався локально на межах полімерних гранул.

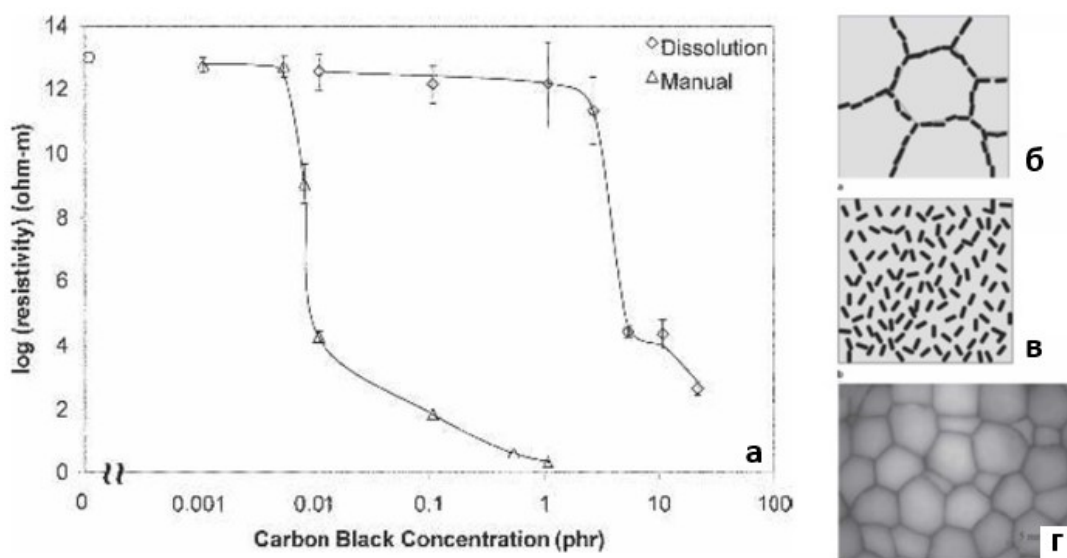


Рис.1.7. а – залежність електропровідності від наповнення композиту; б, в – модель сегрегованої та статистичної структури наповнювача відповідно (чорні риси – частинки наповнювача, сірий колір відповідає матриці-носію); г – оптична мікроскопія сегрегованої структури. Рисунки взяті з [74].

В роботі [75] були досліджені металонаповнені композити з сегрегованим та статистичним розподілом наповнювачів. Система з сегрегованим розподілом формувались методом сухого перемішування порошку полівініл хлориду (ПВХ) з частинками нікелю, а статистичний розподіл було отримано з тим же наповнювачем, але на основі епоксидної смоли. За результатами експериментів, було встановлено, що поріг перколяції ϕ_c залежить від форми частинок наповнювача, від типу розподілу та так званого параметра F , що відповідає пакінг фактору. Відповідно до структури сегрегованих композитів була запропонована формула для визначення порогу перколяції, знаючи поріг перколяції для статистичної системи та діаметри частинок полімеру і наповнювача. Перколяційну поведінку електропровідності носили всі системи, але у випадку сегрегованої системи неможливо було підібрати значення критичного індексу t для опису експериментальних даних, у випадку статистичних систем остання була дещо вище теоретичних значень.

В роботі [76] порошок поліаміду різних фракцій механічно змішували з карбоновими нановолокнами та формували сегреговані системи, статистичний розподіл було отримано методом перемішування в розплаві. Електропровідність отриманих систем підпорядковувалась перколяційній поведінці (Рис.1.8).

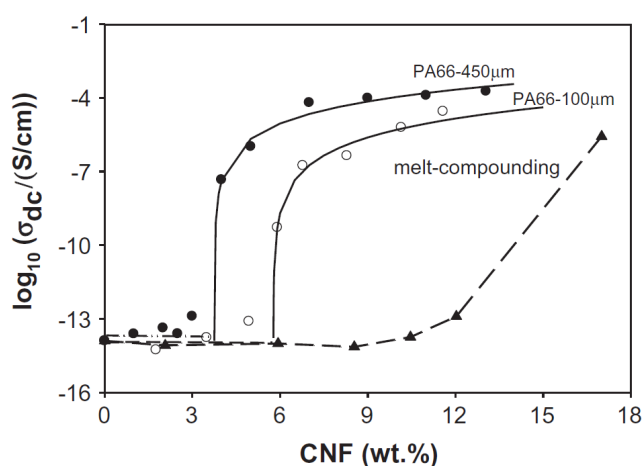


Рис.1.8. Залежність електропровідності від концентрації наповнювача. Закрашені кульки відповідають сегрегованому поліаміду фракцією 450 мкм, пусті кульки – 100 мкм та трикутники статистичному розподілу нанотрубок в поліаміді [76].

Було встановлено, що найнижчий поріг перколяції – 4 мас.% – має система з впорядкованим розподілом наповнювача та з більшою фракцією поліамідного порошку. Це узгоджується з теоріями, описаними раніше [67, 70], згідно яких чим більше відношення R_p/R_m (де R_p – радіус полімерної гранули, R_m – радіус частинки наповнювача) тим нижчий поріг перколяції. Відповідно найбільший поріг перколяції продемонструвала система зі статистичним розподілом нанотрубок в поліамідній матриці, який становив ~12 мас.%.

Порівняння сегрегованого та статистичного розподілу наповнювача в полімерній матриці було досліджено в роботі [77]. Сегреговані композити базувались на двох типах НВМПЕ, фракції яких збігались, але молекулярні маси відрізнялися вдвічі. Для статистичного розподілу було обрано поліетилен низького тиску (ПЕНТ). В якості наповнювача використовувалась нанорозмірна сажа. Результати експериментів показали відсутність значного впливу молекулярної маси на електропровідність сегрегованих систем. В той же час електропровідність високوکристалічного ПЕНТ зі статистичним розподілом наповнювача була значно нижчою за сегреговані системи, що пояснювалось статистичним розподілом сажі в аморфній фазі, на відміну від високої локальної концентрації в сегрегованих системах.

Дослідження впливу молекулярної маси на електропровідність сегрегованих систем проводилась в роботі [78]. Було використано два типи НВМПЕ, молекулярна маса яких відрізнялася в 6 разів, та два типи сажі, розмірність частинок яких складала 27 та 122 нм. Дослідження показали, що значний вплив на значення електропровідності мають як молекулярна маса матриці-носія, так і розмірність частинок наповнювача. Так, найнижчий поріг перколяції ~1 мас.% мала система з більшою молекулярною масою і меншою розмірністю сажі, найбільше значення порогу перколяції ~4 мас.% мала система з меншою молекулярною масою та більшими частинками наповнювача. Така залежність пояснюється більшою в'язкістю високомолекулярного полімеру і меншим проникненням наповнювача в об'єм полімерних гранул. В свою чергу залежність порогу перколяції від розмірності наповнювача вже обговорювалась

в роботах [67, 70, 76] і описується відношенням R_p/R_m (R_p – радіус полімерної гранули, R_m – радіус частинки наповнювача).

Порівняння електричних властивостей сегрегованих композитів на основі поліетилену низького тиску (ПЕНТ) наповнених карбоновими нанотрубками (КНТ) або графеновими нанопластинами (ГрНП) було проведено в роботі [79]. Отримані результати залежності електропровідності від вмісту наповнювача показали, що система з КНТ має значно нижчий поріг перколяції на відміну від системи наповненої ГрНП – 0,14 об.% та 0,95 об%, відповідно. Такі результати пояснювались тим, що 2D частинки ГрНП легше агрегуються та можуть згортатись в трубки зі значно нижчим, порівняно з КНТ, відношенням l/d . Більше значення критичного індексу t для систем наповнених КНТ пояснювали утворенням наповнювачем 3D структури. Оскільки композити наповнені ГрНП демонстрували вищий поріг перколяції та нижчі значення питомої електропровідності, було зроблено висновок про необхідність розробки кращого методу приготування зразків.

Альтернативним варіантом полімерної основи може виступати подріблений полівініліденфторид (ПВДФ) [80, 81]. Сегреговані композити на основі ПВДФ, наповнені КНТ формувались методом сухого змішування в роботі [80]. Було встановлено, що оптимальний час змішування порошків полімеру та наповнювача складає приблизно 2,5 хв, це пояснювалось рівномірним розподілом наповнювача по поверхні полімерних гранул до 2,5 хв обробки та руйнуванням сегрегованої структури після 2,5 хв. Результати залежності електропровідності від концентрації наповнювача показали перколяційну залежність з порогом перколяції 0,078 об.%. Приблизно такий же поріг перколяції – 0,105 об.% – було отримано для сегрегованої системи на основі ПВДФ, наповненої оксидом графуна [81].

Крім металевих та карбонових наповнювачі, в сегрегованих композитах можуть використовуватись керамічні. В роботі [82] поліметилметакрилат (ПММА) з середнім розміром частинок 50 мкм наповнювали наночастинками оксида індія-олова з середньою розмірністю 60 нм. В якості змінного фактору

формування було обрано тиск, при якому формувалися зразки – від 6,4 МПа до 51,3 МПа. Результати електропровідності показали відповідність всіх серій до перколяційної моделі з різким збільшення електропровідності після досягання порогу перколяції. В свою чергу збільшення тиску при формуванні зрізків не тільки збільшувало поріг перколяції, але й зменшувало максимальну електропровідність зразків. Як і в роботах [72, 78] це пояснювалось зменшенням в'язкості полімерної матриці та проникненням частинок наповнювача в полімерні гранули, що в свою чергу ізолювало наночастинки оксида індія-олова та зменшувало електропровідність.

В іншій роботі [83] в якості наповнювача використовувався нітрид титану. Композити базувалися на двох типах полімерної матриці, які крім іншого відрізнялися розмірністю частинок – 30 мкм (ПЕ-С) та 150 мкм (ПЕ-Л). Поведінка електропровідності досліджуваних систем відповідала перколяційній моделі, поріг перколяції для системи на основі ПЕ-Л був значно нижчий за систему на основі ПЕ-С. Цей ефект пояснюється відношенням R_p/R_m , обговореним в роботах [67, 70, 76, 78].

1.2.2. Латекс метод.

Утворення сегрегованої структури можливе з використанням латекс методу. В роботах [84, 85] порівнювали сегреговану структуру, отриману латекс методом, зі статистичним розподілом. В роботі [84] експериментальні значення електропровідності були описані двома моделями – Слупковського та перколяційною. Порівняння показало, що експериментальні дані всіх досліджуваних систем краще описуються перколяційною моделлю. Поріг перколяції системи отриманої латекс методом складав 2,4 об.%, що значно нижче за поріг перколяції системи зі статистичним розподілом наповнювача – 14,5 об.%. Така різниця пояснювалась утворення провідних кластерів локально між гранулами полімеру, а не в об'ємі всього зразка.

Значне зниження порогу перколяції, вчетверо, за рахунок сегрегації наповнювача було отримано в роботі [85]. Композити наповнені карбоновими нанотрубками формувались з латексів з різними температурами склування $T_{ск}$.

Формування зразків з сегрегованою структурою було можливе за температур близьких до $T_{ск}$ частинок латексу, в свою чергу статистичний розподіл був сформований з латексу зі значно нижчою температурою склування $T_{ск}$. В наслідок цього, було отримано дві серії композитів, одна з яких мала яскраво виражену сегреговану структуру, в якій наповнювач розміщувався локально між частинками полімеру, а друга серія мала близько-статистичний розподіл наповнювача по всьому об'ємі зразків. Схематичне зображення отриманої структури на макрорівні, а також експериментальні криві електропровідності наведені на Рис.1.9.

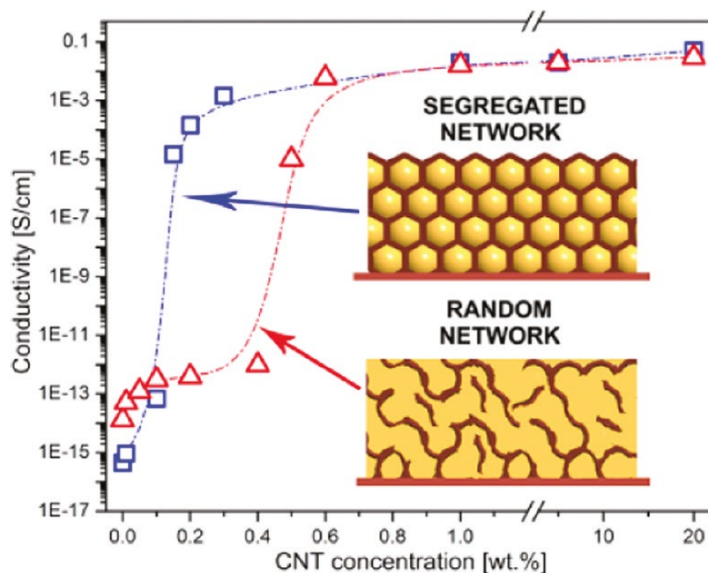


Рис.1.9. Експериментальні криві електропровідності зрізків з сегрегованою структурою та статистичним розподілом наповнювача; а також схематичне зображення отриманої структури [85].

Дослідження електропровідності сегрегованих систем сформованих латекс-методом проводилось в роботах [86-89]. Перевагою латекс методу є можливість введення високого вмісту наповнювача без його агрегації. Так в роботі [86] максимальна електропровідність сформованих композитів складала $\sim 10^5$ См/м при концентрації наповнювача – карбонових нанотрубок – 60 мас.%. В іншій роботі з композитами на основі латексу полівінілацетату, наповненого карбоновими нанотрубками була досліджена електропровідність [87]. Отримана

залежність електропровідності від масового вмісту наповнювача відповідала перколяційній моделі, поріг перколяції системи був значно менше 0,1 мас.%, розрахункове значення становило 0,038 мас.%.

Залежність електропровідності від об'ємного вмісту наповнювача досліджувалася в роботі [88] на сегрегованих зразках отриманих з латексу полістиролу, наповненого графеном. Експериментальні дані показали відповідність до перколяційної моделі, поріг перколяції системи складав 0,15 об.%. Перевага сегрегованої структури була також відзначена в порівнянні з системою, отриманою з розчину (зі статистичним розподілом наповнювача), електропровідність останньої була менша ніж в сегрегованій системі на декілька порядків. Вплив кількості шарів графену на поверхні частинок полістиролу на електропровідність біло досліджено в роботі [89]. Було встановлено, що перехід ізолятор-провідник відбувається при 0,5 бі-шари графену, тобто за цонцентрації 0,2 об.%.

Вплив розміру частинок латексу був досліджений в роботі [90]. Зразки наповнені сажею формувались латекс методом з розміром частинок від 83 нм до 771 нм. Дослідження термомеханічних властивостей показало відсутність впливу наповнювача на температуру склування композитів, а також збільшення модуля пружності зі збільшення об'ємного вмісту наповнювача. Дослідження електропровідності композитів показало відповідність експериментальних даних до класичної перколяційної моделі. Система з полімерними частинками найбільшого розміру показала найнижчий поріг перколяції – 1,09 об.%, відповідно система з найменшими частинками продемонструвала найбільший поріг перколяції – 2,7 об.%. В той же час це значення було значно нижче розрахункового, що пояснювалось агрегацією частинок полімеру і утворенням полімерних агрегатів з розмірами значно вищими за розмір однієї окремої частинки.

Механічні властивості сегрегованих композитів отриманих латекс методом були досліджені в роботах [91-93]. Сформовані за кімнатної температури зразки полівініл ацетату наповненого технічною сажею

продемонстрували низький поріг перколяції (~2 об.%), модуль пружності та границя міцності досліджуваних зразків показала значне зниження за критичної концентрації 10 об.% [91]. Формування зразків за температури вище температури склування – 60°C – вплинуло на поріг перколяції, який знизився, та збільшило критичну концентрацію для модуля пружності та границі міцності.

Сегрегована структура була отримана з латексу, наповненого одношаровими карбоновими нанотрубками [92], отримана целюлярна структура приведена на Рис.1.10. Дослідження електро-механічних властивостей композиту наповненого 0,5 об.% карбонових нанотрубок показали, що за максимальної деформації 200% зразки демонструють в'язкоеластичну поведінку та через певний проміжок часу повертаються до первинного стану. Внаслідок високих деформацій, електропровідність дещо знижувалась з 0,1 См/см до 0,04 См/см, що вказувало на незворотні деформації та руйнування провідного кластера.

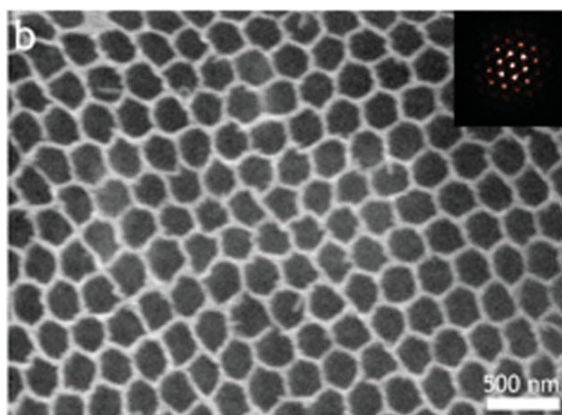


Рис.1.10. СЕМ мікрофотознімок сегрегованої структури отриманої латекс методом [92].

Сегрегована структура була отримана з латексу поліметилметакрилату наповненого оксидом графена в роботі [93]. Дослідження електропровідності показали відповідність експериментальних значень до перколяційної моделі. Формування провідного сегрегованого скелету призводило до формування провідного кластера, отримане значення порогу перколяції складало 0,16 об.%, а

максимальне значення електропровідності сягало 64 См/см при концентрації наповнювача 2,7 об.%. Модуль пружності, отриманий методом динамічного-механічного аналізу, демонстрував ріст зі збільшенням концентрації наповнювача. За кімнатної температури модуль пружності збільшився на 30% при концентрації наповнювача 4 об.%. Тангенс кута механічних втрат демонстрував значне зниження піку втрат зі збільшенням кількості наповнювача в області температури склування, що пояснювалось обмеженням рухливості сегментів поліметилметакрилату зі збільшенням вмісту наповнювача. В свою чергу значення температури склування, отримані з температурних залежностей тангенсу механічних втрат, різко збільшувались за мінімальної концентрації наповнювача і потім залишались незмінними, що вказує на сильну міжфазну взаємодію між частинками оксиду графена та полімерними гранулами.

1.2.3. Метод сухого заморожування.

Метод сухого заморожування являє собою відносно повільний та дорогий процес, що робить можливим його використання тільки в продуктах з великою доданою вартістю. Загалом процес складається з трьох етапів [94]:

- 1) заморожування (тверднення);
- 2) первинна сушка (сублімація льоду);
- 3) вторинна сушка (десорбція неотвердженої води).

Метод сухого заморожування може бути використаний як фінальний етап очищення синтезованих карбонових нанотрубок від каталізаторів та побічних продуктів [95]. Використовуючи звичайний метод осушування на фінальному етапі очищення, карбонові нанотрубки злипаються та агрегуються, що ускладнює їх подальше використання. Було показано, що метод сухого заморожування допомагає обійти ці проблеми. У цьому випадку нанотрубки фіксуються замороженою водою, яка потім сублімується. В результаті кінцевий порошок значно менш скомпактований і нанотрубки можуть бути легко дисперговані без видимих агрегатів. Порівняння нанотрубок осушених звичайним методом та методом сухого заморожування приведені на Рис.1.11.



Рис.1.11. Макроскопічне порівняння однакової маси нанотрубок, осушених різними методами – звичайним та сухого заморожування [95].

Дослідження електропровідності сегрегованих полімерних композитів сформованих методом сухого заморожування було виконано в роботах [96-98]. Позитивно заряджені частинки полістиролу покривалися різною кількістю шарів негативно зарядженого графену [96], внаслідок чого утворювались гібридні провідні сфери. Зменшення діаметру гранули полімеру призводило до збільшення електропровідності композиту. Це пояснювалось виникненням полімерних зв'язуючих елементів між наногранулами полімеру та накладанням одного графенового листа на декілька полімерних гранул і тим самим зниження контактного опору.

Сегрегована структура, отримана методом сухого заморожування латексу з подальшим гарячим компактування, була отримана на основі полістиролу наповненого карбоновими нанотрубками [97]. Дослідження електропровідності композитів на постійному струмі продемонстрували перколяційну поведінку з порогом перколяції $\sim 1 \text{ мас.}\%$. Також було встановлено, що при постійному часі компактування та збільшенні температури, поріг перколяції дещо знижувався, так само як і за постійної температури при збільшенні часу формування. Така поведінка пояснювалась penetрацією частинок наповнювача в полімерні гранули та досягнення «рівноважного» стану.

В роботі [98], перед додаванням полімеру, карбонові нанотрубки були оброблені додецилсульфаті натрію для розбиття існуючих агрегатів та

запобігання утворення нових. Було встановлено, що зі збільшенням відношення додецилсульфат натрію/карбонові нанотрубки електропровідність системи знижувалась, що обумовлювалось ізоляцією нанотрубок та ускладненням хопінгу електронів між ними. Електропровідність композитів утворених на основі латексу полістиролу з додаванням карбонових нанотрубок показала перколяційний характер з порогом перколяції 1,5 мас.% та максимальною електропровідністю 1 См/м.

Формування зразків методом сухого заморожування для біологічних цілей було представлено в роботах [99-100]. Лікування та регенерації кісткової тканини може прискорюватись при застосуванні електричної стимуляції пошкодженої ділянки [99]. Для таких цілей було сформовано пористий електропровідний композит на основі поліпіролу з полікапролактоном наповнені гідроксилапатитом. Дослідження показало, що варіюючи складовими композита можна отримати системи з різними ступенями провідності, різними типами пор та їх розмірами.

Широковживаний в медицині надвисокомолекулярний поліетилен наповнений нанотрубками методом сухого заморожування був досліджений в роботі [100], для порівняння була сформована друга серія методом гарячого компактування. Дослідження ступеня кристалічності методом диференціально-скануючої калориметрії показав вищі значення для композитів сформованих методом сухого заморожування. Це пояснювалось кращим розподілом нанотрубок по поверхні полімерних гранул, в цьому випадку нанотрубки виступали нукліаторами для утворення кристалів. Нижчий коефіцієнт тертя зразків виготовлених методом сухого заморожування пояснювався кращими механічними властивостями, внаслідок однорідного «шаруватого» розподілу наповнювача.

1.2.4. Метод полімерних сумішей.

В якості полімерної матриці для композиту може використовуватись суміш несумісних полімерів, що впливатиме на розподіл наповнювача. Це відбувається оскільки у таких сумішах реалізується гетерогенна структура, властивості якої

залежать від співвідношення компонентів суміші, їх термодинамічних та реологічних параметрів, умов формування.

Фактори, що впливають на процес локалізації наповнювача в гетерогенній полімерній матриці можна класифікувати таким чином [101]:

- ✓ термодинамічний фактор – співвідношення між величинами міжфазного натягу полімер1-наповнювач, полімер2-наповнювач ті полімер1-полімер2;
- ✓ кінетичний фактор – співвідношення між в'язкостями полімерних компонентів при температурі обробки;
- ✓ технологічний фактор – метод введення наповнювача в гетерогенну полімерну матрицю.

Дослідження суміші поліетилену та полістиролу, наповнених сажею, проводилось в роботах [102-104]. Дослідження електропровідності показали [102], що бінарні системи полімер-наповнювач мали відносно високі пороги перколяції – 8 мас.% для системи на основі полістиролу та 5 мас.% для системи поліетилен-сажа. Нижчий поріг перколяції для системи на поліетилені пояснювався високим ступенем кристалічності полімеру і, як наслідок, розміщенням наповнювача тільки в аморфній частині з високою локальною концентрацією, вищою за концентрацію наповнювача по всьому об'ємі зразка. Згідно цих міркувань стверджувалося, що підвищення ступеня кристалічності поліетилену знижуватиме поріг перколяції в композитах на основі цього полімеру.

Електропровідність суміші поліетилену та полістиролу з масовим співвідношенням 45 до 55 відповідно радикально залежала від локалізації наповнювача – сажі – в об'ємі зразка. Поріг перколяції композитів, в яких сажа локалізувалась в фазі поліетилену, дорівнював 3 мас.%. При міграції наповнювача на міжфазну ділянку між двома полімерами поріг перколяції значно знижувався і дорівнював 0,4 мас.% [102]. Перколяційна поведінка вищезгаданих систем представлена на Рис.1.12.

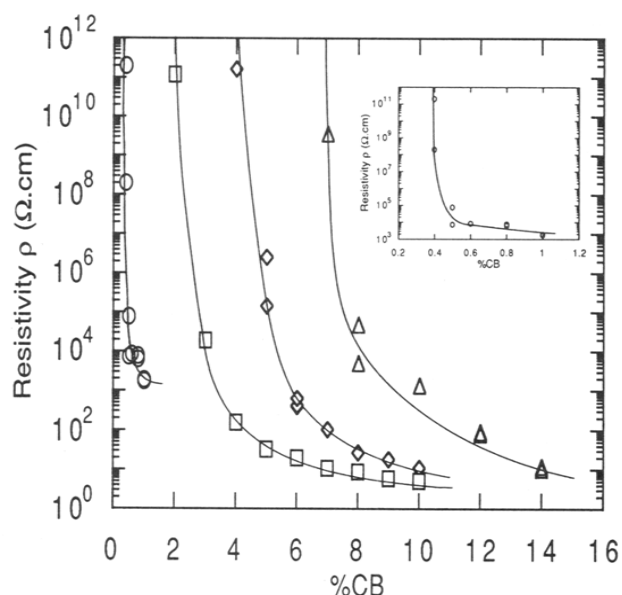


Рис.1.12. Перколяційна поведінка електропровідності зразків наповнених сажею на основі – аморфного полімеру ПС (трикутники); напівкристалічного ПЕ (ромби); в фазі ПЕ в суміші ПЕ/ПС з відношенням 45/55 (квадрати) та міжфазній області суміші ПЕ/ПС (круги) [102].

Відношення поліетилену до полістиролу 45 до 55 було обрано емпіричним шляхом в результаті якого фаза поліетилену утворювала неперервну структуру в суміші [103]. В свою чергу локалізація наповнювача в фазі поліетилену призводила до зниження порогу перколяції через високу гетерогенність розподілу наповнювача. Дослідження міграції наповнювача з полістиролу до поліетилену досліджувалось в роботі [104] та графічно зображено на Рис.1.13.

Формування зразків для такого дослідження відбувалось в декілька етапів: 1, 3 та 10 мас.% сажі змішувались з полістиролом протягом 3 хв, потім додавався поліетилен з масою необхідною для досягнення співвідношення полімерних фаз 45/55. Час змішування грав вирішальну роль у локалізації наповнювача в об'ємі зразка, що досліджувалось вимірюванням електропровідності. Як видно з Рис.1.13, 1 мас.% сажі має максимальні значення при локалізації наповнювача в полімерних фазах та мінімальне значення при локалізації наповнювача в міжфазному просторі. 3 мас.% також має максимальне значення при локалізації наповнювача в полістиролі і вихід на плато при міграції в міжфазну область та

фазу поліетилену. Відповідно локалізація наповнювача за найбільшої концентрації 10 мас.% не впливала на електропровідність зразка, оскільки дана концентрація була більша за пороги перколяції обох крайових значень. Таким чином, локалізація наповнювача в полімерній суміші залежала від технологічного фактору [104].

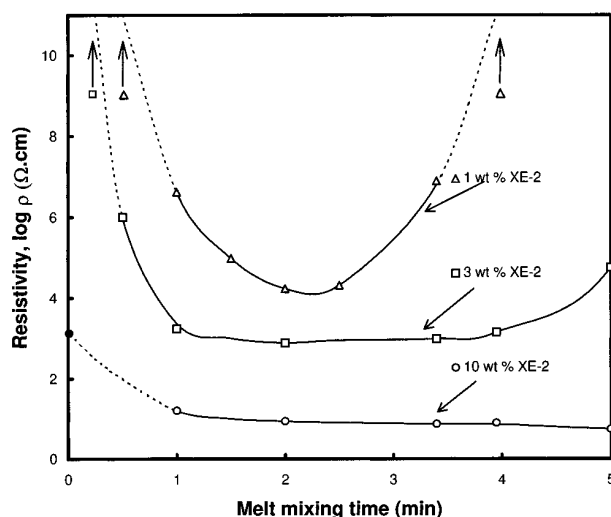


Рис.1.13. Залежність електропровідності від часу змішування суміші ПЕ/ПС, наповненої сажею (XE-2) [104].

Схожі результати були одержані в роботі [105], в якій досліджувалась локалізація сажі в суміші поліпропілену та поліаміду. Найнижчий поріг перколяції було отримано для локалізації сажі в міжфазному просторі полімерів, також низький поріг перколяції було отримано при локалізації сажі в мінорній фазі поліаміду. Це пояснювалось високою локальною концентрацією наповнювача порівняно з загальним об'ємом зразків.

Міграція сажі з поліетилену (ПЕ) до волокон поліетилентерефталату (ПЕТ) була досліджена в роботах [106, 107]. Перша серія зразків формувались методом гарячого перемішування порошків поліетилену, поліетилентерефталату та сажі. Друга серія після гарячого перемішування екструдувалась і компактувалась за температури плавлення поліетилену. В результаті структура поліетилентерефталату набула форми волокон в об'ємі поліетилену, як наведено на Рис.1.14.

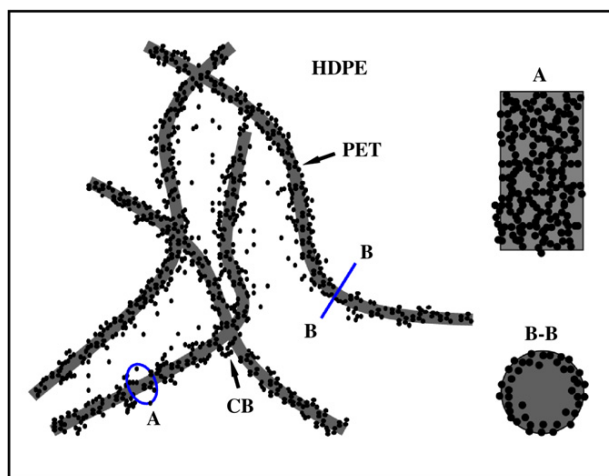


Рис.1.14. Розподіл сажі на волокнах ПЕТ в суміші з ПЕ [106].

Локалізація сажі в фазі поліетилентерефталату вплинула на поведінку електропровідності систем, яка підкорялась перколяційній поведінці. Найнижчий поріг перколяції мала система з волокнистою структурою поліетилентерефталату – 3,8 об.%, система зі статистичним розподілом поліетилентерефталату мала дещо вищий поріг перколяції 6,8 об.%. Така різниця пояснювалась утворенням провідних волокон в одній системі і навпаки ізольованих «острівців» в іншій. Таким чином, в системі з волокнистим поліетилентерефталату провідний кластер утворювався раніше. Дослідження електропровідності вздовж та поперек волокон поліетилентерефталату показали [107], що поріг перколяції системи «вздовж» дещо нижчий, що пояснюється швидшим утворенням провідного кластеру в таких системах.

В суміші поліаміду з полістиролом наповнювач – сажа – локалізувався в фазі поліаміду [108]. Перехід наповнювача в міжфазний простір суміші досягався завдяки введенню третього полімеру – полістиролу-малеїнового ангідриду (СМА). Спершу сажа перемішувалась з СМА, а потім додавалась в полімерну суміш поліаміду з полістиролом. Такий розподіл впливав на електрофізичні властивості композитів і значно знижував поріг перколяції.

Схожим чином, використовуючи третій полімер, досягалася локалізація карбонових нанотрубок у різних фазах та міжфазних просторах [109-111]. В

роботі [109] карбонові нанотрубки розмішувались в суміші полімерів полікарбонату-акрилонітрилбутадієнстиролу (АБС). Схематичне зображення локалізації наповнювача приведено на Рис.1.15. Досягти міжфазну локалізацію наповнювача вдалося з використанням третього полімеру-носія акрилонітрилбутадієнстиролу-малеїнового ангідриду (АБС-МА), в який спочатку вводився наповнювач і потім він додавався в суміш полімерів. Використовуючи такий підхід було отримано композити з низьким порогом перколяції 0,05 мас. %.

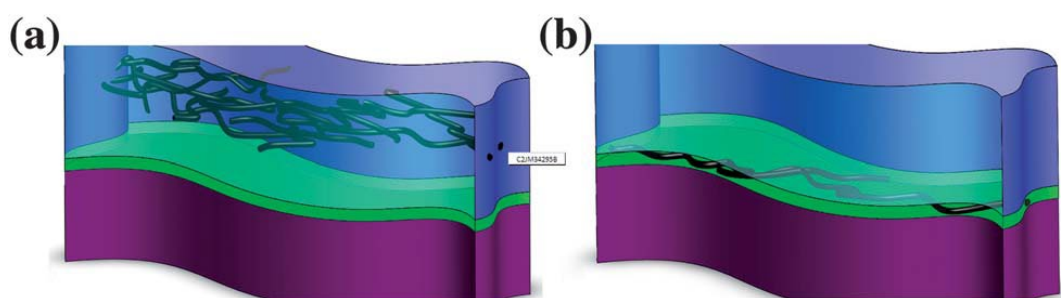


Рис.1.15. Локалізація КНТ в полімерній фазі (а) та в міжфазному просторі (б) [109].

Дослідження термодинамічного фактору було виконано в роботах [110, 111]. Згідно коефіцієнту змочування карбонові нанотрубки локалізуються в міжфазному просторі суміші етиленакрилату-поліаміду6 та в фазі другого полімеру в суміші етиленакрилату-поліаміду12, що було підтверджено експериментально.

Введення допоміжного полімеру також допомогло локалізувати графен в міжфазному об'ємі [112]. Дослідження електропровідності систем з локалізацією наповнювача в міжфазному просторі та в об'ємі полімеру продемонструвало перколяційний характер з вдвічі нижчим порогом перколяції для першої системи відповідно. Високі значення критичного індексу t пояснювались відсутністю прямих контактів між частинками наповнювача і тунелюванням носіїв заряду.

Дослідження розподілу часинок з великим (карбонові нанотрубки) і малим (сажа) співвідношенням довжини до ширини в полімерних сумішах було

проведено в роботах [113, 114]. Використовуючи суміш з двох полімерів – полістиролу-акрилонітрилу та полікарбонату – було встановлено, що частинки сажі схильні локалізуватися в міжфазному просторі, в той час як нанотрубки переважно розміщувались в полімерній фазі, що схематично зображено на Рис.1.16.

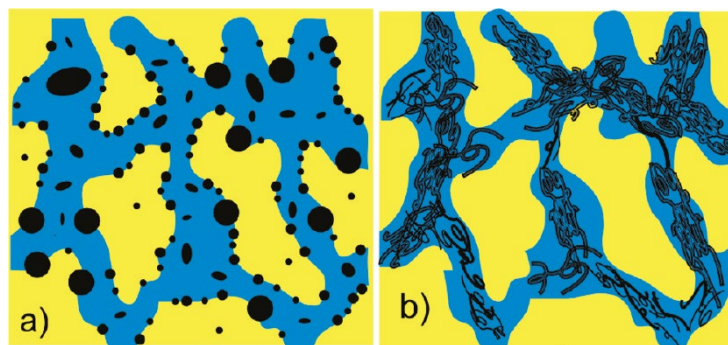


Рис.1.16. Схематичне розміщення сажі (а) та нанотрубок (б) в полімерній суміші [113].

Дослідження електропровідності продемонструвало перколяційну поведінку з нижчим порогом перколяції у сумішах, що пояснювалось високою локалізацією наповнювача в загальному об'ємі зразків [114].

1.2.5. Метод подвійної сегрегації.

Цей метод полягає в утворенні двох рівнів сегрегації – перший рівень відповідає механічному змішуванню маленьких мікро частинок полімеру з нанонаповнювачем, а другий рівень утворюється з сегрегації частинок полімеру більшого розміру з механічною сумішшю порошку отриманого на першому рівні [115, 116].

Як було показано в роботі [115], подвійна сегрегована структура може використовуватись для формування хімічних сенсорів. Системи на основі надвисокомолекулярного поліетилену, наповненого сумішшю поліметилметакрилату з карбоновими наотрубками були протестовані в якості хімічних сенсорів з електричним відгуком. Дослідження електропровідності композитів показало відповідність до перколяційної моделі з низьким порогом

перколяції 0,09 об.%. В якості сенсору було використано зразок з 0,5 об.% нанотрубок. Найбільший електричний відгук було отримано для хлороформу, також сенсор був чутливий до толуолу, диметил формаміду та ацетону. Механізм чутливості сенсорів до органічних розчинників пояснювали руйнуванням провідних шляхів в перколяційній сітці та зниженням електропровідності композиту. В той же час циклічні випробовування показали гарний результат сорбції/десорбції розчинника сенсором. Таким чином, руйнування провідних шляхів носить тимчасовий характер і при десорбції розчинника зі зразку провідні кластери відновлюються.

Термічні та електричні властивості такої самої системи досліджувались в роботі [116]. Дослідження теплопровідності показало збільшення величини з 0,25 Вт/мК до 0,36 Вт/мК при концентрації 0,8 мас.% і стрімке зниження теплопровідності після 0,8 мас.%. Незначне збільшення теплопровідності пояснювалось високим міжфазним термічним опором, а подальший спад пояснювався утворенням пустот, високою пористістю та слабкою взаємодією між наповнювачем та полімерними матрицями. Високі значення електропровідності були отримані при високих концентраціях наповнювача, так при 2 мас.% значення електропровідності складало 3 См/м. Такі високі значення електропровідності позначилися на величинах загального поглинання електромагнітного випромінювання, яке складало ~20 дБ.

Для підсилення механічних властивостей використовують інший підхід у формуванні сегрегованих систем. Розчином полімеру (зв'язуючим) з введенням наповнювачем покривають полімерні гранули основної матриці, в результаті чого утворюється сегрегована структура [117-123].

В роботах [117, 118] гранули надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) покривались розчином поліетилену низького тиску (ПЕНТ), наповненого карбоновими нанотрубками (КНТ). В результаті системи з однаковим вмістом нанотрубок демонстрували приблизно однакові результати електропровідності, незважаючи на додатковий зв'язуючий полімер ПЕНТ

масою 2,7 мас.%. В свою чергу введення додаткового зв'язуючого вплинуло на механічні властивості, особливо на ударну в'язкість та деформівність.

В роботі [119] сегрегована структура утворювалась шляхом змішування наповненого карбоновими нанотрубками полімеру-носія – поліетилену – з гранулами поліпропілену різного розміру за температури вище температури плавлення поліетилену, але нижче за поліпропілен. В результаті було отримано декілька серій зразків, які відрізнялися розміром сегрегованого зерна. Дослідження електропровідності показали відповідність перколяційній моделі, зі збільшенням сегрегованого зерна поріг перколяції зменшувався, що відповідає вищеописаній поведінці [67, 70, 76].

Сегрегована структура, отримана покриттям надвисокомолекулярного поліетилену розчином поліетилену високого тиску з сажею, була отримана в роботі [120]. Концентраційна залежність електропровідності на постійному струмі показала перколяційну поведінку з порогом перколяції 0,26 об.% та критичним індексом 2,90, що пояснюється розгалуженою 3D структурою з високою локальною концентрацією наповнювача, властивою для сегрегованих систем. Дослідження температурної залежності електропровідності продемонструвало лінійну поведінку з характерними переходами «стрибками» в області плавлення полімеру, що робить можливим використання композиту в якості сенсору температур.

Механічна суміш карбонових нанотрубок з надвисокомолекулярним поліетиленом механічно змішувалась з гранулами поліпропілену і надалі зразки формувались методом лиття під тиском за температури плавлення поліпропілену. Друга серія зразків була виготовлена методом гарячого компактування отриманої суміші. Дослідження концентраційної залежності електропровідності показали відповідність перколяційній поведінці, з порогом перколяції для обох серій приблизно 0,13 об.%, що демонструє відсутність різниці у методі формування зразків. Дослідження електромеханічних властивостей показали гарну відтворюваність та стабільність пилоподібного відгуку електропровідності до циклічних навантажень.

1.3. Композити з гібридними карбоновими наповнювачами.

1.3.1. Сажа/карбонові нанотрубки.

Комбінуючи наповнювачі різної геометрії можна досягти значного покращення окремих характеристиках на основі концепції синергізму. Комбінування сажі з нанотрубками призвело до значного зниження порогу перколяції в роботі [124]. Композити формувались на основі поліпропілену наповненого сажею, карбоновими нанотрубками та їх сумішшю в різних співвідношеннях. Дослідження концентраційної залежності електропровідності композитів показало відповідність результатів до перколяційної моделі, графічне зображення представлено на Рис.1.17.

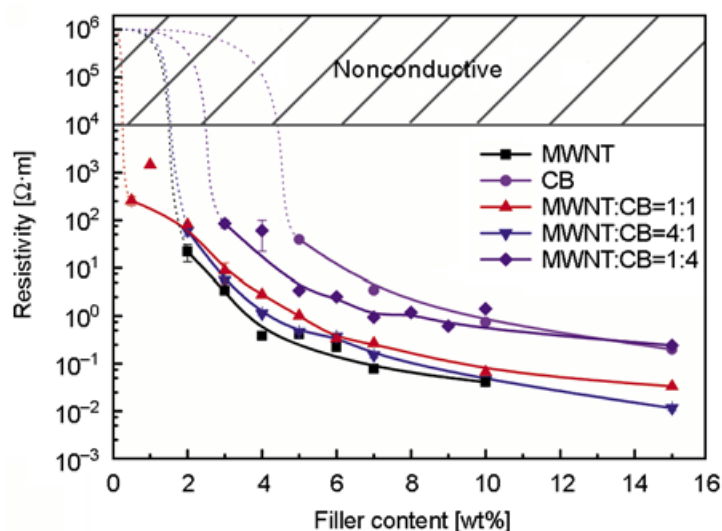


Рис.1.17. Результати електропровідності для систем наповнених сажею, карбоновими нанотрубками та їх сумішшю в різних співвідношеннях (1:1; 1:4; 4:1) [124].

Було встановлено, що найнижчий поріг перколяції відповідає системі зі співвідношенням 1:1 нанотрубки до сажі і дорівнює 0,21 мас.% в той час як для моно наповнювача карбонових нанотрубок $\phi_c = 2,4$ мас.%, а для сажі $\phi_c = 4,0$ мас.%. Такий низький поріг перколяції пояснюється «бріджинг» ефектом. Різні механізми утворення провідних кластерів за різних відношень описані на Рис.1.18.

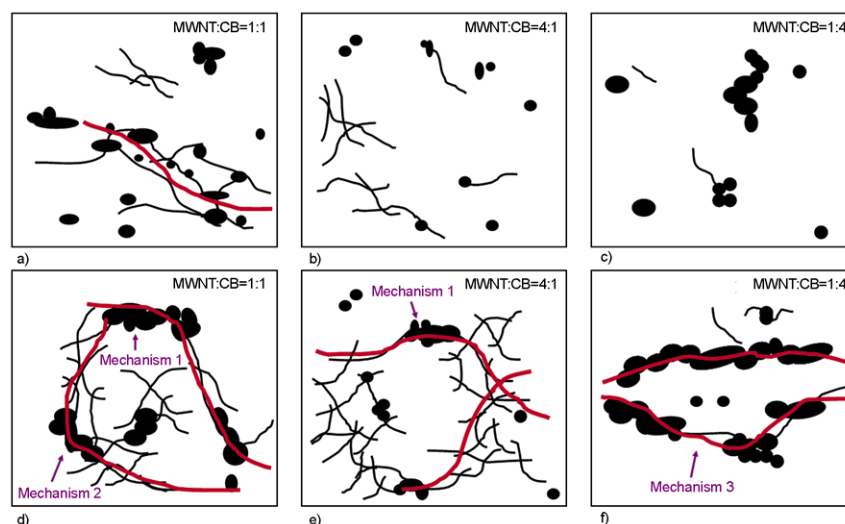


Рис.1.18. Різний механізми формування провідних кластерів у системах з гібридним типом наповнювача до порогу перколяції (а, b, c) та після (d, e, f) [124].

Згідно Рис.15 перший механізм відповідає формуванню нових активних кластерів завдяки частинкам сажі; другий механізм відповідає залученню частинок сажі в провідні кластери сформовані карбоновими нанотрубками; та третій механізм з'єднання частинок сажі карбоновими нанотрубками.

Така ж синергетична поведінка електропровідності спостерігалась в полімерних композитах з гібридним наповнювачем, карбонові нанотрубки - сажа, що формувались на основі термопластичних полімерів – поліпропілену [125], поліаміду [126], полістиролу [127], термопластичного еластомеру [128] та поліетилену [129]. Використовуючи рентгеноструктурний аналіз було досліджено кристалічну структуру композитів та отримано збільшення ступеня кристалічності у випадку введення в полімерну матрицю гібридного наповнювача, що пояснювалось кращою нуклеацією [129].

Схожі результати були отримані для композитів на основі епоксидної смоли [130-132]. В роботі [130] досліджувались гібридні композити на основі епоксидної смоли з мононаповнювачами карбоновими нанотрубками, сажею та їх гібридом з масовим відношенням 1:1. Електропровідність всіх систем добре описувалась перколяційною моделлю, причому найнижчий поріг перколяції було отримано для нанотрубок – 0,025 мас.%, для сажі – 0,085 мас.% та для

гібридного наповнювача – 0,03 мас.%. Слід зазначити, що перколяційна поведінка гібридної системи не відповідала разразунковій кривій, отриманій правилом суміші між двофазними системами. Такі результати пояснювались бріджинг ефектом, схематично приведеним на Рис.1.19.

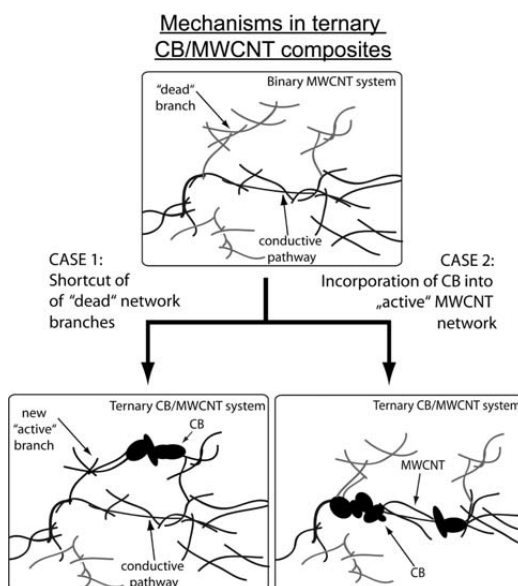


Рис.1.19. Схематичне зображення механізму утворення електропровідного кластеру в гібридних композитах. Перший випадок відповідає утворенню зв'язків між «мертвими» зв'язками, а другий – включення у вже існуючі провідні кластери [130].

Також було отримано покращення механічних властивостей, шляхом додавання гібридних наповнювачів [132]. Такі результати вказували на те, що частинки сажі відігравали важливу роль у зміні поведінки руйнування нанокompозитів від крихкого до в'язкого порушення та гібридизація карбонових нанотрубок з частинками сажі покращила стійкість до руйнування, підвищуючи розсіювальні властивості нанокompозитів.

В роботах [133-135] гібридний наповнювач, карбонові нанотрубки-сажа, вводився в природний каучук. Було встановлено [133, 134] вплив наповнювача на процес формування зразків. Також було показано оптимальне співвідношення між наповнювачами для отримання високого приросту теплопровідності [133], зазначена концентрація складала 5 мас.% карбонових нанотрубок та 35 мас.%

сажі. Така поведінка пояснювалась утворенням зв'язків між нанотрубками частинками сажі, що призводило до легшого транспорту фононів крізь площину зразка. Також було показано вплив гібридизації наповнювача на електричні властивості композиту [135] – система з гібридним наповнювачем демонструвала вищі значення електропровідності порівняно з системами наповненими мононаповнювачами.

1.3.2. Сажа/графітові нанопластины.

Вплив низько- та високоструктурованої сажі на електричні та реологічні властивості композиту на основі полі(етилєн-бутилакрилат), наповненого графітовими нанопластинами було виконано в роботі [136]. Зразки формувались двома методами – екстудуванням з подальшим литтям та формуванням з розчину. Поведінка електропровідності досліджуваних зразків підкорялась перколяційній моделі, було встановлено що введення як низько-, так і високоструктурованої сажі призводить до зменшення електричного порогу перколяції, причому ефект більш виражений у випадку високоструктурованої сажі. Цей синергічний ефект був обґрунтований створенням провідних мостів між ними двох різних наповнювачів.

Порівнюючи різні методи формування (лиття та розчин) можна зазначити, що зразки сформовані литтям мали орієнтацію наповнювача, що мало вплив на провідність зразків. З іншого боку, зразки сформовані з розчину демонструють нижчий поріг перколяції, що пояснювалось кращим диспергуванням наповнювачів. Також було порівняно електричну перколяцію з реологічною [136]. Композити, що були наповнені високоструктурованою сажею, нанопластинами графіту та їх гібридами показали явну кореляцію між значеннями електричної та реологічної перколяції.

Вплив різних комбінацій сажі, нанотрубок та графітових нанопластин на основі полікарбонат на реологічні властивості було досліджено в роботі [137]. Було встановлено, що додавання мононаповнювача сажі, або графітових нанопластин призводить до класичної поведінки – в'язкість системи підвищувалась. Інакшим чином впливали карбонові нанотрубки на реологію

систем – в'язкість знижувалась. Такий ефект спостерігався як при використанні монопровідника, так і при введенні другого – в'язкість системи знижувалась. Додавання 1 мас.% нанотрубок до композиту, що містить сажу, або нанопластины, знижувало в'язкість на 37%, подальше додавання нанотрубок й надалі знижувало в'язкість гібридних композитів.

Додавання гібридного наповнювача – сажа/графітові нанопластины – до епоксидної смоли виконувалось в роботах [138, 139]. Оптимальне співвідношення між складовими гібридного наповнювача було експериментально встановлено в роботі [138] досліджуючи електропровідність композитів. Встановлене співвідношення складало 1 до 9 сажа до нанопластин.

Електропровідність системи наповнених монопровідником ГНП та гібридним наповнювачем з вищезазначеним співвідношенням складових підкорялась перколяційній поведінці. Поріг перколяції системи наповненої нанопластинами складав 1 мас.% (0,5 об.%), гібридна система мала значно вищі значення електропровідності за вдвічі меншого порогу перколяції – 0,5 мас.% (0,25 об.%). Такі значні відмінності монопровідника від гібридного пояснювались тим, що під час рідкого змішування (метод приготування зразків) графітові нанопластины легко агломерували через сильні сили ван-дер-Ваальса і високу поверхневу енергію частинок. Введення сажі в цьому випадку покращувало розподіл нанопластин через запобігання їх агломерації а також утворювало нові провідні шляхи (Рис.1.20).

Продовженням [138] є робота [139], в якій крім графітових нанопластин та сажі додавали до композитів, на основі епоксидної смоли, карбонові нанотрубки. Експериментально визначене оптимальне співвідношення між наповнювачами нанопластины/сажа/нанотрубки складало 7:2:1 відповідно. Електропровідність всіх систем підкорялась перколяційній моделі, поріг перколяції системи з одним наповнювачем ГНП складав 1 мас.%, гібридний наповнювач ГНП-сажа – 0,5 мас.% та ГНП-сажа-КНТ – 0,2 мас.%.

Як видно з Рис.1.20, у випадку графітових нанопластин провідний кластер формується тільки завдяки контакту між пластинами.

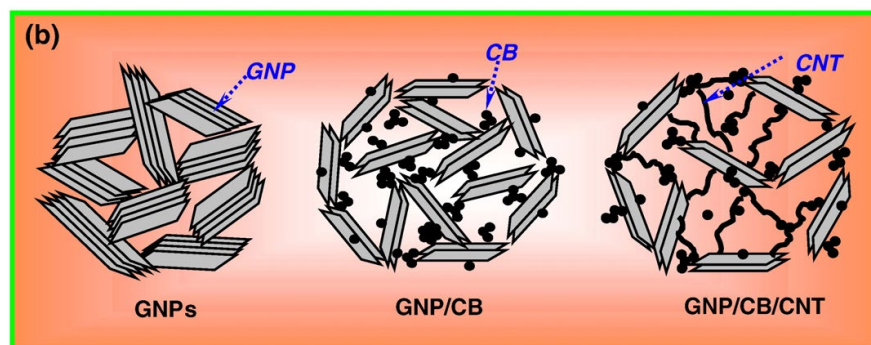


Рис.1.20. Схематичне зображення впливу гібридизації наповнювача на розподіл і утворення провідного кластеру [139].

Додавання сажі призводить до меншої агрегації нанопластин і утворення таким чином нових кластерів. Сприяє утворенню кластерів введення карбонових нанотрубок, що дозволяє утворювати довгі з'єднання.

1.3.3. Карбонові нанотрубки/графітові нанопластики.

Дослідження впливу гібридного наповнювача — карбонові нанотрубки/графітові нанопластики — на електропровідність полімерних композитів було виконано у [140-142]. Гібридизація функціоналізованих КНТ та ГНП з масовим співвідношенням 1 до 1 продемонструвала низький поріг перколяції 0,22 об.% та збільшення електропровідності порівняно з мононаповнювачами [140]. Цей синергічний ефект пояснювався кращим диспергуванням графітових нанопластин, в результаті чого провідний кластер формувався швидше. Також на цей ефект впливала геометрія наповнювача: нанотрубки створювали лінійний контакт на відміну від точкового контакту нанопластин. Механічні дослідження показали значно більш високу міцність при розтягуванні при введенні КНТ, в той час як кращий модуль розтягування був досягнутий шляхом введення ГНП, причому модуль розтягування і електропровідність мали виражені максимуми при масових співвідношеннях наповнювача ГНП:КНТ 1:1 та 1:3 відповідно.

В роботі [141] було досліджено вплив мононаповнювачів графітових нанопластин, багат шарових карбонових нанотрубок та їх гібриду на електрофізичні властивості полімерних композитів на основі епоксидної смоли.

Дослідження концентраційної залежності електропровідності показали наявність подвійної перколяції в системах наповнених нанокарбоновими наповнювачами. Перший перколяційний перехід пов'язували з квазі-динамічним перколяційним переходом, характер якого пов'язували з рухом легких окремих частинок нанокарбону, поки суміш не затвердне; другий перколяційний перехід іменували статичним, що описується класичною теорією перколяції. Найнижчий поріг перколяції мав композит наповнений карбоновими нанотрубками – 0,13 об.%. Гібридизація карбонових наповнювачів призводила до синергічного ефекту, який полягав у збільшенні електропровідності гібридних композитів. Цей ефект пояснювався можливим зменшення полімерного шару між частинками наповнювача і зростанням кількості частинок, що утворюють перколяційний кластер.

Дослідження електрофізичних властивостей полістиролу наповненого гібридним наповнювачем карбонові нанотрубки/графітові нанопластики було проведено в роботі [142]. Концентраційна залежність електропровідності продемонструвала перколяційну поведінку з порогом перколяції 0,4 мас.% КНТ та 0,3 мас.% ГНП. При цьому високе значення екрануючої ефективності, ~20,2 дБ, було отримана за відносно малої концентрації гібридного наповнювача – 2 мас.% КНТ та 1,5 мас.% ГНП, що робить можливим використання цього матеріалу в промислових цілях.

Вплив гібридного наповнювача на теплопровідність композитів було досліджено в роботах [143-146]. Зразки формувались [143] з розчину поліетеріміду, наповненого графітовими нанопластиками, карбоновими нанотрубками, або їх гібридом з масовими частинами по 0,25 мас.%. Результати електропровідності системи наповненої ГНП показали поріг перколяції ~0,5 мас.%, в той час як зразки з 0,5КНТ та (0,25КНТ/0,25ГНП) вже демонстрували провідність, причому гібридна система мала провідність на порядок вище. Теплопровідність системи наповненої 0,5 мас.% ГНП показала збільшення на 22% порівняно з чистим зразком та на 95% у випадку 5 мас.%. У випадку

гібридного композиту збільшення теплопровідності було набагато вищим порівняно з композитами, які були наповнені мононаповнювачем ГНП або КНТ.

В роботі [144] було розроблена аналітична модель для прогнозування ефективної теплопровідності композитів з гібридним типом наповнювача з точки зору методу ефективного середовища. Порівняння спрогнозованих запропонованою моделлю значень з експериментальними результатами проілюструвало гарну відповідність.

Покращення електричних та теплових характеристик системи, наповненої гібридним наповнювачем, було отримано в роботі [145]. Оптимальне співвідношення графітових нанопластин до карбонових нанотрубок було експериментально встановлено як 3 до 1 при загальному об'ємі наповнювача 4 мас.%. При цьому співвідношенні отримана тепло- і електропровідність є найвищою серед усіх сформованих композитів. Механічні властивості і термічна стабільність гібридних композитів потрапляють в діапазон між властивостями композитів з мононаповнювачами приблизно за правилом сумішей.

Також синергічний ефект впливу гібридного наповнювача – суміші 1D КНТ та 2D ГНП – на теплопровідність було отримано в [146]. Як і в попередній роботі було обрано ефективне співвідношення компонентів гібридного наповнювача, в наслідок чого було отримано синергічний ефект. Цей синергізм пояснювався перекриттям плоских нанопластин гнучкими нанотрубками, що призводило до зниження теплового опору вздовж провідного ланцюга. Максимальне отримане значення теплопровідності гібридного композиту складало 3,35 Вт/мК, що робить цей матеріал перспективним для використання в промисловості.

1.4. Обґрунтування напрямку досліджень.

Огляд літератури показав, що традиційним шляхом надання електропровідних властивостей полімерним матеріалам є створення полімерних композитів – введення електропровідних наповнювачів у полімер. Він має ряд переваг для створення електропровідних полімерних композитів – поєднання

матеріалів різних за природою та властивостями, що можна варіювати різними комбінаціями. Традиційні електропровідні композитні полімерні матеріали мають деякі недоліки: високий об'ємний відсоток для досягнення електропровідності, утворення агрегатів наповнювача і т.д. Рішенням цих проблем є утворення полімерних композитів з впорядкованою структурою наповнювача та використання гібридних наповнювачів.

На сьогоднішній день, гібридне наповнення розглядають як одне з найперспективніших в галузі створення композиційних матеріалів. Введення гібридного наповнювача дозволяє надати полімерному композиту унікальних електричних, термічних та механічних властивостей для формування різноманітних функціональних матеріалів. Згідно літературних джерел, гібридний наповнювач – комбінація наповнювачів однієї або різної природи з різними розмірами і форм-фактором, а гібридний ефект визначається як відхилення поведінки гібридної структури від правила сумішей. Такі композити з широким спектром електрофізичних властивостей можуть використовуватись як хімічні та механічні сенсори, електроди для акумуляторів, високоємнісні конденсатори, захисні покриття від електромагнітного випромінювання тощо.

Проте на даний час питання створення гібридних композитів та композитів з упорядкованою структурою наповнювача недостатньо досліджене. У зв'язку з цим актуальною задачею даної роботи є створення та дослідження провідних полімерних композитних матеріалів з сегрегованою структурою, яка вміщує гібридний наповнювач, з покращеними електрофізичними та теплофізичними властивостями.

Список використаних джерел до першого розділу

- [1] V.E. Hul, and L.Z. Shenfil, *Electroconductive polymer compositions*. Moscow: Himia, 1984.
- [2] D. Bulgin, *Transactions of the Institution of the Rubber Industry*, vol. 21, no. 3, pp. 188-218, 1946.
- [3] R.H. Norman, *Conductive Rubber and Plastics*. Amsterdam: Elsevier, 1970.
- [4] V.E. Hul, L.N. Carskii, N.S. Maizel, L.Z. Shenfil, V.C. Juravlev, and N.H. Schibria, *Electroconductive polymer materials*. Moscow: Himia, 1968.
- [5] K. Friedrich and U. Breuer. *Multifunctionality of polymer composites. Challenges and new solutions*. USA: Elsevier Inc., 2015.
- [6] B. Reddy, Ed., *Advances in nanocomposites - synthesis, characterization and industrial applications*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.
- [7] J. Cuppoletti, Ed., *Metal, ceramic and polymeric composites for various uses*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.
- [8] S. Yellampalli, Ed., *Carbon nanotubes – polymer nanocomposites*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.
- [9] V. Erokhin, M.K. Ram, O. Yavuz, Eds., *The new frontiers of organic and composite nanotechnology*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2008.
- [10] L. Rupprecht, Ed., *Conductive polymers and plastics in industrial applications*. NY, USA: William Andrew Inc., 1999.
- [11] S. N. Leung, “Thermally conductive polymer composites and nanocomposites: Processing- structure-property relationships,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 150, pp. 78–92, 2018.
- [12] A. B. M. Supian, S. M. Sapuan, M. Y. M. Zuhri, Z. E. Syams, and H. H. Ya, “Hybrid reinforced thermoset polymer composite in energy absorption tube application: A review,” *Defence Technology*, vol. 14, no. 4, pp. 291-305, 2018.
- [13] U. Szeluga, B. Kumanek, and B. Trzebicka, “Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 73, pp. 204–231, 2015.

- [14] V. Kumar, S. Kalia, H.C. Swart, Eds., *Conducting Polymer Hybrids*. Switzerland: Springer International Publishing, 2017.
- [15] ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/>
- [16] Y. Mamunya, "Polymer Blends Filled with Carbon Black: Structure and Electrical Properties," *Macromolecules*, vol. 264, pp. 257–264, 2001.
- [17] J. C. Huang, "Carbon black filled conducting polymers and polymer blends," *Advances in Polymer Technology*, vol. 21, no. 4, pp. 299–313, 2002.
- [18] Q. Q. Yang and J. Z. Liang, "Electrical properties and morphology of carbon black-filled HDPE/EVA composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 117, no. 4, pp. 1998–2002, 2010.
- [19] H. Tang, X. Chen, and Y. Luo, "Electrical and dynamic mechanical behavior of carbon black filled polymer composites," *European Polymer Journal*, vol. 32, no. 8, pp. 963–966, 1996.
- [20] M. Sumita, S. Asai, N. Miyadera, E. Jojima, and K. Miyasaka, "Electrical conductivity of carbon black filled ethylene-vinyl acetate copolymer as a function of vinyl acetate content," *Colloid and Polymer Science*, vol. 264, no. 3, pp. 212–217, 1986.
- [21] T. Gong, S. P. Peng, R. Y. Bao, W. Yang, B. H. Xie, and M. B. Yang, "Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure," *Composites Part B: Engineering*, vol. 99, pp. 348–357, 2016.
- [22] N. Deprez and D. S. McLachlan, "The analysis of the electrical conductivity of graphite conductivity of graphite powders during compaction," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 21, no. 1, pp. 101–107, 1988.
- [23] W. Lv, S. Sultana, A. Rohskopf, K. Kalaitzidou, and A. Henry, "Graphite-high density polyethylene laminated composites with high thermal conductivity made by filament winding," *Express Polymer Letters*, vol. 12, no. 3, pp. 215–226, 2018.

- [24] Y. Mamunya, A. Boudenne, N. Lebovka, L. Ibos, Y. Candau, and M. Lisunova, "Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 9, pp. 1981–1988, 2008.
- [25] K. Nasouri and A. M. Shoushtari, "Designing, modeling and manufacturing of lightweight carbon nanotubes/polymer composite nanofibers for electromagnetic interference shielding application," *Composites Science and Technology*, vol. 145, pp. 46–54, 2017.
- [26] N. K. Shrivastava, S. Suin, S. Maiti, and B. B. Khatua, "An approach to reduce the percolation threshold of MWCNT in ABS/MWCNT nanocomposites through selective distribution of CNT in ABS matrix," *RSC Advances*, vol. 4, no. 47, p. 24584, 2014.
- [27] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, and W. R. Lee, "A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 11–25, 2015.
- [28] J. Phiri, P. Gane, and T. C. Maloney, "General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 215, pp. 9–28, 2017.
- [29] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites," *Polymer*, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, 2011.
- [30] X.-Y. Qi, D. Yan, Z. Jiang, Y.-K. Cao, Z.-Z. Yu, F. Yavari, and N. Koratkar, "Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 3130–3133, 2011.
- [31] P. Wang, H. Chong, J. Zhang, Y. Yang, and H. Lu, "Ultralow electrical percolation in melt-compounded polymer composites based on chemically expanded graphite," *Composites Science and Technology*, vol. 158, pp. 147–155, 2018.

- [32] L. L. Vovchenko, L. Y. Matzui, and A. A. Kulichenko, "Thermal characterization of expanded graphite and its composites," *Inorganic Materials*, vol. 43, no. 6, pp. 597–601, 2007.
- [33] Z. Wang, R. Qi, J. Wang, and S. Qi, "Thermal conductivity improvement of epoxy composite filled with expanded graphite," *Ceramics International*, vol. 41, no. 10, pp. 13541–13546, 2015.
- [34] M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites," *Carbon*, vol. 47, no. 1, pp. 2–22, 2009.
- [35] S. S. Hwang, "Tensile, electrical conductivity and EMI shielding properties of solid and foamed PBT/carbon fiber composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 98, pp. 1–8, 2016.
- [36] A. Ameli, P. U. Jung, and C. B. Park, "Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams," *Carbon*, vol. 60, pp. 379–391, 2013.
- [37] T. W. Lee, S. E. Lee, and Y. G. Jeong, "Highly Effective Electromagnetic Interference Shielding Materials based on Silver Nanowire/Cellulose Papers," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 20, pp. 13123–13132, 2016.
- [38] L. Rivière, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, P. Olivier, and N. Rocher, "Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK / Ag nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 85, pp. 115–125, 2016.
- [39] L. Ramachandran, A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Conduction mechanisms in P(VDF-TrFE)/gold nanowire composites: tunnelling and thermally-activated hopping process near the percolation threshold," *Materials Research Express*, vol. 3, no. 8, pp. 085027, 2016.
- [40] D. Amoabeng and S. S. Velankar, "Bulk soldering: Conductive polymer composites filled with copper particles and solder," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 553, pp. 624–632, 2018.

- [41] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, and I. Balberg, "Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system," *Physical Review B*, vol. 59, no. 19, pp. 12196, 1999.
- [42] A. Cassinese, "Conductive Composites," in *Wiley Encyclopedia of Composites*, Oxford: Wiley-Blackwell, 2011, pp. 709-719.
- [43] S. Broadbent, and J. Hammersley, "Percolation Processes I. Crystals and Mazes," *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 53, no. 3, pp. 629-641, 1957.
- [44] D. Stauffer, and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*. London: CRC press, 1994.
- [45] S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Reviews Of Modern Physics*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, 1973.
- [46] M. D .Rintoul, and S. Torquato, "Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 30, L585, 1997.
- [47] E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, and E. V. Lebedev, "Effect of polymer-filler interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black," *Composite Interfaces*, vol. 4, pp. 169-176, 1997.
- [48] F. Lux, "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials," *Journal of Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 285–301, 1993.
- [49] R. Landauer, "Electrical conductivity in inhomogeneous media," *AIP Conference Proceedings*, vol. 40, no. 1, pp. 2–45, 1978.
- [50] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, and R. E. Newnham, "Electrical Resistivity of Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 8, pp. 2187–2203, 1990.
- [51] H. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, and B. Chen, "Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 59, pp. 41–85, 2016.

- [52] Z. Han and A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review," *Progress in Polymer Science*, vol. 36, no. 7, pp. 914–944, 2011.
- [53] S. Torquato, *Random heterogeneous materials. Microstructure and macroscopic properties*. New York: Springer, 2012.
- [54] H. Tuononen, K. Fukunaga, M. Kuosmanen, J. Ketolainen, and K.E. Peiponen, "Wiener bounds for complex permittivity in terahertz spectroscopy: case study of two-phase pharmaceutical tablets," *Applied Spectroscopy*, vol. 64, no. 1, pp 127-131, 2010.
- [55] Ye.P. Mamunya, V.V. Davidenko, P. Pissis, and E.V. Lebedev, "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders," *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 1887-1897, 2002.
- [56] K. Lichtenecker, "Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate," *Physikalische Zeitschrift*, vol. 25, pp. 225-233, 1924.
- [57] J.K. Carson, S.J. Lovatt, D.J. Tanner, and A.C. Cleland, "Predicting the effective thermal conductivity of unfrozen, porous foods," *Journal of Food Engineering*, vol. 75, no. 3, pp. 297-307, 2006.
- [58] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, and D. Ruch, "Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory," *Progress in Polymer Science*, vol. 61, pp. 1–28, 2016.
- [59] M.T. Sebastian, and H. Jantunen, "Polymer–ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: A Review," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, no. 4, pp. 415-434, 2010.
- [60] K. Pietrak, and T.S. Wisniewski, "A review of models for effective thermal conductivity of composite materials," *Journal of Power Technologies*, vol. 95, no. 1, pp. 14-24, 2015.
- [61] R.C. Progelhof, J.L. Throne, and R.R. Ruetsch, "Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: A review," *Polymer Engineering and Science*, vol. 16, no. 9, pp. 615-625. 1976.

- [62] Z.M. Dang, J.K. Yuan, J.W. Zha, T. Zhou, S.T. Li, and G.H. Hu, "Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites," *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 4, pp. 660-723, 2012.
- [63] Ye.P Mamunya V.V. Levchenko, I.M. Parashchenko, and E.V. Lebedev, "Thermal and electrical conductivity of the polymer-metal composites with 1D structure of filler formed in a magnetic field," *Polymer Journal (Ukr.)*, vol. 38, no. 1, pp. 3-17, 2016.
- [64] N. Shenogina, S. Shenogin, L. Xue, and P. Keblinski, "On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no.13, pp. 133106, 2005.
- [65] E.P. Mamunya, "Electrical and thermal conductivity of metal-filled composites," *Functional Materials*, vol. 5, no. 3, pp. 410-412, 1998.
- [66] G. Pezzotti, I. Kamada, and S. Miki, "Thermal conductivity of AlN/polystyrene interpenetrating networks," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 1197-1203, 2000.
- [67] A. Malliaris and D. T. Turner, "Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders," *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 2, pp. 614–618, 1971.
- [68] R. Kusy and R. Corneliussen, "The thermal conductivity of nickel and copper dispersed in poly (vinyl chloride)," *Polymer Engineering & Science*, vol. 15, no. 2, pp. 107–112, 1975.
- [69] R. P. Kusy and D. T. Turner, "Electrical conductivity of a polyurethane elastomer containing segregated particles of nickel," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 17, no. 5, pp. 1631–1633, 1973.
- [70] R. P. Kusy, "Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 12, pp. 5301–5305, 1977.
- [71] B. Wang, H. Li, L. Li, P. Chen, Z. Wang, and Q. Gu, "Electrostatic adsorption method for preparing electrically conducting ultrahigh molecular weight polyethylene/graphene nanosheets composites with a segregated network,"

- Composites Science and Technology*, vol. 89. pp. 180–185, 2013.
- [72] J. Yang, T. Xu, A. Lu, Q. Zhang, and Q. Fu, “Electrical properties of poly(phenylene sulfide)/multiwalled carbon nanotube composites prepared by simple mixing and compression,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, no. 2. pp. 720–726, 2008.
 - [73] A. Mierczynska, M. Mayne-L’Hermite, G. Boiteux, and J. K. Jeszka, “Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, no. 1, pp. 158–168, 2007.
 - [74] S. Gupta, O. U. Runqing, and R. A. Gerhardt, “Effect of the fabrication method on the electrical properties of poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene)/carbon black composites,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 35, no. 2. pp. 224–229, 2006.
 - [75] Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, “Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders,” *European Polymer Journal*, vol. 38, no. 9, pp. 1887–1897, 2002.
 - [76] A. Linares, J. C. Canalda, M. E. Cagiao, and T. A. Ezquerro, “Conducting nanocomposites based on polyamide 6,6 and carbon nanofibers prepared by cryogenic grinding,” *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 10. pp. 1348–1352, 2011.
 - [77] C. M. Chan, C. L. Cheng, and M. M. F. Yuen, “Electrical properties of polymer composites prepared by sintering a mixture of carbon black and ultra-high molecular weight polyethylene powder,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 37, no. 7, pp. 1127–1136, 1997.
 - [78] C. Zhang, C. A. Ma, P. Wang, and M. Sumita, “Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction,” *Carbon*, vol. 43, no. 12. pp. 2544–2553, 2005.
 - [79] J. Du, L. Zhao, Y. Zeng, L. Zhang, F. Li, P. Liu, and C. Liu, “Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene

- nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure,” *Carbon*, vol. 49, no. 4, pp. 1094–1100, 2011.
- [80] Q. Liu, J. Tu, X. Wang, W. Yu, W. Zheng, and Z. Zhao, “Electrical conductivity of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites prepared by high-speed mechanical mixing,” *Carbon*, vol. 50, no. 1, pp. 339–341, 2012.
- [81] M. Li, C. Gao, H. Hu, and Z. Zhao, “Electrical conductivity of thermally reduced graphene oxide/polymer composites with a segregated structure,” *Carbon*, vol. 65, pp. 371–373, 2013.
- [82] C. J. Capozzi and R. A. Gerhardt, “Correlation of the ac electrical conductivity and the microstructure of PMMA/ITO nanocomposites that possess phase-segregated microstructures,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 49, pp. 19372–19382, 2008.
- [83] J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, G. Boiteux, G. Seytre, and M. Pineri, “Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 40, no. 1, pp. 36–45, 2000.
- [84] J. C. Grunlan, W. W. Gerberich, and L. F. Francis, “Lowering the percolation threshold of conductive composites using particulate polymer microstructure,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, no. 4, pp. 692–705, 2001.
- [85] I. Jurewicz, P. Worajittiphon, A. A. K. King, P. J. Sellin, J. L. Keddie, and A. B. Dalton, “Locking carbon nanotubes in confined lattice geometries - A route to low percolation in conducting composites,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 20, pp. 6395–6400, 2011.
- [86] C. Yu, K. Choi, L. Yin, and J. C. Grunlan, “Light-weight flexible carbon nanotube based organic composites with large thermoelectric power factors,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7885–7892, 2011.
- [87] J. C. Grunlan, A. R. Mehrabi, M. V. Bannon, and J. L. Bahr, “Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold,” *Advanced Materials*, vol. 16, no. 2, pp. 150–153, 2004.

- [88] C. Wu, X. Huang, G. Wang, L. Lv, G. Chen, G. Li, and P. Jiang, "Highly conductive nanocomposites with three-dimensional, compactly interconnected graphene networks via a self-assembly process," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 4, pp. 506–513, 2013.
- [89] W. Fan, C. Zhang, W. W. Tjiu, and T. Liu, "Fabrication of electrically conductive graphene/polystyrene composites via a combination of latex and layer-by-layer assembly approaches," *Journal of Materials Research*, vol. 28, no. 4, pp. 611–619, 2013.
- [90] G. P. Moriarty, J. H. Whittemore, K. A. Sun, J. W. Rawlins, and J. C. Grunlan, "Influence of polymer particle size on the percolation threshold of electrically conductive latex-based composites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, no. 21, pp. 1547–1554, 2011.
- [91] J. C. Grunlan, W. W. Gerberich, and L. F. Francis, "Electrical and mechanical behavior of carbon black-filled poly(vinyl acetate) latex-based composites," *Polymer Engineering and Science*, vol. 41, no. 11, pp. 1947–1962, 2001.
- [92] I. Jurewicz, A.A. King, P. Worajittiphon, P. Asanithi, E.W. Brunner, R.P. Sear, T.J. Hosea, J.L. Keddie, and A.B. Dalton, "Colloid-assisted self-assembly of robust, three-dimensional networks of carbon nanotubes over large areas," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 31, no. 7, pp. 609–615, 2010.
- [93] V. H. Pham, T. T. Dang, S. H. Hur, E. J. Kim, and J. S. Chung, "Highly conductive poly(methyl methacrylate) (PMMA)-reduced graphene oxide composite prepared by self-assembly of PMMA latex and graphene oxide through electrostatic interaction," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 5, pp. 2630–2636, 2012.
- [94] W. Abdelwahed, G. Degobert, S. Stainmesse, and H. Fessi, "Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 58, no. 15, pp. 1688–1713, 2006.
- [95] M. Maugey, W. Neri, C. Zakri, A. Derré, A. Pénicaud, L. Noé, M. Chorro, P. Launois, M. Monthieux, P. Poulin, "Substantial Improvement of Nanotube Processability by Freeze-Drying," *Journal of Nanoscience and*

- Nanotechnology*, vol. 7, pp. 2633–2639, 2007.
- [96] S. A. Ju, K. Kim, J. H. Kim, and S. S. Lee, “Graphene-wrapped hybrid spheres of electrical conductivity,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 2904–2911, 2011.
 - [97] N. Grossiord, P.J.J. Kivit, J. Loos, J. Meuldijk, A.V. Kyrylyuk, P. Schoot, and C.E.Koning, “On the influence of the processing conditions on the performance of electrically conductive carbon nanotube/polymer nanocomposites,” *Polymer*, vol. 49, no. 12, pp. 2866–2872, 2008.
 - [98] J. Yu, K. Lu, E. Sourty, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, “Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology,” *Carbon*, vol. 45, no. 15, pp. 2897–2903, 2007.
 - [99] K. J. U. Sharon and S. Naznin, “Fabrication and characterization of pcl/ha/ppy composite scaffold using freeze-drying technique,” *Jurnal Teknologi*, vol. 78, no. 12, pp. 89–94, 2016.
 - [100] J. Fang, L. Dong, W. Dong, S.W. Chiang, S. Makimattila, H. Du, J. Li, and F. Kang, “Freeze-drying method prepared UHMWPE/CNTs composites with optimized micromorphologies and improved tribological performance,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 18, pp. 1–7, 2015.
 - [101] Y. Mamunya, M. Iurzhenko, E. Lebedev, V. Levchenko, O. Chervakov, O. Matkovska, and O. Sverdlyakovska, *Electroactive polymeric materials*. Kiev: Alpha Reklama, 2013.
 - [102] F. Gubbels, R. Jerome, Ph. Teyssie, E. Vanlathem, R. Deltour, A. Calderone, V. Parente, and J. L. Bredas, “Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool To Design Electrical Conductive Composites,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 7, pp. 1972–1974, 1994.
 - [103] F. Gubbels, S. Blacher, E. Vanlathem, R. Jerome, R. Deltour, F. Brouers, and Ph. Teyssie, “Design of Electrical Conductive Composites: Key Role of the Morphology on the Electrical Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, pp. 1559–1566, 1995.

- [104] F. Gubbels, R. Jerome, E. Vanlathem, R. Deltour, S. Blacher, and F. Brouers, "Kinetic and Thermodynamic Control of the Selective Localization of Carbon Black at the Interface of Immiscible Polymer Blends," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 5, pp. 1227–1235, 1998.
- [105] R. Tchoudakov, O. Breuer, M. Narkis, and A. Siegmann, "Conductive polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene/polyamide," *Polymer Engineering & Science*, vol. 36, no. 10, pp. 1336–1346, 1996.
- [106] K. Dai, X. Bin Xu, and Z. M. Li, "Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution," *Polymer*, vol. 48, no. 3, pp. 849–859, 2007.
- [107] Y. C. Zhang, K. Dai, J. H. Tang, X. Ji, and Z. M. Li, "Anisotropically conductive polymer composites with a selective distribution of carbon black in an in situ microfibrillar reinforced blend," *Materials Letters*, vol. 64, no. 13, pp. 1430–1432, 2010.
- [108] C. Lu, X. N. Hu, Y. X. He, X. Huang, J. C. Liu, and Y. Q. Zhang, "Triple percolation behavior and positive temperature coefficient effect of conductive polymer composites with especial interface morphology," *Polymer Bulletin*, vol. 68, no. 7, pp. 2071–2087, 2012.
- [109] J. Chen, Y. Shi, J. Yang, N. Zhang, T. Huang, C. Chen, Y. Wang, and Z. Zhou, "A simple strategy to achieve very low percolation threshold via the selective distribution of carbon nanotubes at the interface of polymer blends," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 42, pp. 22398–22404, 2012.
- [110] A. C. Baudouin, J. Devaux, and C. Bailly, "Localization of carbon nanotubes at the interface in blends of polyamide and ethylene-acrylate copolymer," *Polymer*, vol. 51, no. 6, pp. 1341–1354, 2010.
- [111] E. Cohen, L. Zonder, A. Ophir, S. Kenig, S. McCarthy, C. Barry, and J. Mead, "Hierarchical structures composed of confined carbon nanotubes in cocontinuous ternary polymer blends," *Macromolecules*, vol. 46, no. 5, pp. 1851–1859, 2013.

- [112] Y. Tan, L. Fang, J. Xiao, Y. Song, and Q. Zheng, "Grafting of copolymers onto graphene by miniemulsion polymerization for conductive polymer composites: Improved electrical conductivity and compatibility induced by interfacial distribution of graphene," *Polymer Chemistry*, vol. 4, no. 10, pp. 2939–2944, 2013.
- [113] A. Gödel, A. Marmur, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke, and G. Heinrich, "Shape-dependent localization of carbon nanotubes and carbon black in an immiscible polymer blend during melt mixing," *Macromolecules*, vol. 44, no. 15, pp. 6094–6102, 2011.
- [114] A. Gödel, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke, and G. Heinrich, "The kinetics of CNT transfer between immiscible blend phases during melt mixing," *Polymer*, vol. 53, no. 2, pp. 411–421, 2012.
- [115] H. Pang, Y. Bao, L. Xu, D.X. Yan, W.Q. Zhang, J.H. Wang, and Z.M. Li, "Double-segregated carbon nanotube-polymer conductive composites as candidates for liquid sensing materials," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 13, pp. 4177–4181, 2013.
- [116] H. Pang, Y. Bao, S.G. Yang, C. Chen, W.Q. Zhang, J. Chen, X. Ji, and J. Lei, "Preparation and properties of carbon nanotube/binary-polymer composites with a double-segregated structure," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 2, pp. 39789- 39796, 2014.
- [117] H. Pang, D. X. Yan, Y. Bao, J. B. Chen, C. Chen, and Z. M. Li, "Super-tough conducting carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites with segregated and double-percolated structure," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 44, pp. 23568–23575, 2012.
- [118] H. Pang, Y. Bao, C. Chen, J. Lei, X. Ji, J. Chen, and Z.M. Li, "Influence of the Compaction Temperature on the Electrical and Mechanical Properties of the Segregated Conductive Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Carbon Nanotube Composite," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 51, no. 15, pp. 1530–1536, 2012.
- [119] S. Zhang, H. Deng, Q. Zhang, and Q. Fu, "Formation of conductive networks

- with both segregated and double-percolated characteristic in conductive polymer composites with balanced properties,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6835–6844, 2014.
- [120] Y. Bao, L. Xu, H. Pang, D.X. Yan, C. Chen, W.Q. Zhang, J.H. Tang, and Z.M. Li, “Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures,” *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 14, pp. 4892–4898, 2013.
- [121] W. Zhai, S. Zhao, Y. Wang, G. Zheng, K. Dai, C. Liu, and C. Shen, “Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, pp. 68–77, 2018.
- [122] C.-M. Chan and J. Feng, “Double positive temperature coefficient effects of carbon black-filled polymer blends containing two semicrystalline polymers,” *Polymer*, vol. 41, no. 12, pp. 4559–4565, 2000.
- [123] P. Zhang, X. Ding, Y. Wang, Y. Gong, K. Zheng, L. Chen, X. Tian, and X. Zhang, “Segregated double network enabled effective electromagnetic shielding composites with extraordinary electrical insulation and thermal conductivity,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 117, pp. 56–64, 2019.
- [124] S. M. Zhang, L. Lin, H. Deng, X. Gao, E. Bilotti, T. Peijs, Q. Zhang, and Q. Fu, “Synergistic effect in conductive networks constructed with carbon nanofillers in different dimensions,” *Express Polymer Letters*, vol. 6, no. 2, pp. 159–168, 2012.
- [125] Y. Sun, H. Da Bao, Z. X. Guo, and J. Yu, “Modeling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 1, pp. 459–463, 2009.
- [126] R. Socher, B. Krause, S. Hermasch, R. Wursche, and P. Pötschke, “Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black,” *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 8, pp. 1053–1059, 2011.

- [127] S. Zhou, A. Hrymak, and M. Kamal, "Effect of Hybrid Carbon Fillers on the Electrical and Morphological Properties of Polystyrene Nanocomposites in Microinjection Molding," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 10, p. 779, 2018.
- [128] Z.M. Dang, K. Shehzad, J.W. Zha, A. Mujahid, T. Hussain, J. Nie, and C.Y. Shi, "Complementary percolation characteristics of carbon fillers based electrically percolative thermoplastic elastomer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 1, pp. 28–35, 2011.
- [129] J. H. Lee, S. K. Kim, and N. H. Kim, "Effects of the addition of multi-walled carbon nanotubes on the positive temperature coefficient characteristics of carbon-black-filled high-density polyethylene nanocomposites," *Scripta Materialia*, vol. 55, no. 12, pp. 1119–1122, 2006.
- [130] J. Sumfleth, X. C. Adroher, and K. Schulte, "Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black," *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 12, pp. 3241–3247, 2009.
- [131] P. C. Ma, H. Zhang, S. Q. Wang, Y. K. Wong, B. Z. Tang, S. H. Hong, K. Paik, and J. Kim, "Electrical conducting behavior of hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and carbon black," *EMAP 2007 - International Symposium on Electronic Materials and Packaging*, pp. 2–5, 2007.
- [132] P.C. Ma, M.Y. Liu, H. Zhang, S.Q. Wang, R. Wang, K. Wang, Y.K. Wong, B.Z. Tang, S.H. Hong, K.W. Paik, and J.K. Kim, "Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1090–1096, 2009.
- [133] Y. He, J. Gao, X. Gong, and J. Xu, "The role of carbon nanotubes in promoting the properties of carbon black-filled natural rubber/butadiene rubber composites," *Results in Physics*, vol. 7, pp. 4352–4358, 2017.
- [134] H. Ismail, A. F. Ramly, and N. Othman, "The effect of carbon black/multiwall carbon nanotube hybrid fillers on the properties of natural rubber nanocomposites," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 50, no.

- 7, pp. 660–666, 2011.
- [135] Y. Nakaramontri, S. Pichaiyut, S. Wisunthorn, and C. Nakason, “Hybrid carbon nanotubes and conductive carbon black in natural rubber composites to enhance electrical conductivity by reducing gaps separating carbon nanotube encapsulates,” *European Polymer Journal*, vol. 90, pp. 467–484, 2017.
 - [136] H. Oxfall, G. Ariu, T. Gkourmpis, R. W. Rychwalski, and M. Rigdahl, “Effect of carbon black on electrical and rheological properties of graphite nanoplatelets/poly(ethylene-butyl acrylate) composites,” *Express Polymer Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 66–76, 2015.
 - [137] M. D. Via, F. A. Morrison, J. A. King, E. A. Beach, K. R. Wiese, and G. R. Bogucki, “Effects of multiple carbon fillers on the rheology of polycarbonate-based composites,” *Polymer Composites*, vol. 33, no. 2, pp. 306–316, 2012.
 - [138] Z. Fan, C. Zheng, T. Wei, Y. Zhang, and G. Luo, “Effect of carbon black on electrical property of graphite nanoplatelets/epoxy resin composites,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 49, no. 10, pp. 2041–2045, 2009.
 - [139] T. Wei, L. Song, C. Zheng, K. Wang, J. Yan, B. Shao, and Z.J. Fan, “The synergy of a three filler combination in the conductivity of epoxy composites,” *Materials Letters*, vol. 64, no. 21, pp. 2376–2379, 2010.
 - [140] S. Zhang, S. Yin, C. Rong, P. Huo, Z. Jiang, and G. Wang, “Synergistic effects of functionalized graphene and functionalized multi-walled carbon nanotubes on the electrical and mechanical properties of poly(ether sulfone) composites,” *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 10, pp. 3125–3134, 2013.
 - [141] Y. Perets, L. Aleksandrovykh, M. Melnychenko, O. Lazarenko, L. Vovchenko, and L. Matzui, “The Electrical Properties of Hybrid Composites Based on Multiwall Carbon Nanotubes with Graphite Nanoplatelets,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, 2017.
 - [142] S. Maiti, N. K. Shrivastava, S. Suin, and B. B. Khatua, “Polystyrene / MWCNT / Graphite Nanoplate Nanocomposites : Efficient Electromagnetic Interference Shielding Material through Graphite Nanoplate – MWCNT – Graphite Nanoplate Networking,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. ii, pp.

4712–4724, 2013.

- [143] S. Kumar, L.L. Sun, S. Caceres, B. Li, W. Wood, A. Perugini, R.G. Maguire and W.H. Zhong, “Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 10, p. 105702, 2010.
- [144] K. Chu, W. Li, C. Jia, and F. Tang, “Thermal conductivity of composites with hybrid carbon nanotubes and graphene nanoplatelets,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. May 2013, p. 211903, 2012.
- [145] K. T. S. Kong, M. Mariatti, A. A. Rashid, and J. J. C. Busfield, “Enhanced conductivity behavior of polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid composites containing exfoliated graphite nanoplatelets and carbon nanotubes,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 58, pp. 457–462, 2014.
- [146] A. Yu, P. Ramesh, X. Sun, E. Bekyarova, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, “Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet - Carbon nanotube filler for epoxy composites,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 24. pp. 4740–4744, 2008.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

2.1. Матеріали.

Електропровідні композити були сформовані на основі термопластичних полімерів. В якості термопластичних матриць були обрані наступні полімери:

- ✓ Ізотактичний поліпропілен (ПП) ЕМС 76384 (Hoechst AG, Німеччина) у вигляді порошку густиною 0.95 г/см^3 , середнім розміром частинок 200-250 мкм, температурою плавлення 165°C та показником текучості розплаву 7,0 г/10хв
- ✓ Надвисокомолекулярний поліетилен (НВМПЕ) Hostalen GUR GHR 8110 (Hoechst AG, Німеччина) у вигляді порошку густиною 0.93 г/см^3 та температурою плавлення 137°C . Порошок НВМПЕ був послідовно просіяний на лабораторних аналітичних ситах та була обрана фракція з діаметром частинок 90-125 мкм.
- ✓ Поліетилен високої густини (ПЕВГ) HDPE M80064 (SABIC, Саудівська Аравія) у вигляді гранул густиною 0.96 г/см^3 , температурою плавлення 145°C та показником текучості розплаву 8,0 г/10хв.
- ✓ Гумова крихта (ТУ У6-25521897.010-2000), вулканізатор, була отримана шляхом подрібнення авіаційних шин. Частинки мали неправильну форму і розмір 100-200 мкм.
- ✓ Зв'язуючий термопласт (ТУ 6-05-1636-81).

В якості провідних наповнювачів були обрані:

- ✓ Термооброблений антрацит (А) – новий тип вуглецевого наповнювача [1] з можливістю його модифікації шляхом ексfolіації та функціоналізації вихідного матеріалу [2]. Антрацит із середніми розмірами зерна 0,8 - 1,2 мм термічно обробляли в інертному газі (N_2) до 2000°C , щоб одержати наповнювач з добре упорядкованою графеноподібною структурою (рис.2.1а,б). Деталі структури та

властивостей термічно обробленого антрациту були представлені раніше [3]. Дійсна густина вихідного матеріалу складала $1,8 \text{ г/см}^3$, розмір частинок становив 4-9 мкм.

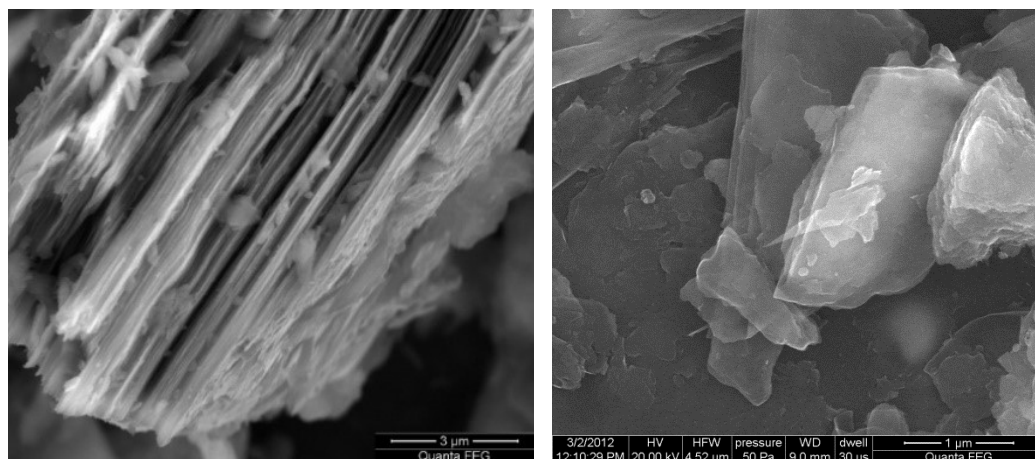


Рис.2.1. СЕМ знімки термообробленого антрациту: а – поперечовий вигляд частинок, б – загальний вигляд матеріалу.

- ✓ Графен (Гр) виробництва Angstrom Materials (США) мав наступні параметри: густина – 1.89 г/см^3 , питома поверхнева площа в інтервалі $400\text{-}800 \text{ м}^2/\text{г}$ та розмір частинок $XY < 10 \text{ мкм}$ і $Z < 3$ карбонових шари. СЕМ знімки графена приведені на Рис.2.2.

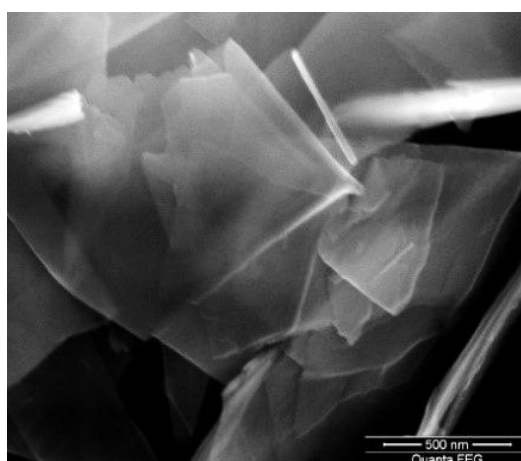


Рис.2.2. Результати електронної мікроскопії графену.

- ✓ Терморозширений графіт (ТРГ) – був отриманий термохімічним методом [4] і представлений на Рис.2.3. Внаслідок декількох ітерацій був отриманий високопористий матеріал з розміром пор 3-7 мкм та товщиною стінок 20-40 нм [5], результати електронної мікроскопії наведені на рисунку 2.3.

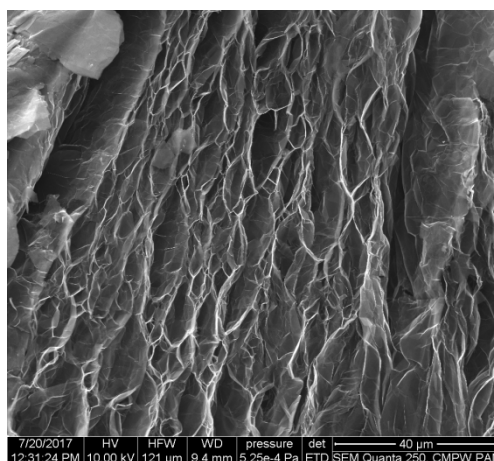


Рис.2.3. Електронна мікроскопія терморозширеного графіту.

- ✓ Графітові нанопласти (ГНП) були отримані шляхом диспергування терморозширеного графіту в ультразвуці, внаслідок чого були отримані нанопласти товщиною 40-130 нм (Рис.2.4).

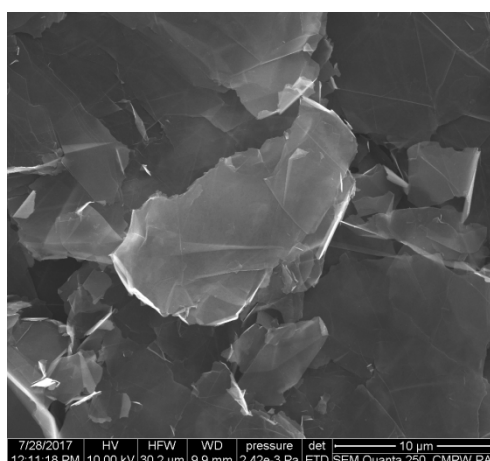


Рис.2.4. Графітові нанопласти.

- ✓ Багатошарові карбонові нанотрубки (КНТ) виробництва Nanosyl S.A. (Бельгія) були отримані з етилену методом хімічного осадження з парової фази (англ. CVD method), зображені на Рис.2.5.

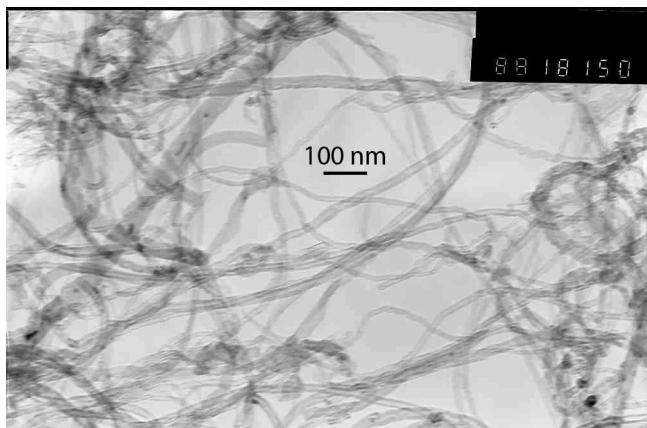


Рис.2.5. Карбонові нанотрубки.

Таблиця 2.1. Характеристики наповнювачів.

	А	Гр	ТРГ	ГНП	КНТ
Форма	пластини	пластини	целюлярна	пластини	трубки
Густина, г/см ³	1,80	1,89	2,20	2,20	2,01
Розміри частинок	4-9 мкм / 1 мкм	XY <10 мкм Z < 3 шарів	комірки 5–10 мкм, стінки 40-80 нм	0.2-30 мкм / 5-65 нм	Діаметр 10-30 нм, довжина 10-30 мкм

2.2. Формування зразків.

Для отримання зразків з сегрегованою структурою, вони формувались методом гарячого компактування (пресування), етапи якого проілюстровані на Рис.2.6. На першому етапі отримували однорідну механічну суміш порошків СВМПЕ і карбонових наповнювачів. Наповнювач розподіляли по поверхні частинок полімеру шляхом ретельного перемішування компонентів в порцеляновій ступці для отримання карбонового шару на поверхні полімерних гранул. На другому етапі суміш поміщалась в сталеву прес-форму закритого типу, розігріту до температури вище температури плавлення полімеру (для НВМПЕ температура складала 160°C), і компактувалась протягом 5 хв при тиску

20 МПа з подальшим вільним охолодженням до кімнатної температури [6-12]. Системи з гібридним типом наповнювача формувались з об'ємним співвідношенням наповнювачів 1/2 для системи наповненої КНТ/ГНП, та 1/3 для Гр/А.

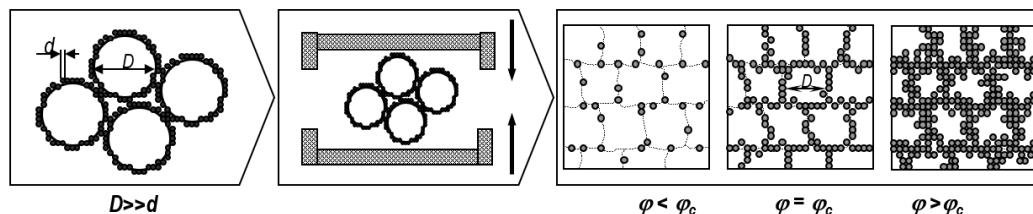


Рис.2.6. Формування сегрегованих полімерних композитів методом гарячого компактування, де d – діаметр частинки наповнювача, D – діаметр полімерної частинки.

Для порівняльного аналізу систем з сегрегованим і статистичним розподілом наповнювача, було сформовано композит ПП+А шляхом гомогенізації наповнювача в розплаві полімеру на одношнековому лабораторному екструдері з $L/D = 20$ з температурою головки 190°C . Система ПЕВГ+ТРГ формувалась на двошнековому екструдері Micro compounder 15 (Xplore, Нідерланди) в атмосфері повітря зі швидкістю обертання шнеків 120 об/хв (Рис.2.7). Екструдат дробився на частинки діаметром ~ 1 мм, з яких пресували зразки в формі дисків діаметром 30мм та товщиною 1-2мм.

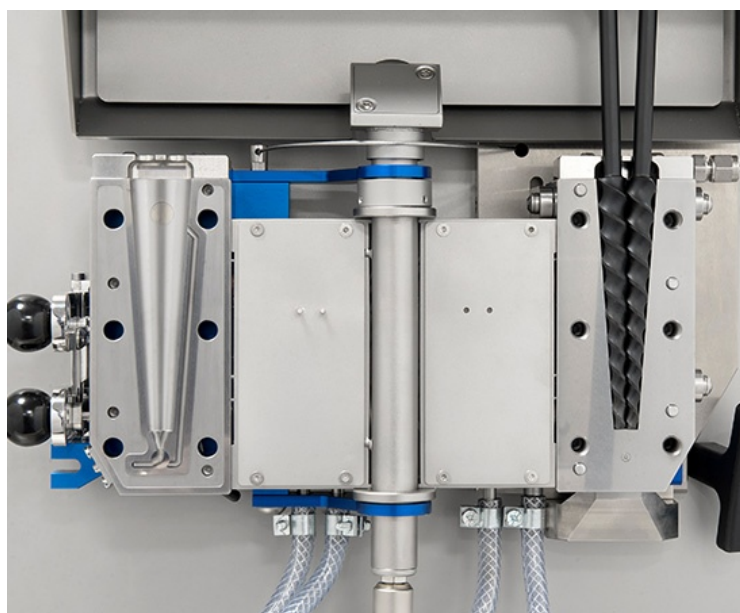


Рис.2.7. Камера двошнекового екструдера Xplore

2.3. Дослідження структури.

2.3.1. Оптична мікроскопія.

Оптична мікроскопія досліджуваних зразків проводилась на оптичному мікроскопі Zeiss Primo Star (Carl Zeiss, Німеччина) в режимі просвічування. Зразки, товщиною 20 мкм, були підготовлені на мікротомі.

Отримані зображення аналізувались в програмі ImageJ та оброблялись в Adobe Photoshop.

2.3.2. Скануюча електронна мікроскопія.

Для дослідження морфології зразків використовувався метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Для проведення вимірювань зразки розламували, заморозивши їх попередньо у рідкому азоті. Досліджувану поверхню зразків на зламі покривали тонкою плівкою золота, завтовшки близько 10 нм. Спостереження проводили на скануючому електронному мікроскопі The Quanta FEG 250.

2.4. Електричні вимірювання.

2.4.1. Електропровідність на постійному струмі.

Вимірювання електричного опору на постійному струмі проводились за допомогою тераомутру Е6-13А Radiotechnika (Латвія) двохелектродним методом при напрузі 100В для низькопровідних зразків та 10В для високопровідних. Для експерименту використовувались зразки у вигляді дисків. Значення електропровідності σ (См/см) обраховувались за наступною формулою:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S} \quad (2.1)$$

де R (Ом) – опір зразку, отриманий з тераометру, h (см) – товщина зразку, S (см²) – площа меншого електроду.

Електропровідність зразків з високою провідністю ($>10^{-1}$ См/см) вимірювалась 4-зондовим методом за допомогою оригінального зонда та

цифрового мультиметра DM3058 (Rigol, США). Отримані значення електричного опору обраховувались за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{w \cdot h} \quad (2.2)$$

де l (см) – відстань між двома внутрішніми контактами зонда, R (Ом) – електричний опір, w (см) – ширина зонда, h (см) – товщини зразка.

2.4.2. Широкопasmова діелектрична спектроскопія.

Методом діелектричної спектроскопії досліджувалась діелектрична проникність зразків на спектроскопі ModuLab XM MTS (Solartron Analytical, США) при постійній частоті 1 кГц при кімнатній температурі з прикладеною напругою $V_{rms} = 5\text{В}$. Зразки товщиною 1мм розміщувались між латунними електродами діаметром 20мм.

2.5. Вимірювання теплопровідності.

2.5.1. Метод джерела перехідних площин.

Вимірювання теплопровідності проводилось методом джерела перехідних площин [13], використовуючи прилад TPS 2200S (HotDisk AB, Швеція) з сенсором, розташованим між двома однаковими зразками [14, 15]. Для вимірювань використовувались зразки у формі дисків товщиною 1,5-2 мм.

2.5.2. Стаціонарний метод.

Стаціонарним методом зразки вимірювались на приладі ИТ-4 (Україна). В основу принципу роботи приладу покладено метод визначення теплопровідності зразка в стаціонарному тепловому режимі шляхом визначення теплового потоку, що проходить крізь зразок.

Значення теплопровідності визначалось за формулою:

$$\lambda = h \cdot k \cdot k_T \cdot \frac{e}{\Delta e} \quad (2.3)$$

де h (м) – товщина зразка, e (В) – термоерс перетворювача теплового потоку, Δe (В) – диференційна термоерс перетворювача температури, k (Вт/(м²·мВ)) і k_T (мВ/К) – коефіцієнти, які дорівнюють 35,0 та 0,041 відповідно.

2.6. Вимірювання густини зразків.

Густина визначалась гідростатичним методом [16] використовуючи обладнання Mettler Toledo's Density Kits. Значення густини обчислювались за формулою:

$$\rho = \frac{m_c}{m_c - m_b} \cdot \rho_t \quad (2.4)$$

де ρ (г/см³) – густина зразка, m_c (г) – маса сухого зразка, m_b (г) – маса зразка в воді, ρ_t (г/см³) – густина води за заданої температури експерименту.

2.7. Диференційно-скануюча калориметрія.

Температури плавлення і кристалізації, а також ступінь кристалічності були визначені методом диференційно-скануючої калориметрії (ДСК) на установці Q2000 (TA Instruments, США) зі швидкістю нагріву 20°C/хв. Ступінь кристалічності полімеру і композитів на його основі була розрахована за формулою:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \cdot W} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

де ΔH_0 (Дж/г) – ентальпія плавлення чистого кристала полімеру (для поліетилену $\Delta H_0 = 289$ Дж/г [17]), ΔH_m (Дж/г) – ентальпія плавлення зразків, розрахована з кривих ДСК, W – масова частка полімеру в композиті

2.8. Механічні властивості.

2.8.1. Термомеханічний аналіз.

Медом термомеханічного аналізу (ТМА) визначалася деформація композиту при постійному тиску 0,005 МПа в діапазоні температур 20-200°C зі

швидкістю нагріву $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Експеримент проводився на установці TMA Q400 (TA Instruments, США).

2.8.2. Динамічний механічний аналіз.

Динамічний механічний аналіз (ДМА) проводився на реометрі AR2000 (TA Instruments, США) в торсіонному режимі вздовж головної осі в температурному діапазоні $25\text{--}170^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю нагріву $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Частота вимірювань складала 1 Гц, а деформація кручення не перевищувала 0,5%.

2.9. Вимірювання поглинання електромагнітного випромінювання.

Вимірювання мікрохвильових електродинамічних характеристик полімерних композитів проводились з використанням автоматичних установок на основі аналізатора мережі P2-65 (коефіцієнт панорамної стоячої хвилі (КСВ) і вимірювача ослаблення хвилі в діапазоні частот 25,8-37,5 ГГц. Принцип вимірювання заснований на окремому виявленні падаючої і відбитої хвиль. Для дослідження зразки полімерних композитів були виготовлені у вигляді прямокутних паралелепіпедів і поміщені в поперечний переріз хвилеводу.

2.10. Дослідження п'єзорезистивного ефекту на ТМА в циклічному режимі.

Зразки компактувалися в сталевій формі у вигляді диску діаметром 15 мм і товщиною 3 мм. Для електромеханічних вимірювань від диску відрізали паралелепіпед необхідних розмірів. Вимірювання проводили за допомогою приладу термомеханічного аналізу TMA Q400E (TA Instruments, USA). Для проведення експерименту установку було переобладнано для вимірювання провідності. До кварцового столика прикріплювали нижній нерухомий плоский електрод, а до п'яти індентора верхній електрод, який рухався разом з індентором. Зразок композиту вміщували між електродами (Рис.2.8), так що верхній електрод передавав зусилля індентора на зразок і одночасно слугував для вимірювання струму через зразок.



Рис.2.8. Фотографія зразку для дослідження п'єзорезистивного ефекту.

Відводи від електродів підключали до мультиметра, синхронізованого, за допомогою спеціального програмного забезпечення (ПЗ), з комп'ютером (ПК) для запису даних в файл. Схему підключення наведено на рисунку 2.9.

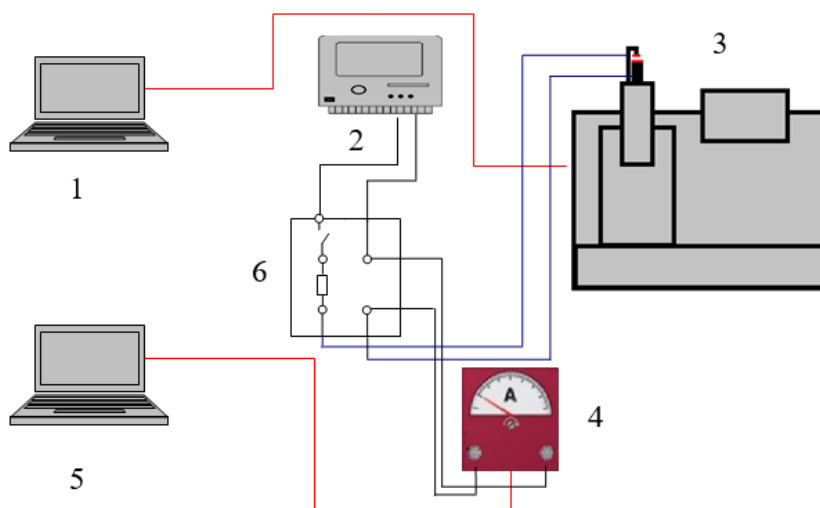


Рис. 2.9. Схема реєстрації вимірювань механічних і електричних показників досліджуваного матеріалу. 1 – ПК синхронізований з ТМАQ400Е, 2 – джерело постійного струму, 3 – прилад ТМА Q400Е, 4 – цифровий мультиметр UNI-T71В, 5 – ПК, синхро-нізований з цифровим мультиметром, 6 – комутаційна плата.

Список використаних джерел до другого розділу

- [1] S. Pusz, U. Szeluga, B. Nagel, S. Czajkowska, H. Galina, and J. Strzezik, “The influence of structural order of anthracite fillers on the curing behavior, morphology, and dynamic mechanical thermal properties of epoxy composites,” *Polymer Composites*, vol. 36, pp. 336-347, 2015.
- [2] B. Kumanek, U. Szeluga, S. Pusz, A.F. Borowski, P.S. Wrobel, A. Bachmatiuk, J. Kubacki, M. Musioł, O. Maruzhenko, and B. Trzebicka, “Multi-layered graphenic structures as the effect of chemical modification of thermally treated anthracite,” *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 26, pp. 405-416, 2018.
- [3] B. Kumanek, U. Szeluga, S. Pusz, J. Kubacki, B. Trzebicka, A. Borowski, and O. Maruzhenko, “Functionalization of carbon materials with different degree of structural order,” In Proc. Silesian meetings on polymers materials “POLYMAT 2016”, 2016, pp. 108.
- [4] E.I. Kharkov, V.I. Lysov, L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, M.F. Tsurul, N.O. Morozovskaya, Patent N33777A, 15 Feb, 2001.
- [5] L. Vovchenko, M. Zakharenko, M. Babich, and A. Brusilovetz, “Thermoexfoliated graphite as support for production of metal–graphite nanocomposites,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, pp. 171-175, 2004.
- [6] B. Kumanek, Y. Mamunya, V. Levchenko, O. Maruzhenko, S. Pusz, and U. Szeluga, “Electrical and Thermal Properties of Polymer Composites Including Anthracite as Carbon Filler,” In Proc. The 24th Annual World Forum on Advanced Materials “POLYCHAR 24”, 2016, pp. 105-106.
- [7] O.V. Maruzhenko, Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Electrical properties of segregated systems based on UHMWPE and thermally treated anthracite,” In Proc. Jubilee 10-th International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-10)”, 2016, pp. 127.

- [8] O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, "Electrical, thermal and mechanical properties of segregated nanocomposites filled with carbon nanofillers," In Proc. IX International Conference of young scientists «Welding and Related Technologies», 2017, pp. 14.
- [9] О. Маруженко, Є. Мамуня, Ж. Буато, and С. Прювост, "Електрофізичні і теплові властивості композитів з впорядкованими карбоновими наповнювачами," In Proc. Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми фізико-математичної освіти і науки», 2017, pp. 48-49.
- [10] O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, and S. Pruvost, "Influence of structural arrangement of carbon nanofillers on electrical and thermal characteristics of polymer nanocomposites," In Proc. 20th International Conference on Composite Structures, 2017, ID-493.
- [11] G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, "Thermal and electrical conductivity of polymer composites with segregated distribution of carbon nanofillers," In Proc. 14th International conference on Advanced Nanomaterials, 2018, 521-APM.
- [12] O.V. Maruzhenko, and Ye.P. Mamunya, "Forming of ordered conducting structures in the polymer matrix of a nanocomposite," In Proc. Clusters and nanostructured materials (CNM-5'2018), 2018, pp. 171-173.
- [13] Y. He., "Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations," *Thermochimica Acta*, vol. 436, no. 1-2, pp. 122-129, 2005.
- [14] S. Gustafsson, "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials," *Review of Scientific Instruments*, vol. 62, no. 3, pp. 797, 1991.
- [15] V. Bohac, M. Gustavsson, L. Kubicar, and S. Gustafsson, "Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyser," *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 6, pp. 2452, 2000.

- [16] “Determination of particle density and water absorption – Hydrostatic balance method,” ISO 6783:1982, Jun., 1982.
- [17] A. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. New York, NY: Marcel Dekker, Inc, 2000.

РОЗДІЛ 3.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ СЕГРЕГОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ, НАПОВНЕНИХ РІЗНИМИ ТИПАМИ КАРБОНОВИХ НАПОВНЮВАЧІВ.

3.1. Вплив карбонових мікро- і нанонаповнювачів на електричні та термічні властивості сегрегованих полімерних композитів.

3.1.1. Відмінність в морфології композитів з сегрегованим та статистичним розподілом наповнювача.

Результати електронної та оптичної мікроскопії систем з сегрегованим та статистичним розподілом наповнювача наведено на Рис.3.1.

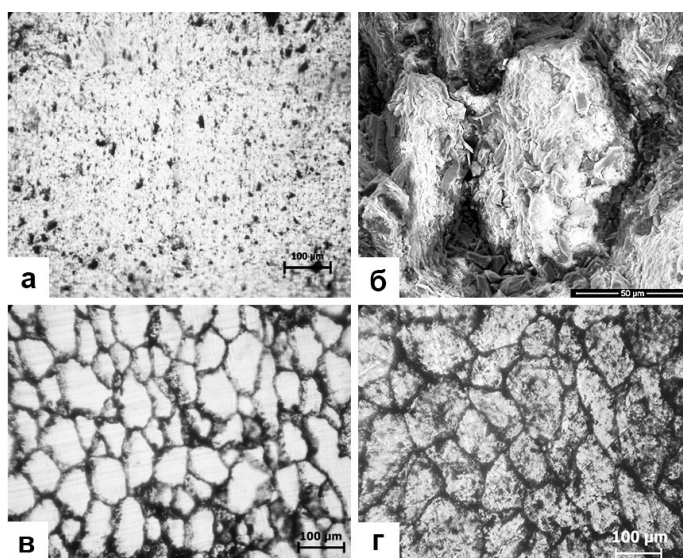


Рис.3.1. Мікрофотознімки композитів зі статистичним розподілом наповнювача (а) та сегрегованим (б, в, г).

На Рис.3.1а приведена мікроскопія системи на основі поліпропілену наповненого мікронаповнювачем антрацитом (ПП+А) зі статистичним розподілом наповнювача (концентрація 2 об.%). На малюнку видно гомогенний розподіл наповнювача з відсутністю провідних кластерів, необхідних для переходу композиту «ізолятор-провідник».

У сегрегованій системі – надвисокомолекулярний поліетилен наповнений антрацитом – частинки наповнювача локалізуються на межах між полімерними зернами, на Рис.3.1б видно окремі частинки антрациту, розташовані між гранулами полімеру. При малому вмісті наповнювача, частинки наповнювача, локалізовані в міжгранульному просторі, не створюючи електропровідні кластери. Зі збільшенням концентрації наповнювача стінки каркаса стають товщі, утворюючи в композиті безперервну провідну фазу. Рис.3.1в та Рис.3.1г демонструють еволюцію розвитку провідного каркасу на межах між гранулами полімеру, яка проявляється в потовщенні стінок каркаса, що відповідає концентраціям 1 і 3 об.% відповідно.

3.1.2. Вплив розводілу наповнювача і гібридизації на електричні властивості.

3.1.2.1. Перколяційна поведінка електропровідності нано/мікронаповнювачів та їх гібриду.

Результати електропровідності на постійному струмі σ_{DC} як функція від концентрації наповнювача φ наведені на Рис.3.2. Електропровідність всіх досліджених систем підкоряється перколяційній поведінці зі стрибкоподібним збільшенням в точці перколяції φ_c .

Поведінка електропровідності систем вище порога перколяції описується відомим перколяційним рівнянням [1, 2]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t \quad (3.1)$$

де φ – об'ємна частка наповнювача, φ_c – поріг перколяції системи, σ_0 – регульований параметр, який визначається електропровідністю наповнювача, а t – критичний показник. Перетворення рівняння (3.1) у логарифмічну форму дає змогу визначити останні два параметри моделі шляхом фітінгу рівняння (3.2) до експериментальних результатів електропровідності систем:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + t \cdot \log(\varphi - \varphi_c) \quad (3.2)$$

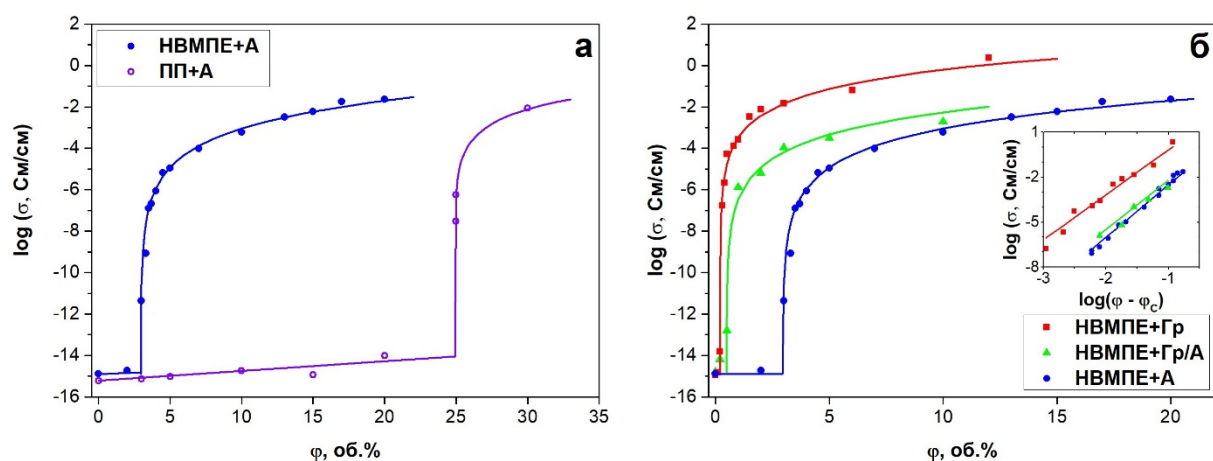


Рис.3.2. а – Концентраційна залежність електропровідності для систем з сегрегованою структурою НВМПЕ+А та з випадковим розподілом наповнювача ПП+А; б – Порівняння концентраційних залежностей електропровідності для сегрегованих систем, наповнених мононаповнювачами (мікронаповнювач А і нанонаповнювач Гр) і гібридним наповнювачем (Гр / А).

У логарифмічних координатах $\log \sigma \sim \log (\varphi - \varphi_c)$ перколяційні криві стають лінійними і дозволяють визначити параметри t і σ_0 рівняння (3.1). Приклад фітінгу, показаний на вставці до Рис.3.2б. Перколяційні параметри всіх досліджуваних систем наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Перколяційні параметри рівнянь (3.1) та (3.5).

Композит	Тип розподілу наповнювача	$\varphi_c < \varphi$		$\varphi_c > \varphi$	
		φ_c , об.%	t	φ_c , об.%	$-s$
ПП+А	статистичний	24.8	2.4	25.5	0.73
НВМПЕ+А	сегрегований	2.95	3.5	3.8	0.88
НВМПЕ+Гр	сегрегований	0.21	3.0	0.3	0.85
НВМПЕ+Гр/А	сегрегований	0.49	3.3	0.5	0.85

На Рис.3.2а показано значну відмінність в поведінці провідності систем зі статистичним розподілом частинок (ПП+А) і сегрегованою структурою (НВМПЕ+А). Дані таблиці 3.1 наводять значення порогу перколяції, яке на порядок вище для системи з випадковим розподілом наповнювача у порівнянні з сегрегованим композитом. Цей ефект виникає внаслідок упорядкування

структури композиту, в якому наповнювач розташовується на межах між полімерними гранулами (див. Рис.3.1). Така морфологія призводить до утворення провідного каркасу, в якому локальна концентрація наповнювача φ_{loc} набагато перевищує середню концентрацію φ , пов'язану з усім об'ємом зразка, $\varphi_{loc} > \varphi$ [3-6].

Критичний показник t для сегрегованих систем перевищує теоретичне значення $t \approx 2$ [7-10]. Високе значення можна пояснити еволюцією морфології провідних фаз, формою частинок наповнювача, його нестатистичним розподілом і появою агрегатів. Також на значення t можуть впливати взаємодія частинок наповнювача з полімером та контактний опір між ними [11, 12].

На Рис.3.2б наведено порівняльні результати електропровідності сегрегованих систем на основі надвисокомолекулярного поліетилену, наповненого мікронаповнювачем антрацитом (А), нанонаповнювачем графеном (Гр) і гібридним наповнювачем Гр/А з об'ємним співвідношенням $\text{Гр/А} = 1/3$. Найнижчий поріг перколяції складав 0,21 об.% для системи з нанонаповнювачем Гр, а в системі з мікронаповнювачем А він досягав 2,95 об.%.

У композитах з гібридним наповнювачем поріг перколяції становив 0,49 об.%, в той час як розрахункове значення, отримане за правилом суміші (для розрахунку $\varphi_c(\text{Gr}) = 0,21$ об.% та $\varphi_c(\text{A}) = 2,95$ об.% з об'ємним співвідношенням 1/3) становить 2,3 об.%. Таке сильне зниження експериментального значення порогу перколяції порівняно з розрахунковим є наслідком синергетичного ефекту комбінації нано- і мікронаповнювача.

Такий синергізм можна пояснити «бріджинг» ефектом, при якому частинки нанонаповнювача розподіляються в проміжках між мікрочастинками, що призводить до формування локальних контактів і розвитку перколяційного кластеру, забезпечуючи при цьому перенесення заряду при меншій концентрації наповнювача. Подібні синергетичні ефекти також були отримані в попередніх дослідженнях шляхом змішування нанонаповнювачів вуглецю, таких як графен, нанотрубки і наночастинки сажі [13-15].

Автори [16] пропонують оцінити товщину шару наповнювача e на міжгранульній межі сегрегованої системи при концентрації наповнювача, що відповідає порогу перколяції, $\phi = \phi_c$,

$$e = R - \left[R^3 \left(1 - \frac{\phi_c}{\phi_{cr}} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.3)$$

де R – радіус полімерної частки, ϕ_c – величина порога перколяції в сегрегованій системі, ϕ_{cr} – величина порога перколяції для статистичного розподілу наповнювача в полімерній матриці (символи рівняння (3.3) взяті з [16] замінюються на ті, що використовуються в даній роботі).

Раніше були запропоновані моделі сегрегованої структури наповнювача [3, 4], де товщина стінок каркаса, що створюється наповнювачем, визначалася як nd , де n – кількість моношарів наповнювача в стіні каркаса, d – розмір частинок наповнювача. Очевидно, $e = nd$. Геометрична модель сегрегованої системи [3] (а також комп'ютерне моделювання [4]) припускає, що перколяція відбувається при товщині стінки щонайменше одного шару. Це означає, що полімерні частинки покриваються шаром частинок наповнювача лише частково і при компактуванні вони об'єднуються в одношарову стінку каркаса. Цей випадок описаний в [17]. З рівнянь, наведених у [3, 4], товщину стінки сегрегованого каркаса можна оцінити наступним рівнянням:

$$e = nd = D \left[1 - \left(1 - \frac{\phi_c}{\phi_{cr}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (3.4)$$

де $D = 2R$ – діаметр частинки полімеру (тобто період каркасу в моделях [3, 4]).

Для сегрегованих систем НВМПЕ+А, що містять антрацит, значення D і d дорівнюють 100 мкм і 5 мкм відповідно. Значення ϕ_c для композиту НВМПЕ+А і ϕ_{rc} для ПП+А взяті з таблиці 3.1. Розрахунок товщини шару e для сегрегованого композиту за допомогою рівнянь (3.3) і (3.4) дає значення 2,07 мкм і 4,14 мкм відповідно. Значення $e = 4,14$ мкм демонструє товщину стінки каркаса, близьку до одного шару наповнювача ($n \approx 1$), тоді як рівняння (3.3) дає вдвічі меншу товщину стінки (тобто половину шару), що являється недостатнім. Геометричні

деталі структури НВМПЕ+А на зображенні скануючої електронної мікроскопії (рис.3.1б) узгоджуються з розрахунком за формулою (3.4).

3.1.2.2. Перколяція діелектричної проникності в композитах з сегрегованим та статистичним розподілом наповнювача.

Залежність діелектричної проникності композитів від об'єму наповнювача в області $\varphi < \varphi_c$ наведена на Рис.3.3. Різниця між композитами з випадковим (ПП+А) і сегрегованим (НВМПЕ+А) розподілом наповнювача може бути пояснена утворенням електропровідного кластера при менших концентраціях для випадку сегрегованої структури.

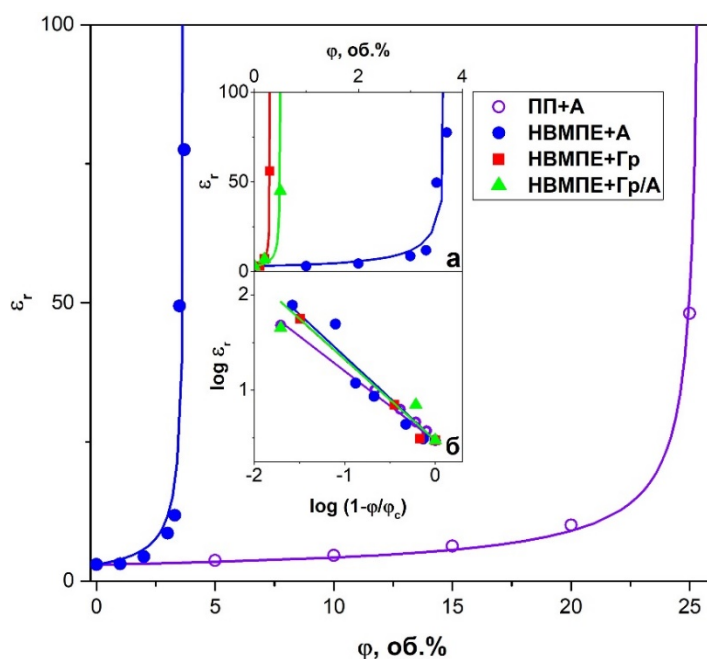


Рис.3.3. Діелектрична проникність систем з сегрегованою структурою (НВМПЕ+А) та статистичним розподілом наповнювача (ПП+А) як функція від вмісту наповнювача. Вставки показують діелектричну проникність сегрегованих систем (верхній) і фітінгові криві перколяційної моделі в подвійних логарифмічних координатах (нижній). Точки являються експериментальними даними, лінії – розраховані відповідно до рівняння (3.5).

Оскільки поведінка діелектричної проникності має перколяційний характер, експериментальні точки можуть бути описані перколяційною моделлю [2, 18]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_m \left(\frac{\varphi_c - \varphi}{\varphi_c} \right)^{-s} \quad (3.5)$$

де ε_r і ε_m – діелектрична проникність композиту і матриці відповідно, φ – об'ємна частина наповнювача, φ_c – поріг перколяції системи, s – діелектричний критичний показник. Параметри ε_m і s регульовані і можуть бути отримані з фітінгу рівняння (3.6) до експериментальних даних у логарифмічних шкалах.

$$\log \varepsilon_r = \log \varepsilon_m - s \log \left(\frac{\varphi_c - \varphi}{\varphi_c} \right) \quad (3.6)$$

Графіки фітінгу в логарифмічних координатах показані на Рис.3.3б, а параметри наведені в таблиці 3.1.

Перколяційні криві добре узгоджуються з експериментальними точками і проілюстровані на Рис.3.3 і 3.3а (кольори ліній відповідають кольорам символів). Дані, наведені в таблиці 3.1, показують, що пороги діелектричної перколяції відповідають значенням φ_c для порогів електричної перколяції. Теоретичне значення діелектричного критичного показника s для системи зі статистичним розподілом наповнювачів дорівнює 0,7-0,75 [18, 19]. Як показано в таблиці 3.1, експериментально отримане значення s добре узгоджуються з теоретичними значеннями для композиту зі статистичним розподілом наповнювача ПП+А. Для сегрегованих систем значення критичного показника s дещо вищі і знаходяться в діапазоні 0,85-0,88. Такий же ефект спостерігали для критичного індексу t в області вище порога перколяції, значення t для сегрегованих композитів перевищують значення для системи ПП+А зі статистичним розподілом наповнювача. Таким чином, нестатистичний розподіл наповнювача відхиляє критичні показники від універсальних значень.

3.1.3. Термічні властивості композитів зі статистичним та сегрегованим розподілом наповнювача.

3.1.3.1. Вплив розподілу наповнювача на теплопровідність.

Результати вимірювань теплопровідності композитів у напівлогарифмічних координатах показані на Рис.3.4. Як видно з малюнка, всі концентраційні залежності добре описуються рівнянням Ліхтенекера, яке має вигляд:

$$\log \lambda = (1 - \varphi) \log \lambda_p + \varphi \log \lambda_f \quad (3.7)$$

де λ_p – теплопровідність полімерної матриці, λ_f – теплопровідність дисперсної фази, наповнювача.

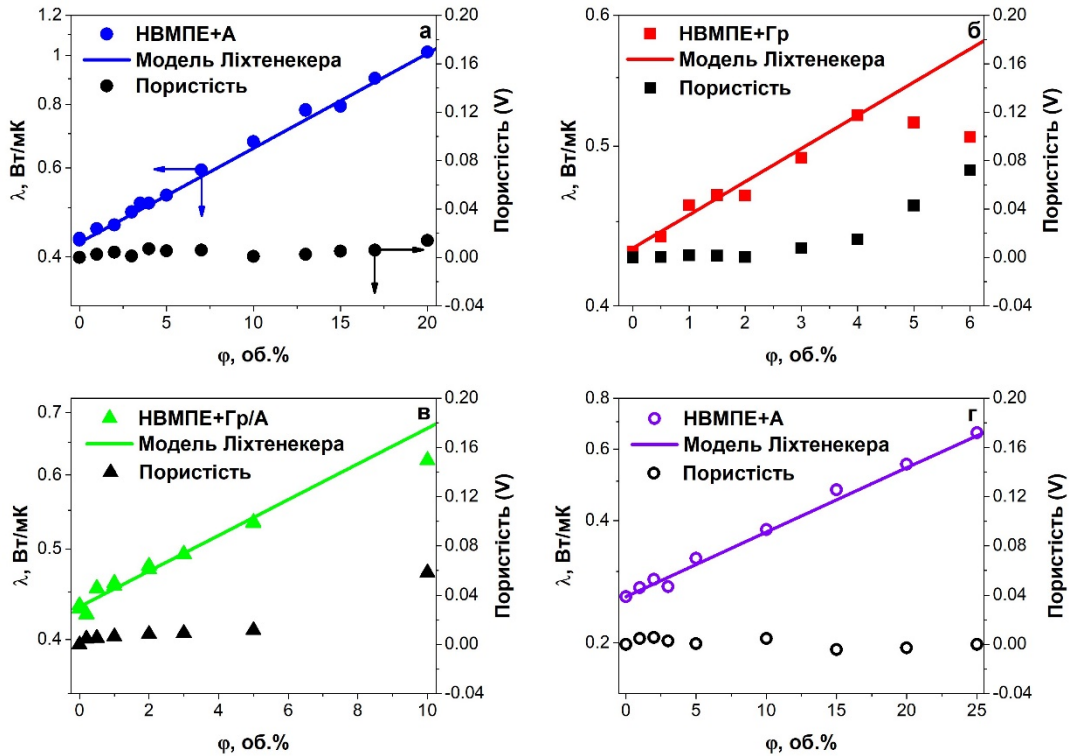


Рис.3.4. Теплопровідність композитів з сегрегованим (а-в) та статистичним розподілом наповнювача (г), точки – експериментальні значення, суцільні лінії – розрахункові відповідно до рівняння (3.7). На графіках також наведено пористість композитів, розрахована за формулою (3.8).

У багатьох роботах [3, 20-24] було показано, що модель Ліхтенекера і модифікована модель Ліхтенекера (модель Агарі-Уно) найкращим чином описують теплопровідність систем полімер-дисперсний наповнювач. Однак для інших систем різні моделі можуть дати кращі результати [25]. У нашому випадку модель Ліхтенекера дає найбільш точну відповідність між експериментальними і розрахунковими значеннями.

Для композитів з мікронаповнювачем, НВМПЕ+А та ПП+А, модель Ліхтенекера узгоджується з експериментальними значеннями у всьому діапазоні концентрацій, тоді як у композитах наповнених графеном і гібридним

наповнювачем при концентраціях наповнювачів, що перевищують 4 об.% та 10 об.% відповідно, експериментальні значення теплопровідності зменшуються в порівнянні з теоретичними значеннями. Причиною такого ефекту може бути утворення незмочених частинок-агрегатів нанонаповнювача при високому вмісті наповнювача в композиті. Це підтверджується кореляцією між зниженням теплопровідності та зниженням густини композитів, оскільки поява незмочених (пористих) агрегатів у системі призводить до зменшення густини композиту. Для оцінки незмоченої, або пористої, частини композитів використовувалось рівняння (3.8):

$$V = \frac{\rho_{theor} - \rho_{exp}}{\rho_{theor}} \quad (3.8)$$

де ρ_{theor} – теоретичні значення густини композитів, розраховані за правилом суміші ($\rho_{theor} = \varphi \cdot \rho_f + (1 - \varphi) \cdot \rho_p$) і ρ_{exp} – експериментальні значення, отримані гідростатичним методом. Результати розрахунків представлені на Рис.3.4.

Мікронаповнювач не утворював незмочених агрегатів навіть при високому об'ємному вмісті в композиті. Відповідність між змінами теплопровідності і густиною композитів також досліджувалась для металовмісних систем [3].

Спостерігалась кореляція експериментальних і теоретичних значень теплопровідності, розрахованих за формулою. (3.7), параметри, що використовувались для моделювання, наведені в таблиці 3.2. Слід зазначити, що значення λ_2 у формулах (1.6) - (1.15) відповідають об'ємній теплопровідності високопровідної фази. У нашому випадку λ_f – теплопровідність дисперсного наповнювача, що має значно менші значення теплопровідності, ніж його об'ємна теплопровідність. Наприклад, теплопровідність графіту, наведена у літературі [26], становить близько $\lambda_2 = 100-400$ Вт/м·К. Аналогічні результати отримані для сегрегованої системи ПВХ+УНТ [20]. Це пов'язано з тим, що теплопровідність дисперсної фази λ_f залежить від міжфазного термічного опору (також відомого як опір Капіци), що включає в себе термічний опір контакту частинка-частинка і міжфазний термічний опір між часткою і полімерною матрицею. Обидва

компоненти обмежують перенесення теплового потоку через фазу дисперсного наповнювача.

Таблиця 3.2. Термічні параметри композитів

Композит	Тип розподілу наповнювача	λ_p , Вт/м·К	λ_f , Вт/м·К	$T_{пл}$, °С	$T_{кр}$, °С	$\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$, °С
ПП+А	статистичний	0.26	7.2	-	-	-
НВМПЕ+А	сегрегований	0.43	31.6	137	106	31
НВМПЕ+Гр	сегрегований	0.43	44.7	137	104	33
НВМПЕ+Гр/А	сегрегований	0.43	35.5	137	107	30

* Для чистого НВМПЕ $T_{пл}=137^{\circ}\text{C}$, $T_{кр}=112^{\circ}\text{C}$, $\Delta T=25^{\circ}\text{C}$

Отримане значення λ_f для сегрегованих систем набагато більше, ніж для композиту ПП+А зі статистичним розподілом наповнювача, а саме 31,6 Вт/м·К проти 7,2 Вт/м·К, тобто λ_f для сегрегованої системи в 4,4 рази вище. Більш висока теплопровідність провідної фази в сегрегованій структурі вказує на кращий тепловий транспорт через фазу наповнювача. Цей результат очевидно пов'язаний з високою локальною концентрацією наповнювача в міжгранульному шарі порівняно з низькою середньою концентрацією по всій полімерній матриці у випадку статистичного розподілу наповнювача.

Гібридний наповнювач Гр/А демонстрував синергічний ефект щодо порогу перколяції електропровідності, який набагато нижче в гібридному композиті НВМПЕ+Гр/А, ніж розраховано за правилом суміші (див. Розділ 3.1.2.1). Розрахунок λ_f для систем з гібридним наповнювачем за правилом суміші для композитів НВМПЕ+Гр і НВМПЕ+А, взятих у співвідношенні 1/3, дає величину 34,9 Вт/м·К, що є близьким до експериментального значення $\lambda_f = 35,5$ Вт/м·К для композиту з гібридним наповнювачем НВМПЕ+Гр/А. Отже, у випадку теплопровідності, на відміну від електропровідності, синергічний ефект не спостерігається. Ці відмінності, можуть пояснюватись тим, що електропровідність забезпечується виключно наповнювачем, тоді як при транспортуванні теплового потоку беруть участь обидві фази, як полімерна так і

фаза наповнювача, у цьому випадку вплив змін структури дисперсної фази не є визначальним.

Було встановлено [27], що експериментальні значення теплопровідності композитів наповнених карбоновими нанотрубками значно нижчі, ніж розрахункові, для випадку коли λ_2 була взята власна провідність нанотрубок, оскільки тепловий потік обмежений низькою міжфазною теплопровідністю. Було показано, що ефективний термічний опір між двома нанотрубками завжди рівний або більше еквівалентного термічного опору шару полімеру товщиною 40 нм. Ці та подібні дослідження дозволили зробити висновок, що теплопровідність композиту контролюється головним чином міжфазною теплопровідністю, викликаною розсіюванням фононів на міжфазних границях [28].

Також можна пояснити відсутність порога перколяції на концентраційних залежностях теплопровідності. Розрахунок теплового опору контактних плям $R_{кон}$ між металевими частинками і полімерним прошарком між частинками наповнювача розроблено, зокрема, в роботі [29]. Було показано, що опір плями контакту $R_{кон}$ на два порядки перевищує опір полімерного шару $R_{пол}$, що заповнює простір між контактуючими частинками. Звідси випливає, що утворення провідних кластерів за рахунок контактування частинок наповнювача, при перколяційному переході електропровідності, не буде сприяти стрибкоподібному збільшенню теплопровідності композиту. Було відзначено, що велике значення міжфазного термічного опору погіршує тепловий потік через провідну мережу карбонових нанотрубок зі збільшенням вмісту наповнювача в композиті, що призводить до відсутності перколяційної поведінки [30].

3.1.3.2. Вплив нано/мікро гібридного наповнювача на температуру плавлення та кристалізації.

Теплові властивості сегрегованих композитів з різною концентрацією мікро- і нано наповнювачів досліджувались методом ДСК. На Рис.3.5 представлені результати визначення температури плавлення $T_{пл}$ (по другому циклу нагріву) і температури кристалізації $T_{кр}$ (по першому циклу охолодження).

Як видно з графіків, температура плавлення не залежить від вмісту наповнювача (варіюється в діапазоні $\pm 2^\circ\text{C}$). Це здається логічним, оскільки наповнювач розташований тільки в міжгранульному шарі, на поверхні полімерних гранул, і основна маса полімеру вільна від наповнювача, отже, його вплив мінімальний. Подібну залежність температури плавлення $T_{пл}$ від вмісту наповнювача також спостерігали в роботі [16] для сегрегованої системи на основі надвисокомолекулярного поліетилену, наповненого карбоновими нанотрубками.

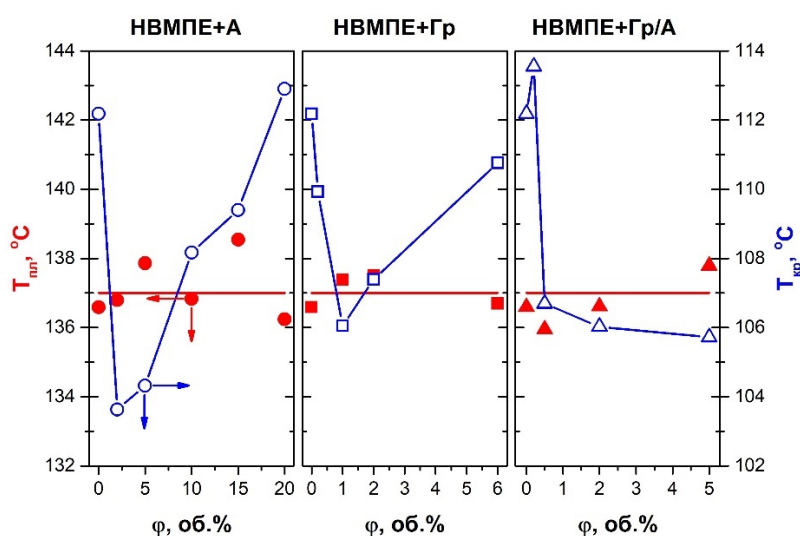


Рис.3.5. Концентраційна залежність температури плавлення $T_{пл}$ (ліва вісь, заповнені символи) і температура кристалізації $T_{кр}$ (права вісь, порожні символи) в сегрегованих системах.

Однак можна спостерігати вплив наповнювача на температуру кристалізації поліетилену, що є незвичним, беручи до уваги вищевикладений вплив сегрегованої структури композитів на температуру плавлення. При мінімальному вмісті наповнювача (1 об.% для Гр, 2 об.% для А і 0,5 об.% для Гр/А), температура кристалізації $T_{кр}$ зменшується (дані наведені в таблиці 3.2). Температура переохолодження $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$ зростає від 25°C для чистого полімеру до $33\text{--}30^\circ\text{C}$ для композитів з мінімальним вмістом наповнювача. Збільшення температури переохолодження ΔT вказує на стримування процесу кристалізації поліетилену в присутності частинок наповнювача. Отже, вплив

частинок наповнювача, розташованих в міжгранульних шарах, на процес формування кристалічної структури в полімерній матриці поширюється на зону чистого полімеру.

Зі збільшенням вмісту наповнювача в системах НВМПЕ+А і НВМПЕ+Гр температура кристалізації починає збільшуватися і досягає значення, типового для ненаповненого полімеру. Звідси випливає, що частинки наповнювача при його високій концентрації можуть служити центрами кристалізації і збільшувати $T_{кр}$. Однак у випадку гібридного наповнювача цей ефект відсутній, величина $T_{кр}$ майже не змінюється, що може пояснюватись тим, що гібридні частинки більш взаємопов'язані і не проникають в об'єм полімерних гранул при збільшенні концентрації наповнювача.

3.1.3.3. Релаксаційні переходи надвисокомолекулярного поліетилену.

Результати динамічного-механічного аналізу ненаповненого зразка НВМПЕ в широкому температурному діапазоні приведені на Рис.3.6., на якому G' – модуль зсуву, G'' – модуль механічних втрат та $\tan(\delta)$ – тангенс кута механічних втрат.

З кривих можна виокремити 3 яскраво виражені релаксаційні переходи, властиві поліетилену [31], плавлення зразку та високотемпературний перехід, пов'язаний з оксидацією зразка. Кожному переходу відповідає температура: γ -релаксація відбувалась за температури -118°C ; β -релаксація -18°C ; α -релаксація 63°C ; плавлення 136°C , що добре узгоджується з результатами ДСК (Таблиця 3.2).

Історично перехід склування в поліетилені був віднесений до великого діапазону температур [32, 33]. Склування пов'язували з β або γ переходами в діапазоні температур від -20°C до -140°C . Детальне дослідження пов'язало склування з γ -переходом, що відбувається за температур від -110°C до -130°C [34]. За цих температур термічне розширення різних видів поліетилену демонструє значне збільшення, а модуль пружності, досліджений динамічним механічним аналізом, різко знижується.

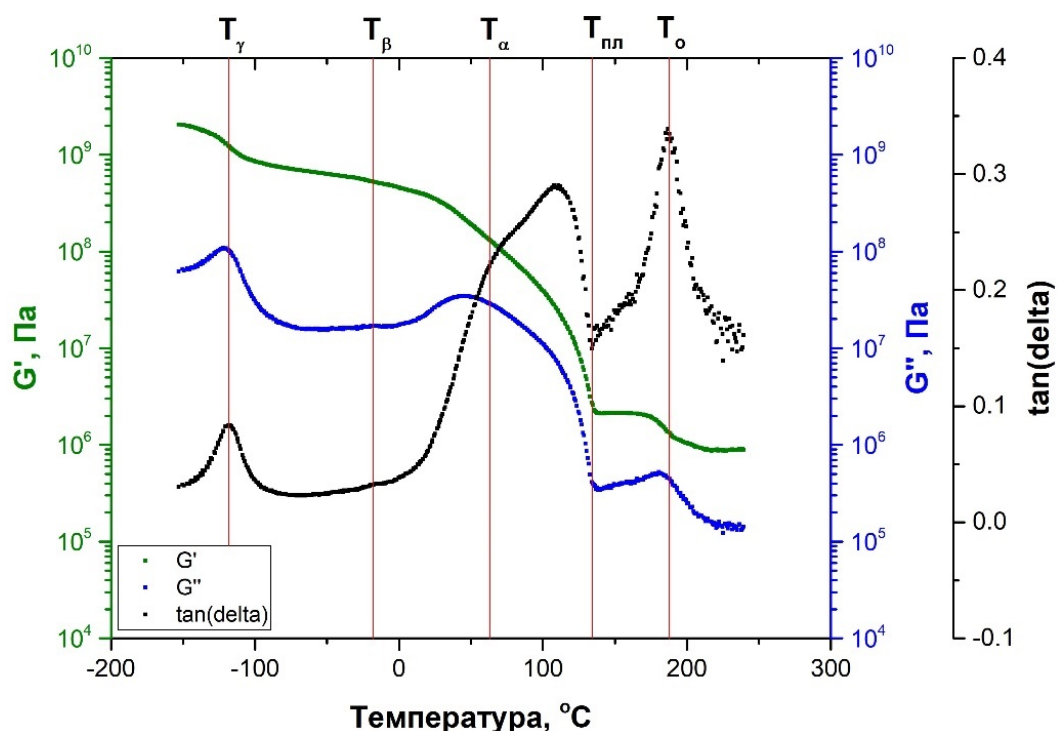


Рис.3.6. Релаксацийні переходи надвисокомолекулярного поліетилену отримані методом динамічного-механічного аналізу в широкому температурному діапазоні.

Також слід відзначити, що згідно температурно-часової суперпозиції, розташування температури склування $T_{ск}$ поліетилену залежить від процедури дослідження, за допомогою якої вона визначається. Загалом, чим швидше тест, тим вище температура, яка відповідатиме $T_{ск}$.

Перехід склування поліетилену відбувається за таких низьких температур, що дуже рідко зустрічається в комерційних застосування. Тобто зразки поліетилену зазвичай залишаються в пластичному стані за всіх робочих температур.

β -перехід в поліетилені є дещо невизначеним; він зазвичай спостерігається у зразках розгалуженого поліетилену, але не присутній для зрізків лінійного поліетилену. Ця очевидна аномалія була досліджена в роботі [35], де спостерігали, що інтенсивність переходу пов'язана з часткою матеріалу, що міститься в частково впорядкованій кристалічній фазі. В роботі [35] було встановлено, що β -перехід спостерігається, коли міжфазні області становлять

більше 10% зразка. На відміну від α -переходу, β -перехід виявляється у відносно вузькому діапазоні температур.

Інтенсивність α -переходу в поліетилені зазвичай набагато менше, ніж інтенсивність переходу склування. Залежно від методу формування зразків і техніки вимірювання, α -переход відбувається в діапазоні температур від -10°C до 120°C . Температура, при якій відбувається α -перехід (T_{α}), корелюється зі ступенем кристалічності зразка [36], але, як було показано, вона залежить в основному від середньої товщини кристалітів [35, 37]. Співвідношення між T_{α} та товщиною кристалітів особливо сильне в діапазоні від 50 до $200 \text{ \AA}$; при товщинах, більших за ці, T_{α} показує відносно невелику зміну [35].

Сильна залежність між T_{α} і товщиною кристалітів є переконливим доказом того, що рухи, пов'язані з α -переходом, відбуваються в кристалічних областях поліетилену. В роботі [33], було висловлено, що α -перехід пов'язаний з виникненням обертання або часткового обертання коротких молекулярних ланок у кристалітах.

В процесі плавлення, поліетилен піддається переходу від напівкристалічного до розплавленого стану, що відбувається в діапазоні температур від 10°C до 70°C . У міру проходження цього переходу напівкристалічна морфологія поступово набуває більше характеристик аморфного стану за рахунок плавлення кристалічних областей. Діапазон плавлення широкий, оскільки він складається з ряду точок плавлення, які відповідають плавлі ламелей різної товщини. Більш товсті ламелі мають більш високі точки плавлення. Найбільш вузькі діапазони плавлення представлені зразками низькомолекулярних лінійних поліетиленів, які кристалізуються розплавом або розчином при ізотермічних температурах [38]. Найбільш широкі діапазони плавлення відбуваються в розгалужених зразках, кристалізованих при швидкому охолодженні [39].

3.1.3.4. Динамічний-механічний аналіз сегрегованих композитів.

Криві динамічного-механічного аналізу (залежність модуля зсуву G' і втрат G'' від температури) для композиту з гібридним наповнювачем показані на

Рис. 3.7а. Криві мають типову форму з різким зменшенням інтенсивності в області передплавлення [40-42].

На (Рис. 3.7б, в, г) показані залежності тангенса механічних втрат $\tan(\delta)$ від температури для гібридної системи (Рис. 3.7в) і композитів НВМПЕ+А (Рис. 3.7б) і НВМПЕ+Гр (Рис. 3.7г). В області 70°C тангенс механічних втрат для всіх систем демонструє перехід, що відповідає α -релаксації [43-45], яку традиційно пояснюють збільшенням мобільності ламелей полімеру. Експеримент показав, що температура цього переходу не залежить від розміру наповнювача, або його концентрації, що відповідає відсутності змін температури плавлення у композитів.

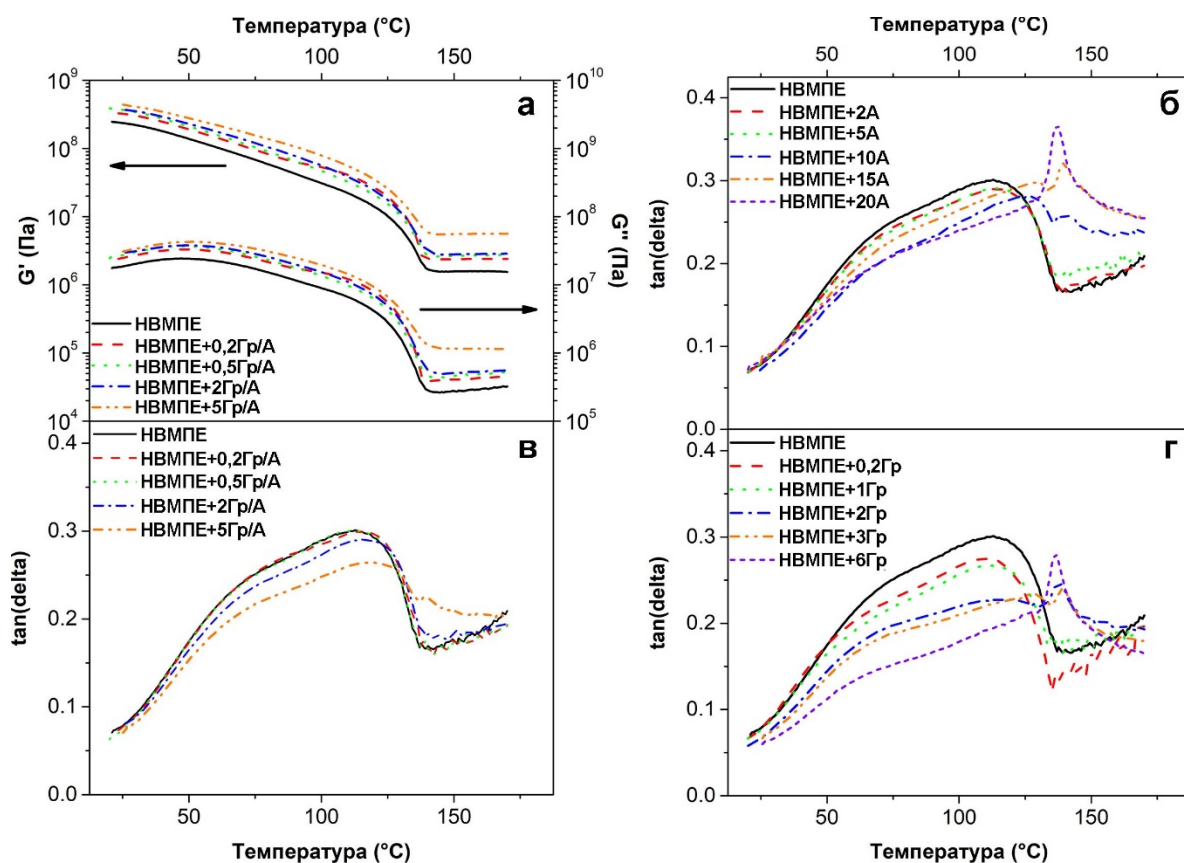


Рис.3.7. Результати динамічного механічного аналізу сегрегованих систем з різними типами карбонових наповнювачів. Динамічний модуль зсуву G' і втрат G'' (Рис.3.7а) для системи з гібридним наповнювачем і тангенс механічних втрат $\tan(\delta)$ (Рис.3.7б, в, г) усіх досліджуваних систем.

Як видно, при температурі плавлення в композитах з індивідуальними наповнювачами спостерігається появи піку втрат зі збільшенням вмісту наповнювача. Цей ефект пояснюється появою тертя між частинками при їх великій концентрації [46]. У той же час, композиція з гібридним наповнювачем показує відсутність такого ефекту при утриманні 5% наповнювача, тоді як в композиті НВМПЕ+Гр пік виникає при 2% графена. Очевидно, чергування мікро- і наночастинок в стінці каркаса знижує взаємне механічний вплив сусідніх частинок.

3.1.3.5. Високотемпературний перехід сегрегованої системи з гібридним наповнювачем.

Дослідження тангенсу механічних втрат сегрегованих композитів з гібридним типом наповнювача, методом динамічного-механічного аналізу, в високотемпературному діапазоні ($T_0 \gg T_{пл}$) показав значний пік в області температур 190°C-210°C (Рис.3.8а). Незважаючи на температуру піків T_0 , що перевищують температуру плавлення $T_{пл}$ (50-70°C), полімер демонструє високоеластичну поведінку, що можна пояснити високою в'язкістю надвисокомолекулярного поліетилену.

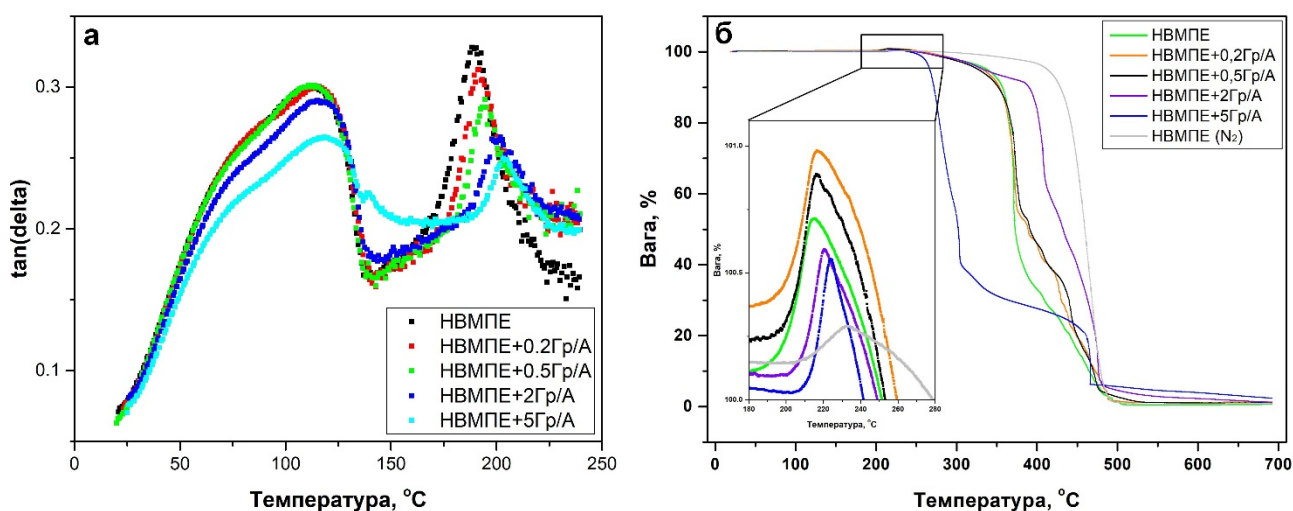


Рис.3.8. Аналіз високотемпературної поведінки сегрегованих композитів з гібридним наповнювачем. (а) Результати ДМА в широкому температурному діапазоні, (б) термогравіметричний аналіз.

Ймовірно, характер цих піків можна пояснити злипанням частинок за температури T_0 через меншу в'язкість розплаву полімеру. Це призводить до видалення меж між полімерними зернами і створення суцільної матриці. Це підтверджується зміною кольору полімеру з матового в прозорий при цій температурі. Збільшення концентрації наповнювача зменшує інтенсивність піку і змінює його температурне положення через збільшення внеску наповнювача з незначним значенням механічних втрат.

Детальне дослідження термогравіметричним методом (Рис.3.8б) показує наявність піку малої інтенсивності в інтервалі температур 210-230°C, пов'язане з окисленням зразка, що збільшує його вагу. Тестування в інертній атмосфері азоту дає значно менший пік через послаблення процесу окислення. Збільшення концентрації наповнювача зменшує ступінь окислення та інтенсивність піку. Температурне положення піків окислення збігається з піками ДМА. Ймовірно, при цій температурі полегшується процес дифузії оксиду в полімер.

3.2. Вплив морфологічної структури наповнювача на електричні та термічні властивості композитів на основі поліетилену наповненого терморозширеним графітом.

3.2.1. Морфологічні особливості терморозширеного графіту та композитів з його вмістом.

Результати досліджень наповнювача і композитів методом скануючої електронної мікроскопії представлені на Рис.3.9.

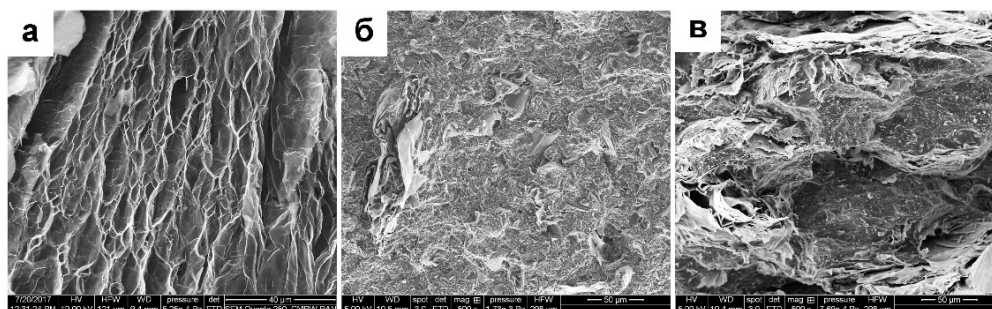


Рис.3.9. а – мікрофотознімок комірчатої структури терморозширеного графіту; б, в – структура зразка, що містить 7 об.% ТРГ, з випадковим і сегрегованим розподілом, відповідно.

На Рис.3.9 приведена структура наповнювача, терморозширеного графіту, яка має комірчасту структуру з розміром комірки 3-7 мкм і товщиною стінок 20-40 нм, така ж протяжна структура була розглянута в роботах [47-49]. На Рис.3.9б і в представлені композити, наповнені 7 об.% ТРГ із статистичним і сегрегованим розподілом, відповідно. Як можна бачити, наповнювач створює протяжну структуру навколо полімерних гранул у випадку сегрегованого композиту.

3.2.2. Вплив терморозширеного графіту на електропровідність композитів.

Залежність електропровідності на постійному струмі від концентрації наповнювача представлена на Рис.3.10. Стрибкоподібне збільшення електропровідності більш ніж на 10 порядків, як системи з сегрегованим, так і зі статистичним розподілом наповнювача, відповідає перколяційній поведінці [2].

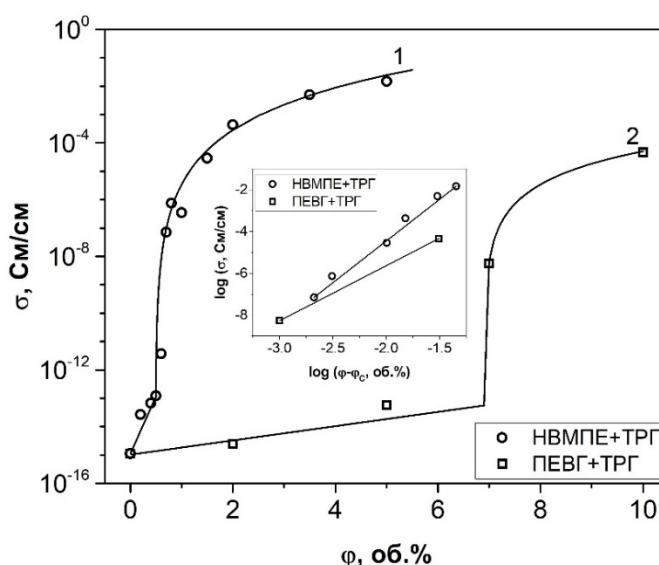


Рис.3.10. Концентраційна залежність електропровідності на постійному струмі композитів з сегрегованим (1) і статистичним (2) розподілом наповнювача. На вставці наведено приклад фітінгу перколяційної моделі до експериментальних даних.

Поведінка електропровідності систем вище порога перколяції відповідає відомій перколяційній моделі [1], описаній в розділі 3.1.2.1 (рівняння (3.1)). У логарифмічних координатах $\log \sigma \sim \log (\varphi - \varphi_c)$ (рівняння (3.2)) перколяційні криві

стають лінійними і дозволяють визначити параметри t і σ_0 рівняння (3.1). Приклад фітінга проілюстрований на вставці Рис.3.10. Параметри перколяційного рівняння досліджених систем наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. Параметри перколяційного рівняння (3.9).

Композит	φ_c , об. %	σ_0 , См/см	t
НВМПЕ+ТРГ	0,5	530	4,0
ПЕВГ+ТРГ	6,9	0,43	2,6

Рис.3.10 демонструє істотну відмінність в поведінці електропровідності системи з сегрегованим (НВМПЕ+ТРГ) і статистичним (ПЕВГ+ТРГ) розподілом наповнювача. Значення порога перколяції φ_c для сегрегованої системи більш ніж на порядок нижче, ніж для системи зі статистичним розподілом. Це пояснюється особливою структурою розподілу наповнювача при формуванні сегрегованого композиту – весь наповнювач локалізується на поверхні полімерних гранул і в результаті створює провідний каркас з локальної концентрацією φ_{loc} в стінці каркаса, значно більшою у порівнянні із середньою φ по відношенню до всього обсягу зразка [3].

Варто зазначити, що поріг перколяції системи зі статистичним розподілом наповнювача (ПЕВГ+ТРГ) значно нижче теоретичного значення 16 об.% для сфер [50]. Це пояснюється геометрією наповнювача, терморасширенного графіту, а саме його відмінністю від сферичної форми представленої на Рис.3.9б.

Також істотна відмінність спостерігається в параметрі електропровідності перколяційної моделі σ_0 . Низьке значення σ_0 для системи зі статистичним розподілом пояснюється відсутністю прямих контактів між частинками наповнювача, так як в цьому випадку частинки наповнювача ізольовані тонким шаром полімеру. У разі ж сегрегованої структури ситуація зворотна – при гарячому компактірованія частки створюють провідний каркас, в якому вони знаходяться в прямому контакті [51-53].

Істотна відмінність критичного індексу t від теоретичного значення $t \approx 2$ для сегрегованої системи пояснюється еволюцією провідного каркасу,

сформованого провідною фазою, формою наповнювача, його нестатистичним розподілом і виникненням агрегатів.

3.2.3. Теплопровідність композитів з протяжним наповнювачем.

Концентраційні залежності теплопровідності двофазних систем полімер-наповнювач лежать в межах області, обмеженої верхньою і нижньою межею Вінера і не можуть перевищувати або бути менше їх [54]. Межі Вінера представляють два крайніх випадки ефективної провідності, яка реалізується послідовною або паралельною структурою фаз наповнювача і полімеру з провідностями λ_f і λ_p ($\lambda_f \gg \lambda_p$), відповідно. Провідність паралельної та послідовної структури двофазної системи, що відповідає верхній і нижній границі Вінера, описується наступними рівняннями:

$$\lambda = (1 - \varphi)\lambda_p + \varphi\lambda_f \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1-\varphi}{\lambda_p} - \frac{\varphi}{\lambda_f} \quad (3.10)$$

де φ – концентрація наповнювача; λ , λ_f , λ_p – теплопровідність композиту, наповнювача і полімеру, відповідно.

Як було зазначено в розділі 3.1.3.1, модель Ліхтенекера [55] (також відома як середня геометрична модель) найкращим чином описує експериментальні дані теплопровідності полімерних композитів, що містять дисперсні наповнювачі. Рівняння моделі Ліхтенекера представлено нижче:

$$\lambda = \lambda_p^{1-\varphi} \cdot \lambda_f^\varphi \quad (3.11)$$

Експериментальні результати вимірювання концентраційної залежності нормованої теплопровідності λ/λ_p показані на Рис.3.11.

Для порівняння з експериментальними даними на Рис.3.11 представлений розрахунок за моделлю Ліхтенекера з нормованими параметрами $\lambda_p = 0,36$ Вт/м·К і $\lambda_f = 159$ Вт/м·К [56]. Як видно з Рис.3.11 експериментальні дані не підкоряються рівнянню Ліхтенекера, а добре описуються паралельною моделлю (рівняння (3.9)), з параметрами моделі, вказаними в таблиці 3.4.

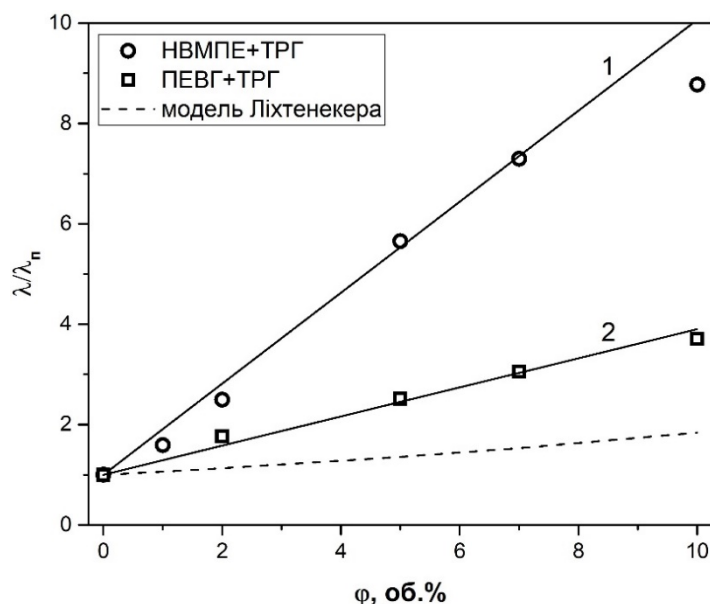


Рис.3.11. Експериментальні дані нормованої теплопровідності композитів з сегрегованим (1) і статистичним (2) розподілом наповнювача. Прямі лінії відповідають паралельної моделі, представлені рівнянням (3.9).

Відповідність експериментальних даних паралельної моделі можна пояснити особливістю наповнювача, який створює протяжну структуру, характерну для паралельної моделі і яку можна розрізнити на мікроснімках (Рис.3.9б і в). В абсолютних величинах були досягнуті високі значення теплопровідності для сегрегованої структури 3,16 Вт/м·К при концентрації 10 об.% і 1,87 Вт/м·К для статистичного розподілу 10 об.% наповнювача.

Таблиця 3.4. Параметри паралельної моделі.

Композит	λ_p , Вт/м·К	λ_f , Вт/м·К
СВМПЭ+ТРГ	0,36	33
ПЭВП+ТРГ	0,5	15

Як можна бачити з таблиці 3.4, параметр теплопровідності наповнювача λ_f для системи з сегрегованим розподілом, більш ніж удвічі перевищує такий для системи з випадковим розподілом наповнювача. За аналогією з параметром σ_0 для електропровідності, це пояснюється прямим контактом частинок наповнювача в сегрегованій структурі і відсутністю полімерного шару між ними,

що сприяє теплопереносу і знижує розсіювання фононів на міжфазних межах наповнювач-наповнювач.

3.2.4. Термічні властивості композитів зі сегрегованим та статистичним розподілом.

Вплив введення терморасширенного графіту на ступінь кристалічності нанокompозитів НВМПЕ+ТРГ і ПЕВГ+ТРГ було досліджено методом ДСК. На Рис.3.12 представлені концентраційні залежності ступеня кристалічності, розраховані за формулою (2.5) для нагрівання (плавлення композиту) і охолодження (кристалізації) систем з сегрегованим (НВМПЕ+ТРГ) і статистичним розподілом (ПЕВГ+ТРГ).

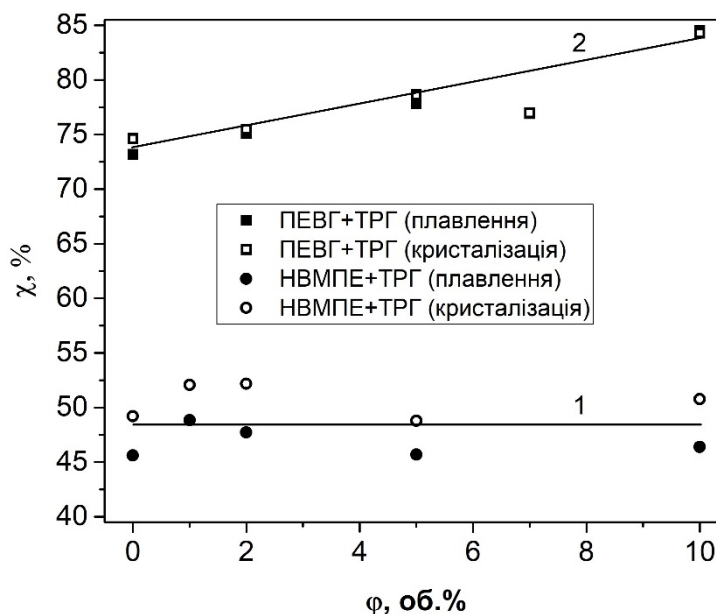


Рис.3.12. Вплив наповнювача на ступінь кристалічності зразків з сегрігованим (1) і статистичними (2) розподілом наповнювача.

Як видно з Рис.3.12, ступінь кристалічності, отримана при плавленні і кристалізації, для сегрегованої системи залишається незмінною зі зміною концентрації ТРГ в композитах, і її середнє значення становить $\chi = 47\%$. У свою чергу, система зі статистичним розподілом наповнювача на основі ПЕВГ, демонструє високе значення ступеня кристалічності для чистого зразка $\chi = 75\%$, яке збільшується з наповненням композиту, досягаючи максимального значення

при концентрації наповнювача 10 об.% - $\chi = 85\%$. Таким чином, наповнювач проявляє свої нуклеаційні властивості в системі зі статистичним розподілом частинок наповнювача в об'ємі полімеру. У сегрегованій системі наповнювач не впливає на ступінь кристалічності, перебуваючи в провідному каркасі на границях між гранулами полімеру, в той час як основний внесок в значення ступеня кристалічності дає вільна від частинок наповнювача зона полімеру. Наслідком цього є незалежність ступеня кристалічності від концентрації ТРГ.

3.2.5. Вплив наповнювача на термічну стабільність композитів.

Розкладання чистого НВМРЕ і ПЕВГ, а також композитів на їх основі було проаналізовано в атмосфері повітря. Криві термогравіметричного аналізу (ТГА) зразків НВМРЕ + ТРГ і ПЕВГ + ТРГ в повітрі приведені на рис.3.13.

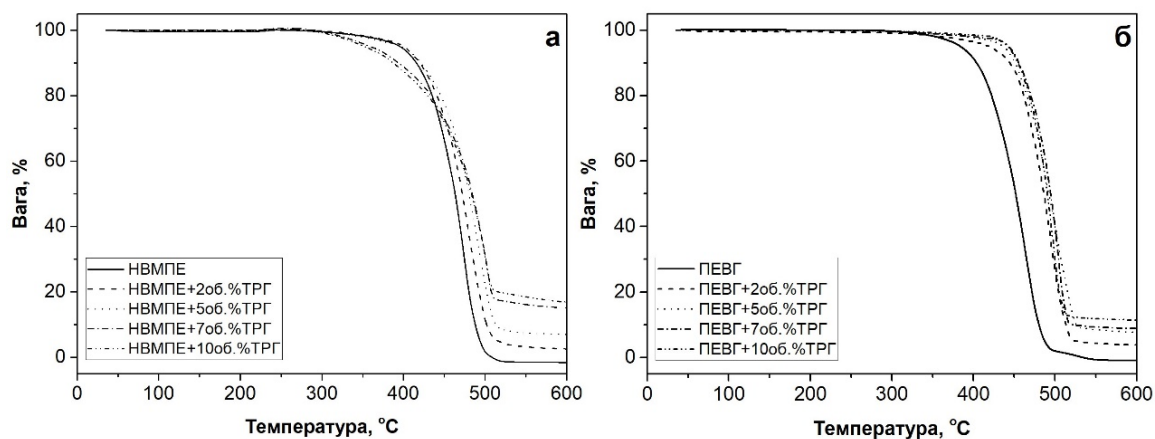


Рис.3.13. Термогравіметричний аналіз систем з сегрегованим розподілом наповнювача в композитах НВМРЕ + ТРГ (а) і статистичними ПЕВГ + ТРГ (б).

Для сегрегованих систем і систем з випадковим розподілом температура початку розкладання відрізняється, 330°C і 430°C, відповідно. Цей факт можна пояснити тим, що в системах, з випадковим розподілом, наповнювач знаходиться в масі полімеру і не контактує з навколишнім середовищем. У сегрегованих системах провідний каркас, створений наповнювачем, має вихід на поверхню зразка і повітря проникає в стінки каркаса, чим викликає термічну деструкцію ТРГ при більш низькій температурі, що ускладнене в разі статистичної системи.

Висновки до третього розділу

Формування сегрегованої структури, в якій частинки наповнювача локалізовані на поверхнях полімерних зерен, призводить до утворення провідного каркаса в полімерній матриці і значно зменшує електричний поріг перколяції систем.

Показано, що у випадку електропровідності значення порога перколяції в сегрегованій системі НВМПЕ+А на порядок нижче, ніж у композиту з випадковим розподілом наповнювача ПП+А. Для сегрегованої системи, наповненої нанонаповнювачем графеном (НВМПЕ+Гр), поріг перколяції набагато нижче, ніж для системи з мікронаповнювачем антрацитом (НВМПЕ+А). Гібридний наповнювач графен/антрацит (Гр/А), виявляє поріг перколяції, набагато нижчий, ніж значення, розраховане з використанням правила суміші. Синергізм гібридного мікро/нанонаповнювача пояснюється бріджинг-ефектом, який обумовлений розташуванням наночастинок між мікрочастинками наповнювача.

Експериментальні результати теплопровідності для систем наповнених антрацитом, графеном і гібридним наповнювачем Гр/А не виявляють перколяційної поведінки і можуть бути добре описані моделлю Ліхтнекера. Відхилення від моделі при високих концентраціях наповнювача пов'язані з утворенням незмочених агрегатів і корелюють зі зміною густини композитів.

Теплопровідність вищезгаданих композитів може бути охарактеризована параметром λ_f , який є теплопровідністю дисперсного наповнювача, включаючи міжфазний термічний опір. Показано, що величина λ_f для сегрегованих систем в 4,4 рази вища, ніж для композиту з випадковим розподілом частинок наповнювача. Це вказує на кращий тепловий транспорт через фазу наповнювача в сегрегованій структурі, що, очевидно, пов'язане з високою локальною концентрацією наповнювача в провідному каркасі, порівняно з низькою середньою концентрацією наповнювача в композиті з випадковим розподілом частинок наповнювача по всьому полімеру.

Теплопровідність систем наповнених терморозширеним графітом описується паралельною моделлю, що пояснюється протяжної структурою наповнювача в обсязі полімеру. Більш високий параметр теплопровідності наповнювача λ_f в сегрегованої структурі пояснюється підвищенням інтенсивності передачі теплового потоку по каркасу наповнювача з прямим контактом частинок і меншим розсіюванням фононів на межах полімер-частинка.

Температура плавлення $T_{пл}$ всіх сегрегованих композитів залишається постійною незалежно від вмісту наповнювача, тоді як температура кристалізації $T_{кр}$ пов'язана з кількістю наповнювача. При мінімальному заповненні $T_{кр}$ зменшується, що призводить до підвищення температури переохолодження і вказує на уповільнення кристалізації в присутності наповнювача. Подальше збільшення $T_{кр}$ при подальшому наповненні може бути обумовлено зростанням центрів кристалізації з більш високим вмістом наповнювача.

Список використаних джерел до третього розділу

- [1] S. Kirkpatrick, “Percolation and Conduction,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 45, no. 4, pp. 574-588, 1973.
- [2] D. Stauffer, and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*. London: CRC press, 1994.
- [3] Ye.P. Mamunya, V.V. Davidenko, P. Pissis, and E.V. Lebedev, “Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders,” *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 1887-1897, 2002.
- [4] N. Lebovka, M. Lisunova, Y. Mamunya, and N. Vygornitskii, “Scaling in percolation behaviour in conductive–insulating composites with particles of different size,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 10, pp. 2264-2271, 2006.
- [5] А.В. Маруженко, Е.П. Мамуня, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Влияние карбоновых микро и нанопополнителей на электрические и термические свойства сегрегированных полимерных систем,” *Полімерний журнал*, vol. 39, no.4, pp. 219-226, 2017.
- [6] O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, A. Serghei, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Structure and electrical properties of segregated polymer composites,” In Proc. 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications “BDS 2016”, 2016, P-61.
- [7] O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, A. Serghei, and S. Pruvost, “Structure and dielectric/electrical characteristics of segregated polymer composites with carbon fillers,” In Proc. 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2017, P-15.
- [8] O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Electrophysical properties of polymer composites filled with nano- and micro-carbon fillers,” In Proc. V International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2017”, 2017, pp. 209.

- [9] O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, and S. Pruvost, "Electrical, thermal and mechanical behaviour of segregated polymer composites with different types of carbon fillers," In Proc. 3rd Ukrainian-French School-Seminar "Carbon Nanomaterials: Structure and Properties", 2017, pp. 40.
- [10] M.D. Rintoul, and S. Torquato, "Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 30, no. 16, pp. L585, 1997.
- [11] E.P. Mamunya, V.V. Davidenko, and E.V. Lebedev, "Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler," *Polymer Composites*, vol. 16, no. 4, pp. 319-324, 1995.
- [12] E.P. Mamunya, V.V. Davidenko, and E.V. Lebedev, "Effect of polymer-filler interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black," *Composite Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 169-176, 1997.
- [13] P.C. Ma, M.Y. Liu, H. Zhang, S.Q. Wang, R. Wang, K. Wang, Y.K. Wong, B.Z. Tang, S.H. Hong, K.W. Paik, and J.K. Kim, "Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1090-1096, 2009.
- [14] M.H. Al-Saleh, "Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites," *Synthetic Metals*, vol. 209, pp. 41-46, 2015.
- [15] U. Szeluga, B. Kumanek, and B. Trzebicka, "Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 73, pp. 204-231, 2015.
- [16] T. Deplancke, O. Lame, S. Barrau, K. Ravi, and F. Dalmas, "Impact of carbon nanotube prelocalization on the ultra-low electrical percolation threshold and on the mechanical behavior of sintered UHMWPE-based nanocomposites," *Polymer*, vol. 111, pp. 204-213, 2017.
- [17] R.P. Kusy, "Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, pp. 5301-5307, 1977.

- [18] Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, and H. Zois, “Dielectric properties of polymers filled with dispersed metals,” *Polymers & Polymer Composites*, vol. 10, no. 3, pp. 219-227, 2002.
- [19] T.A. Ezquerra, M. Kulescza, C.S. Cruz, and F.J. Baltá-Calleja, “Charge transport in polyethylene–graphite composite materials,” *Advanced Materials*, vol. 2, no. 12, pp. 597-600, 1990.
- [20] Ye. Mamunya, A. Boudenne, N. Lebovka, L. Ibos, Y. Candau, and M. Lisunova, “Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites,” *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 9, pp. 1981-1988, 2008.
- [21] M. Jouni, A. Boudenne, G. Boiteux, V. Massardier, B. Garnier, and A. Serghei, “Electrical and thermal properties of polyethylene/silver nanoparticle composites,” *Polymer Composites*, vol. 34, pp. 778-786, 2013.
- [22] O. Maruzhenko, Y. Mamunya, G. Boiteux, S. Pusz, U. Szeluga, and S. Pruvost, “Improving the thermal and electrical properties of polymer composites by ordered distribution of carbon micro- and nanofillers,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 138, pp. 75-84, 2019.
- [23] Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Electrical and Thermal Conductivity of Polymer Composites with Segregated Structure of Carbon Fillers,” In Proc. Eurofillers-Polymer Blends 2017 Conference, 2017, pp. 145.
- [24] G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, A. Serghei, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Segregated nanocomposites filled with carbon nanofillers: structure, electrical, thermal and mechanical properties,” In Proc. European Polymer Federation Congress 2017 “EPF 2017”, 2017, TU 073-136451.
- [25] J.K. Carson, S.J. Lovatt, D.J. Tanner, and A.C. Cleland, “Predicting the effective thermal conductivity of unfrozen, porous foods,” *Journal of Food Engineering*, vol. 75, no. 3, pp. 297-307, 2006.

- [26] Sh. Nejad, "A review on modeling of the thermal conductivity of polymeric nanocomposites," *e-Polymers*, vol. 25, pp. 1-38, 2012.
- [27] S.T. Huxtable, D.G. Cahill, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Barone, M. Usrey, M.S. Strano, G. Siddons, M. Shim, and P. Keblinski, "Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions," *Nature Materials*, vol. 2, no. 11, pp. 731-734, 2003.
- [28] S. Hida, T. Hori, T. Shiga, J. Elliott, and J. Shiomi, "Thermal resistance and phonon scattering at the interface between carbon nanotube and amorphous polyethylene," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 67, pp. 1024-1029, 2013.
- [29] Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, I.M. Parashchenko, and E.V. Lebedev, "Thermal and electrical conductivity of the polymer-metal composites with 1D structure of filler formed in a magnetic field," *Polymer Journal (Ukraine)*, vol. 38, no. 1, pp. 3-17, 2016.
- [30] N. Shenogina, S. Shenogin, L. Xue, and P. Keblinski, "On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 13, pp. 133106, 2005.
- [31] A. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. New York, NY: Marcel Dekker, Inc, 2000.
- [32] R. F. Boyer, "The Relation of Transition Temperatures to Chemical Structure in High Polymers," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 36, no. 5, Nov., pp. 1303-1421, 1963.
- [33] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. New York, NY: Wiley, 1965.
- [34] F. C. Stehling, and L. Mandelkern, "The Glass Temperature of Linear Polyethylene," *Macromolecules*, vol. 3, no. 2, pp. 242-252, 1970.
- [35] R. Popli, M. Glotin, L. Mandelkern, and R. S. Benson, "Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 22, no. 3, pp. 407-448, 1984

- [36] C. R. Ashcraft, and R. H. Boyd, "A dielectric study of molecular relaxation in oxidized and chlorinated polyethylenes," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol.14, no. 12, pp. 2153-2193, 1976
- [37] N. Alberola, J. Y. Cavaille, and J. Perez, "Mechanical spectrometry of alpha relaxations of high-density polyethylene," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 28, no. 4, pp. 569-586, 1990.
- [38] L. Mandelkern, J. G. Fatou, R. Denison, and J. Justin, "A calorimetric study of the fusion of molecular weight fractions of linear polyethylene," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, vol. 3, no. 10, pp. 803-807, 1965.
- [39] L. Mandelkern, M. Glotin, and R. A. Benson, "Supramolecular structure and thermodynamic properties of linear and branched polyethylenes under rapid crystallization conditions," *Macromolecules*, vol. 14, no. 1, pp. 22-34, 1981.
- [40] D. I. Chukov, A. A. Stepashkin, A. V. Maksimkin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, K. V. Kuskov and V. I. Bugakov, "Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 76, pp. 79-88, 2015.
- [41] A. Mierczynska, M. Mayne-L'Hermite, G. Boiteux and J. K. Jeszka, "Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, no. 1, pp. 158-168, 2007.
- [42] A.B. Маруженко, Е.П. Мамуня, S. Pruvost, and G. Boiteux, "Электрофизические и термомеханические свойства сегрегированных полимерных систем, содержащих углеродные наполнители," *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, vol. 16, no. 1, pp. 41-54, 2018.
- [43] M. A. Pegoretti, C. Migliaresi and G. Marom, "Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites," *Composites Science and Technology*, vol. 60, pp. 1181-1189, 2000.

- [44] Z. You, D. Li, “The dynamical viscoelasticity and tensile property of new highly filled charcoal powder/ultra-high molecular weight polyethylene composites,” *Materials Letters*, vol. 112, pp. 197-199, 2013.
- [45] S. Li, X. Li, Q. Deng and D. Li, “Three kinds of charcoal powder reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites with excellent mechanical and electrical properties,” *Materials & Design*, vol. 85, pp. 54-59, 2015.
- [46] R. F. Landel, and L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [47] S. Vadahanambi, J.-H. Jung, I.-K. Oh, “Microwave syntheses of graphene and graphene decorated with metal nanoparticles,” *Carbon*, vol. 49, pp. 4449-4457, 2011.
- [48] А.В. Маруженко, Е.П. Мамуня, S. Pruvost, G. Boiteux, Л.Ю. Мацуй, and Л.Л. Вовченко, “Влияние морфологической структуры наполнителя на электрические и термические свойства композитов на основе полиэтилена и терморасширенного графита,” *Полімерний журнал*, vol. 41, no. 1, pp. 41-49, 2019.
- [49] G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Structure and electrophysical properties of composites with ordered distribution of carbon nanofillers in polymer matrix,” In Proc. 9th International conference on Advanced Nanomaterials, 2017, 280-APM.
- [50] C.W. Nan, “Physics of inhomogeneous inorganic materials,” *Progress in Materials Science*, vol. 37, no. 1, pp. 1-116, 1993.
- [51] O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, and S. Pruvost, “Electrical, thermal and mechanical behaviour of segregated polymer composites with different types of carbon fillers,” In Proc. 3rd Ukrainian-French School-Seminar “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties”, 2017, pp. 40.
- [52] О.В. Маруженко, Є.П. Мамуня, S. Pruvost, and G. Boiteux, “Полімерні нанокомпозити з сегрегованою структурою: електро та теплофізичні

- властивості,” In Proc. XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук ВМС-2018, 2018, pp. 190-191.
- [53] G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, and S. Pruvost, “Segregated polymer-carbon nanofillers composites with specific thermal and electrical properties,” In Proc. Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics, 2019, pp. 45-46.
- [54] H. Tuononen, K. Fukunaga, M. Kuosmanen, J. Ketolainen, and K.E. Peiponen, “Wiener bounds for complex permittivity in terahertz spectroscopy: case study of two-phase pharmaceutical tablets,” *Applied Spectroscopy*, vol. 64, no. 1, pp. 127-131, 2010.
- [55] K. Lichtenecker, “Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate,” *Physikalische Zeitschrift*, vol. 25, pp. 225-233, 1924.
- [56] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications*. New Jersey, NJ: Noyes Publications, 1993.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ РОЗПОДІЛУ ТА ТИПУ НАПОВНЮВАЧА НА ЕКРАНУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ.

Широке застосування електронних та мікроелектронних пристроїв призводить до проблеми генерації, поширення та впливу енергії електромагнітного випромінювання (ЕМВ) на електронне обладнання та організм людини. Це обумовлює необхідність ефективних захисних матеріалів від електромагнітного випромінювання [1,2]. Протягом останніх двох десятиліть зусилля дослідників були зосереджені на розробці захисних матеріалів, які мають переважно поглинаючі характеристики [3]. Електропровідні полімерні композити є перспективними матеріалами для використання в якості екранів ЕМВ, оскільки вони забезпечують легку вагу, низьку вартість, хорошу технологічність і високу стійкість до корозії [4,5]. Захисні властивості полімерних композитів реалізуються за допомогою трьох механізмів: відбиття, поглинання і багаторазового відбиття електромагнітного випромінювання, схематично ці механізми наведені на Рис.4.1.

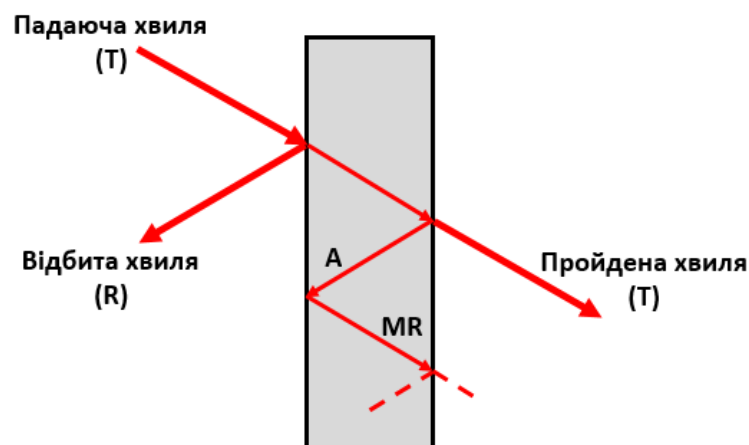


Рис.4.1. Схематичне зображення компонентів екранування ЕМВ: відбиття (R), поглинання (A) та багаторазового відбиття на поверхнях матеріалу (MR).

У полімерних багатокомпонентних композитах існують внутрішні багаторазові відбиття, де електромагнітна хвиля відображається на поверхні

поділу компонентів композиту. Багато дослідників, орієнтовані на захисні матеріали, наповнені різними типами карбонових наповнювачів: сажа [6], графіт [7], карбонові нанотрубки (КНТ) [8–10], графен [11,12] і змішані наповнювачі: КНТ/скловолокна [13], графен/карбонові волокна [14], вуглецеві волокна з металевим покриттям [15] і графітові пластини/КНТ [16].

4.1. Вплив розподілу нано та мікро наповнювачів на екрануючі властивості полімерних композитів.

4.1.1. Втрати відбиття ЕМВ та екрануюча ефективність.

Висока електропровідність сформованих сегрегованих полімерних композитів сприяє розробці ефективних захисних матеріалів від електромагнітного випромінювання, особливо при наднизькому вмісті наповнювача. Сегрегована структура утворює в композиті провідний каркас з високою локальною концентрацією наповнювача, що призводить до підвищеної провідності та, як наслідок, підвищеної ефективності екранування електромагнітного випромінювання.

Ефективність екранування SE_T і втрати відбиття RL як функція частоти для сегрегованих полімерних композитів на основі надвисокомолекулярного поліетилену наповненого різними провідними наповнювачами наведено на Рис.4.2.

Таблиця 4.1 узагальнює дані по електропровідності на постійному струмі, ефективності екранування SE_T і складових ефективності екранування, що складаються з відбиття SE_R і поглинання SE_A при 27 ГГц (визначається з експериментальних даних по потужності показників відбиття (R) і передачі (T) електромагнітного випромінювання) для композитів на основі НВМПЕ наповненого нанонаповнювачами графеном (Гр) і терморозширеним графітом (ТРГ), а також з гібридними мікронаповнювачами антрацит-металеві частинки.

Як видно з Рис. 4.2а і таблиці 4.1, композит НВМПЕ+20Cu (тут і далі, число перед типом наповнювача відповідає його об'ємному вмісту у об'ємних

відсотках) має високе значення $|SE_T| = 37,7$ дБ через високу провідність наповнювача. Проте заміщення половини металу менш електропровідним антрацитом (гібридний композит з комбінованим наповнювачем НВМПЕ+10А/10Cu) незначно знижує ефективність екранування, $|SE_T| = 36,6$ дБ. Незважаючи на 30-кратну втрату загальної провідності (див. Таблицю 4.1), цей гібридний композит демонструє високу ефективність екранування порівняно з композитом НВМПЕ+20Cu.

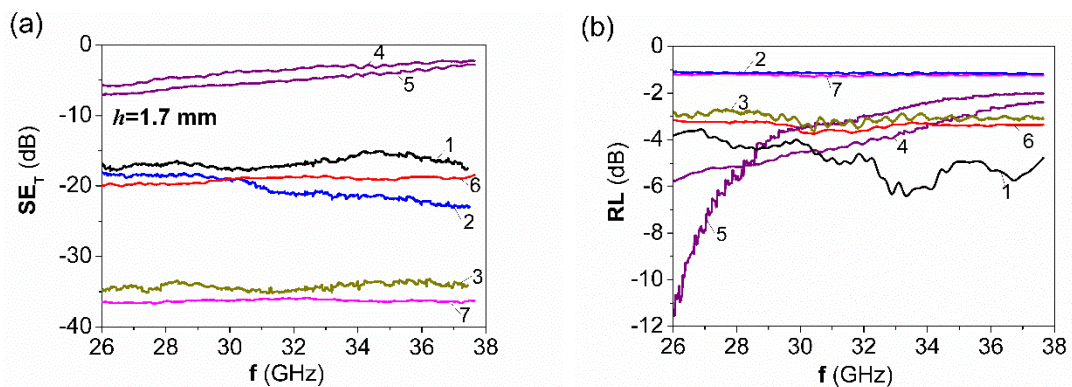


Рис.4.2. Ефективність екранування SE_T (а) і втрати відбиття RL (б) для композитів на основі поліетилену, наповненого металевими та комбінованими наповнювачами вуглець/метал в діапазоні частот 26-37,5 ГГц: 1 – НВМПЕ+20Fe, 2 – НВМПЕ+10Cu, 3 – НВМПЕ+20Cu, 4 – НВМПЕ+2.5А/2.5Fe, 5 – НВМПЕ+2.5А/2.5Cu, 6 – НВМПЕ+10А/10Fe, 7 – НВМПЕ+10А/10Cu. Товщина зразків складала 1,7 мм.

Подібна поведінка спостерігається для композитів НВМПЕ+20Fe і НВМПЕ+10А/10Fe. Це може пояснюватись більш високою дисперсністю антрациту, ніж мідного наповнювача і наявністю шаруватої структури вуглецевого наповнювача в межах окремої частинки (Рис.2.1), що збільшує множинні відбиття електромагнітних хвиль всередині частинок антрациту. Це свідчить про перспективність використання комбінованих наповнювачів для полегшення ваги захисних матеріалів. Порівнюючи дані про складові екранування SE_R , SE_A і SE_T , можна зробити висновок, що максимальний SE_T головним чином пов'язаний з високим параметром поглинання SE_A і пояснюється

високим вмістом (20 об.%) провідних частинок – Cu або A/Cu, які ефективно взаємодіють з електромагнітними хвилями. Композити з низьким вмістом антрацит/метал (2,5A/2,5 метал) мають найнижчий рівень екранування $|SE_T|$ (5÷7 дБ), тоді як композити з металевими мононаповнювачами (20Fe і 10Cu) або з середньою кількістю гібридних метал/антрацит наповнювачів (10A/10Fe) мають проміжні $|SE_T|$ значення (15÷17 дБ). Втрати відбиття RL (Рис. 4.2б) і SE_R (Таблиця 4.1) показують, що більш провідні композити мають більш високі значення відбиття.

Таблиця 4.1. Захисні властивості (при 27 ГГц) композитів з металевим, гібридними карбон/металевими і різними карбоновими наповнювачами (число перед типом наповнювача відповідає його вмісту в композиті у об'ємних відсотках).

Композит	σ , См/см	SE_T , (-дБ)	SE_R , (-дБ)	SE_A , (-дБ)
$h = 1.7$ мм				
НВМПЕ+20Fe	$3.7 \cdot 10^{-3}$	16.9	2.4	14.5
НВМПЕ+10Cu	$4.1 \cdot 10^{-2}$	15.1	3.1	12.0
НВМПЕ+20Cu	$2.3 \cdot 10^{-1}$	37.7	6.4	31.3
НВМПЕ+2.5A/2.5Fe	$2.3 \cdot 10^{-7}$	5.6	1.5	4.1
НВМПЕ+2.5A/2.5Cu	$1.1 \cdot 10^{-6}$	7.4	1.3	6.1
НВМПЕ+10A/10Fe	$1.9 \cdot 10^{-3}$	18.8	2.8	16.0
НВМПЕ+10A/10Cu	$7.9 \cdot 10^{-3}$	36.6	6.2	30.4
$h = 1$ мм				
НВМПЕ+1ТРГ	$8.5 \cdot 10^{-7}$	4.9	2.52	2.30
НВМПЕ+3.5ТРГ	$7.1 \cdot 10^{-3}$	23.7	3.57	20.1
НВМПЕ+5ТРГ	$2.6 \cdot 10^{-2}$	37.0	5.53	31.5
ПП+20А	$2.0 \cdot 10^{-15}$	7.2	4.32	2.9
НВМПЕ+20А	$3.0 \cdot 10^{-2}$	33.0	5.69	27.3
НВМПЕ+2Гр	$1.0 \cdot 10^{-2}$	22.7	3.28	19.4

Як видно з даних, представлених на Рис. 4.3 для композитів з карбоновими наповнювачами, висока ефективність екранування ($|SE_T|$ між 33 і 37 дБ) спостерігається для композитів з 20 об.% антрациту і 5 об.% ТРГ.

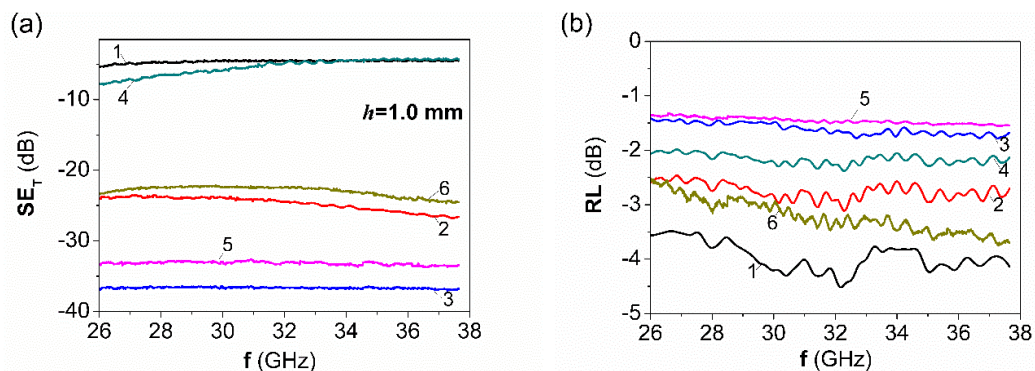


Рис.4.3. Ефективність екранування SE_T (a) та втрати відбиття RL (b) для композитів на основі НВМПЕ (сегреговані) та ПП (статистичні) з різними карбоновими наповнювачами в діапазоні частот 26-37,5 ГГц: 1 – НВМПЕ+1ТРГ, 2 – НВМПЕ+3,5ТРГ, 3 – НВМПЕ+5ТРГ, 4 – ПП+20А, 5 – НВМПЕ+20А, 6 – НВМПЕ+2Гр. Товщина зразків складала $h = 1,0$ мм.

Цей результат демонструє досить високу ефективність екранування нанонаповнювача ТРГ порівняно з мікронаповнювачем антрацитом, незважаючи на специфічну структуру антрациту, який показав свою ефективність у поєднанні з металом (див. Таблицю 4.1). Найменші значення SE_T отримані для композиту ПП+20А зі статистичним розподілом мікронаповнювача антрациту в поліпропіленовій матриці (7,2 дБ) і для малонаповненої сегрегованої системи НВМПЕ+1ТРГ (4,9 дБ). Обидва композити також мають низьку провідність, ПП+20А, оскільки концентрація наповнювача нижче порога перколяції, а композит НВМПЕ+1ТРГ, оскільки концентрація наповнювача трохи вища, ніж ϕ_c . Тим не менш, сегреговані композити з 3,5ТЕГ і 2Гр мають аналогічні проміжні значення SE_T , 23,7 дБ і 22,7 дБ, відповідно (див. Таблицю 4.1).

Цікава комбінація параметрів електромагнітного випромінювання демонструється зразком ПП+20А зі статистичним розподілом частинок наповнювача. Параметр поглинання SE_A дуже низький, оскільки композит є непровідним, тоді як значення коефіцієнта відбиття SE_R є на рівні найбільш провідних композитів. Таким чином, якщо процес поглинання слідує за провідністю композиту, то для відбиття важливо мати наявність масивної фази,

створеної провідними частинками (які не утворюють провідного кластера). Ці ізольовані провідні частинки можна розглядати як «штучні диполі», які поляризуються в електричному полі і викликають відносно велику діелектричну проникність ε_r' таких композитів, що, в свою чергу, збільшує їх відбивні властивості. Крім того, електромагнітна хвиля взаємодіє зі скін-шаром кожної окремої провідної частинки, що призводить до загальної інтерференції та відбиття на поверхні композиту.

4.1.2. Внутрішнє багаторазове відбивання ЕМВ в сегрегованих композитах.

В сегрегованих композитах не можна нехтувати впливом внутрішнього відбиття при моделюванні захисних властивостей. Оскільки гранули полімеру в сегрегованих композитах покриті провідними частинками наповнювача, існує безліч міжфазних ділянок для внутрішнього відбиття ЕМВ на провідному каркасі, як наслідок, відбувається збільшення ефективного екранування за рахунок поглинання в сегрегованій структурі. Можна сказати, що внутрішнє відбиття в сегрегованих системах, що входять до параметра SE_A , збільшує частину поглинання їх загальної ефективності.

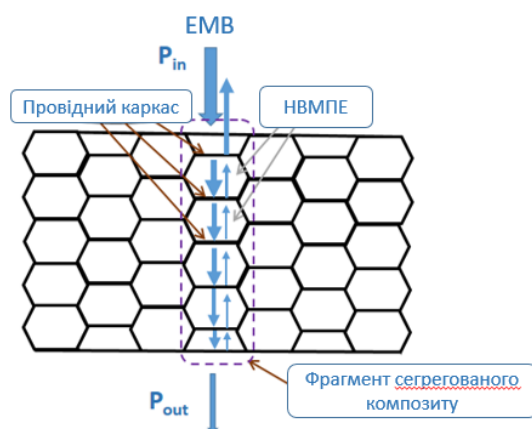


Рис. 4.4. Схематичне зображення багаторазового відбивання в відокремленій композитній структурі.

При першому наближенні сегреговану структуру можна розглядати як сукупність малих багатошарових блоків із чергуванням товстих полімерних і

тонких шарів наповнювача, як показано на рис. 4.4. Для багат шарових екранів [17, 18, 19] таке квазіперіодичне розташування матеріалів низької та високої провідності, що відбуваються в межах сегрегованих полімерних композитів, сприяє підвищенню поглинання електромагнітного випромінювання за рахунок багаторазових внутрішніх відбиттів.

На рис. 4.4 показано, що потужність P_{in} падаючої хвилі, що падає вздовж сегрегованої структури, втрачає малі частини потужності P при відображенні на кожному полімер-блоці.

В результаті передана потужність P_{out} набагато нижче через багаторазові внутрішні відбиття, які відображаються в поглинаючому параметрі. Як зазначено авторами [20, 21], композити, що володіють ефективністю екранування ≥ 20 дБ, придатні для застосування в промислових областях як захисні матеріали. Всі досліджені сегреговані композити, з вмістом наповнювача 2Гр, 3.5ТРГ, 5ТРГ та 20А, задовольняють цій умові, але у випадку Гр і ТРГ така висока ефективність досягається при малих концентраціях нанонаповнювачів. Антрацит, як мікронаповнювач, вимагає великого вмісту частинок в композиті для забезпечення високого рівня SE_T . Таким чином, композит НВМПЕ+20А показує величину екранування SE_T (33 дБ), яку можна порівняти з композитом НВМПЕ+5ТРГ (37 дБ). Отже, можна зробити висновок, що нанонаповнювачі з високими “aspect-ratio” покривають зерна полімеру більш щільними шарами і створюють більш досконалі каркаси в полімері.

4.1.3. Зв'язок між електропровідністю та параметрами екранування.

Іншою важливою залежністю є ступінь впливу провідності композитів на їх захисні характеристики. Ефективність екранування електромагнітного випромінювання SE_T може бути записана як функція імпедансу матеріалу (η і η_0), товщини зразка h і глибини скін-шару δ [22, 23]:

$$\begin{aligned} SE_T &= SE_A + SE_R + SE_{MR} = \\ &= 20 \log \left(e^{\frac{h}{\delta}} \right) + 20 \log \left(\frac{\eta}{4\eta_0} \right) + 20 \log \left(1 - e^{\frac{2h}{\delta}} \right) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Товщина скін-шару вказує на глибину, на якій електромагнітне випромінювання послаблюється в e разів і є функцією частоти f , магнітної проникності μ і електропровідності σ :

$$\delta = (\pi f \mu \sigma)^{-0,5} \quad (4.2)$$

Глибина скін-шару зменшується зі збільшенням провідності матеріалу, магнітної проникності та частоти. Опір $\eta = |E|/|H|$ можна записати наступним чином [22, 23]:

$$\eta = \left(\frac{2\pi f \mu}{\sigma}\right)^{0,5}, \eta_0 = \left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{0,5} \quad (4.3)$$

З урахуванням рівнянь (4.1) - (4.3), вирази поглинання SE_A та відбиття SE_R електромагнітного випромінювання мають такі форми [23-26]:

$$SE_A = C_1 + C_2 h(f \mu \sigma)^{0,5} \quad (4.4)$$

$$SE_R = C_3 + 10 \log\left(\frac{\sigma}{2\pi f \mu}\right) \quad (4.5)$$

$$SE_T = SE_A + SE_R \quad (4.6)$$

де $C_1 = 4$ дБ відповідає поглинанню при низьких концентраціях і низькій електропровідності наповнювача. Значення коефіцієнтів C_2 і C_3 дорівнюють 0,0015 і 108 відповідно, і збігаються з наведеними в [25, 26]. Як було зазначено, параметром SE_{MR} можна знехтувати при $SE_T \geq 15$ дБ [21].

Як впливає з (4.4) і (4.5), обидва параметри, SE_A і SE_R , зростають зі збільшенням провідності σ . В роботі [27] вказують на те, що як поглинання, так і відбиття зростають зі збільшенням провідності; однак, збільшення SE_A є більш важливим, ніж у SE_R . Стратегія, що базується на підвищенні провідності і більш високому вмісті наповнювача, не є ефективним способом досягнення високої ефективності екранування. Щоб отримати більш високе співвідношення між SE_A і SE_R , повинні застосовуватися різні способи організації структури захисного матеріалу. Одним з них є створення сегрегованої структури провідного наповнювача в композиті.

Співвідношення між параметрами ефективності екранування (SE_A , SE_R , SE_T) і провідністю σ при $f = 27$ ГГц для всіх досліджуваних композитів отримано за допомогою рівнянь (4.4) - (4.6) і представлені на Рис.4.5.

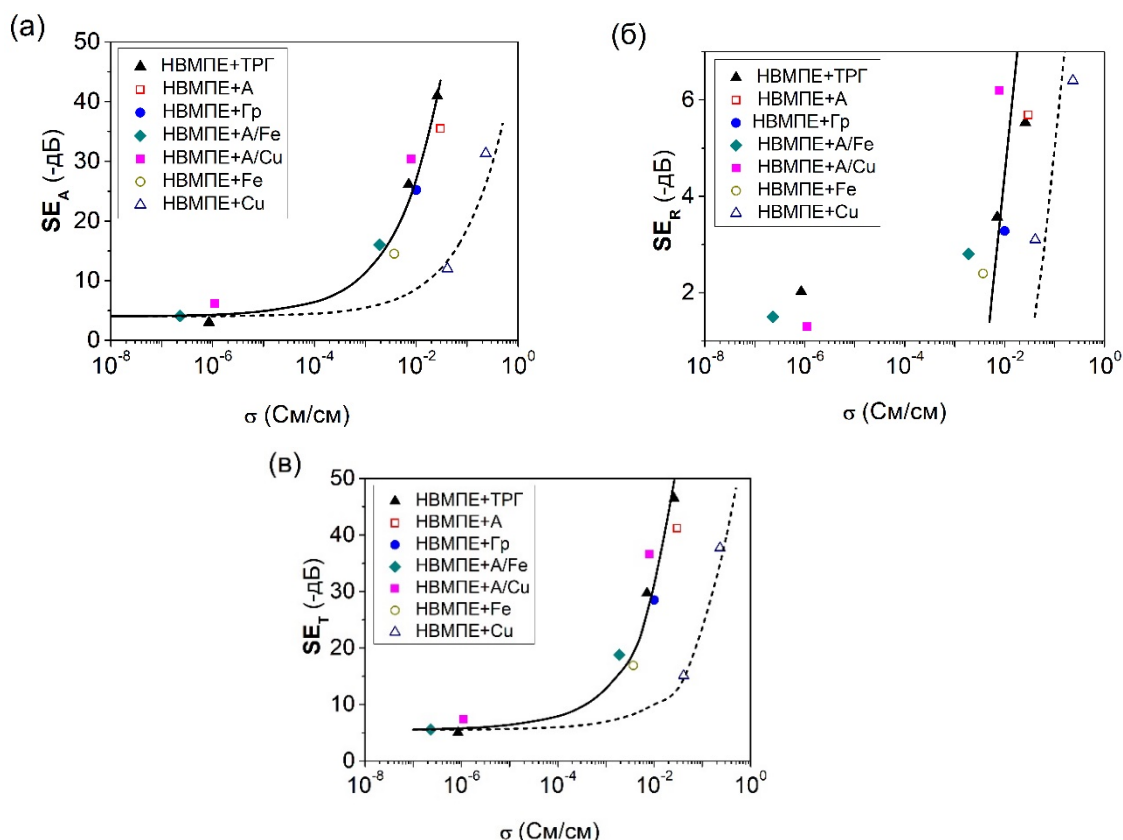


Рис. 4.5. Взаємозв'язок між провідністю σ і показниками ефективності екранування поглинання SE_A , відбиття SE_R і загальної SE_T . Символи є експериментальними значеннями для різних систем (відповідно до даних, наведених у Таблиці 4.1 і зведених до товщини 1,7 мм для композитів наповнених карбоновими наповнювачами), суцільні лінії – обчислені за рівняннями (4.4) - (4.6) для карбонових і гібридних наповнювачів, пунктирна лінія – розрахунок для композиту, наповненого міддю Cu.

Як показано на Рис.4.5а експериментальні результати добре збігаються з розрахунковою кривою SE_A для всіх композитів, за винятком Cu. Ці дані показують, що помітне збільшення ефективності поглинання SE_A цього композиту починається тоді, коли його провідність перевищує $\sigma = 10^{-3}$ Cm/cm. Для композиту наповненого міддю (Cu) таке збільшення SE_A спостерігається при значенні провідності на порядок вище. Більш низьку ефективність цієї системи можна пояснити великими розмірами частинок мідного наповнювача (~50 мкм). Розрахунок SE_R (рис. 4.5б) показує дуже різку залежність від збільшення провідності, тоді як зі значенням провідності менше 10^{-2} Cm/cm, SE_R переходить

в від'ємну область. Автори [23] зазначають, що для того щоб мати позитивні значення для SE_R , провідність повинна бути вище 1 См/см.

Для композиту наповненого міддю (Cu) таке збільшення SE_A спостерігається при значенні провідності на порядок вище. Більш низьку ефективність цієї системи можна пояснити великими розмірами частинок наповнювача (~ 50 мкм). Це, у свою чергу, призводить до невеликої питомої поверхні наповнювача з великими частинками.

Розрахунок SE_R (рис. 4.5б) показує дуже різку залежність від збільшення провідності, тоді як зі значенням провідності менше 10^{-2} См/см, SE_R переходить в негативну область. Автори [22] зазначають, що для того щоб мати позитивні значення для SE_R , провідність повинна бути вище 1 См/м. Значення SE_T , обчислені за формулою. (4.6) (рис. 4.5в) також добре корелюють з експериментальними даними, виявляючи ті ж закономірності, що і попередні залежності.

На рис. 4.6 показано взаємозв'язок між електропровідністю композитів σ та їх SE_T та SE_R , на основі літературних даних [23, 25-35] для систем з випадковим розподілом наповнювача. Збільшення SE_T для різних композитів спостерігається в діапазоні значень їх провідності, які перекриваються трьома порядками від 10^{-3} до 10^2 См/см. У всіх досліджуваних системах, за винятком [25], використовували однакові наповнювачі – одношарові або багатшарові карбонові нанотрубки, але полімерні матриці були різними.

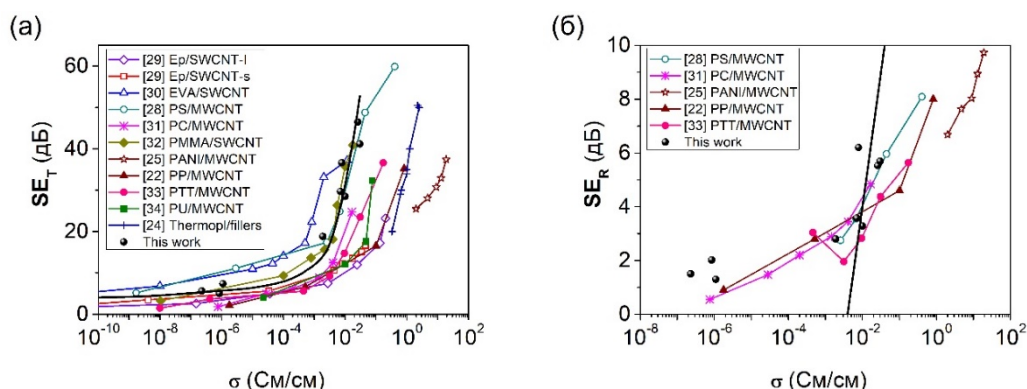


Рис. 4.6. а - взаємозв'язок між провідністю і ефективністю екранування SE_T згідно з літературними даними та результатами дослідження; б - вплив провідності на ефективність відбивання SE_R . Символи є експериментальними значеннями, чорні суцільні лінії розраховували за формулами. (4.4) - (4.6).

Очевидно, метод приготування композитів, тип нанотрубок та їх розподіл в обсязі полімерної матриці впливають на електричні та екрануючі характеристики композитів, що є джерелом досить широкого розсіювання електромагнітного випромінювання. З рис. 4.6 видно, що підвищення ефективності екранування композитів, отриманих у цьому дослідженні, відбувається при більш низьких значеннях провідності i , відповідно, при більш низьких концентраціях наповнювача, ніж було описано в цитованих посиланнях. Винятком є композит EVA-SWCNT [31], але його кращі захисні властивості можуть бути викликані великою товщиною зразка (3,5 мм), в той час як товщина інших композитів складала від 1 до 2 мм. Основною причиною кращого екрануючого ефекту при меншій провідності є сегрегована структура композитів, яка, як показано вище, є більш ефективною для поглинання електромагнітної енергії порівняно з системами, що містять статистично розподілені частинки наповнювача. Порівняння сегрегованих композитів і композитів зі статистичним розподілом наповнювачів щодо ефективності екранування свідчить про важливу роль просторового розподілу провідних частинок наповнювача в обсязі полімеру. Формування регулярного каркаса з періодом, рівним розміру полімерних зерен, який складається з провідних частинок з високою локальною концентрацією ϕ_{loc} , призводить до високої ефективності поглинання електромагнітного випромінювання при низькій середній концентрації провідного наповнювача по всьому об'єму композиту. Нанорозмірні частинки вуглецевого наповнювача виявилися більш ефективними у створенні поглинаючого каркаса, ніж вуглецеві частинки більшого розміру. Експериментальні значення SE_R , отримані для досліджених композитів, збігаються з літературними даними (рис. 4.6б). Тим часом теоретичний розрахунок цього параметра за рівнянням (4.5) погано узгоджується з експериментальними даними і демонструє занадто різку залежність від провідності в порівнянні з експериментальними значеннями SE_R , які ростуть більш гладко.

4.1.4. Вплив товщини зразка на ефективність екранування ЕМВ.

Оскільки SE_A залежить від товщини зразка (див. Рівняння (4.4)), то проаналізовано опубліковані дані для залежності SE_T від товщини зразків [22, 30, 32, 34, 36]. Результати показані на рис.4.7.

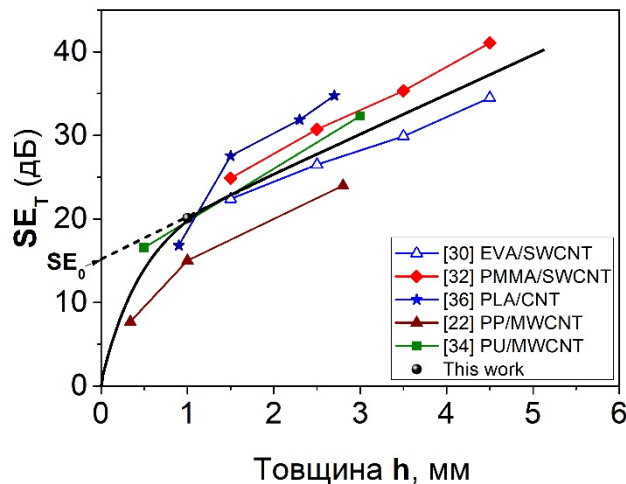


Рис.4.7. Залежність ефективності екранування від товщини зразка. Лінія проведена рукою.

Критерій товщини зразка в рівнянні (4.1) – співвідношення h/δ . Глибина скін-шару δ в провідному композиті може бути оцінена з наступного рівняння [23]:

$$SE_A = 8,7 \frac{h}{\delta} \quad (4.7)$$

Припускаючи $h = 1.5\text{mm}$ і $SE_A = 15\text{ dB}$, можна отримати значення скін-шару $\delta = 0.87\text{ мм}$. Отже, таке зменшення товщини зразка, коли значення h наближається до значення δ (співвідношення складає $h/\delta = 1$), призводить до зменшення загальної ефективності SE_T за рахунок внеску SE_{MR} . Як було показано [22], внесок багаторазових відбиттів в ефективність екранування можна знехтувати, коли зразок товщий за скін-шар. Згідно [35], механізм сумарного SE_T змінюється, коли відношення h/δ досягає 1.3.

SE_0 – мінімальна ефективність екранування, над якою внесок множинних відбиттів стає незначним, а залежність SE_T від товщини зразка визначається

тільки параметром SE_A рівняння (4.1). Дійсно, багаторазові відбиття незначно малі, коли SE_T перевищує 15 дБ [21, 37-40].

4.2. Екрануючі властивості сегрегованих композитів з гібридними нанокарбоновими наповнювачами.

4.2.1. Електропровідність композитів з гібридним типом наповнювача на постійному струмі.

На Рис.4.8 показана електропровідність сегрегованих систем з нановуглецевими мононаповнювачами, ГНП і КНТ та з гібридним наповнювачем, ГНП/КНТ. Як видно з рисунка, всі системи показують перколяційну поведінку з різними значеннями порогу перколяції і можуть бути описані наступними співвідношеннями [41]:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \text{ при } \varphi > \varphi_c, \quad (4.8)$$

де t – критичний індекс, φ_c – критична концентрація або, іншими словами, поріг перколяції, σ_0 – провідність дисперсної фази.

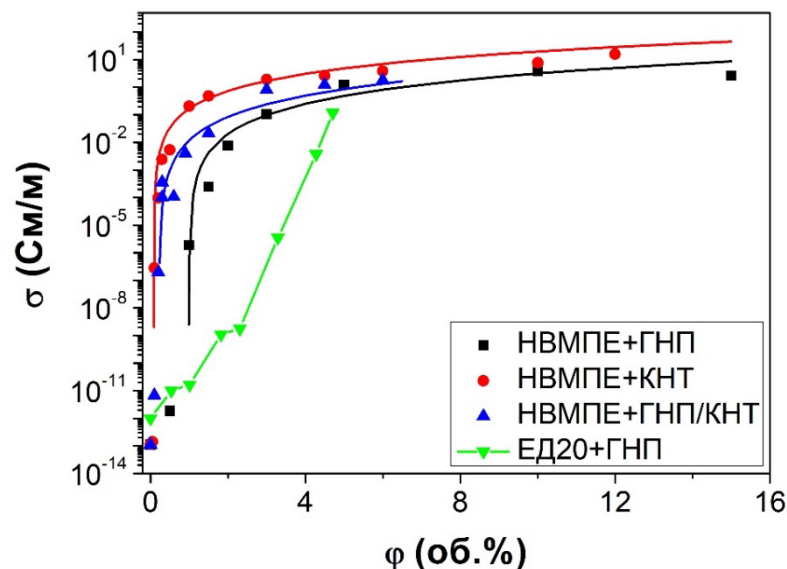


Рис. 4.8. Концентраційна залежність провідності для сегрегованих композитів на основі НВМРЕ, наповнених мононаповнювачами, ГНП або КНТ та гібридним наповнювачем ГНП/КНТ (вагове співвідношення GNP:CNT 2:1) і для композиту на основі епоксидної смоли зі статистичним розподілом наповнювача ГНП.

Найнижчий поріг перколяції ϕ_c (0.09 об.%) спостерігався для сегрегованого композиту на основі НВМПЕ, наповненого карбоновими нанотрубками, а для композиту, наповненого графітовими нанопластинами, поріг перколяції значно вище і дорівнює 0,99 об.%. Заміна 2D частинок ГНП на 1D частинки КНТ призводить до зниження порогу перколяції до 0,23 об.%. Як зазначалося вище, таке зниження порога перколяції при підміні ГНП на КНТ пояснюється перевагою 1D КНТ як наповнювача, який легко утворює провідну мережу при малому вмісті наповнювача [42, 43]. У випадку сегрегованого композиту гібридні 1D/2D карбонові частинки селективно розподіляються між великими гранулами НВМПЕ і локальна концентрація наповнювача більше, ніж середній вміст наповнювача в композиті. В результаті, провідні формуються переважно в областях між гранулами полімеру, коли 1D, а також 2D, нанонаповнювачі контактують один з одним і композит стає електропровідним. Для порівняння надано дані для композитів з мононаповнювачем ГНП на основі епоксидної смоли (ЕД20+ГНП) зі статистичним розподілом наповнювача [44]. І, як видно з Рис.4.8, перколяційний перехід для композиту з випадковим розподілом наповнювача ЕД+ГНП ширший, ніж для сегрегованих систем НВМПЕ+ГНП і відбувається при концентрації $\phi_c = 3.2$ об.%.

Експериментальні значення порога перколяції (критична концентрація ϕ_c), критичного індексу t і електропровідності наповнювача σ_0 зведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Параметри перколяційного переходу в композитах нанокарбон/полімер.

Композит	ϕ_c , об. %	t	σ_0 , См/м
НВМПЕ+ГНП	0.99	2.3	794
НВМПЕ+КНТ	0.09	2.0	$2 \cdot 10^3$
НВМПЕ+ГНП/КНТ	0.23	2.35	$1.1 \cdot 10^3$
ЕД20+ГНП	3.2	3.7	$2 \cdot 10^5$

Як бачимо, ці параметри визначаються структурно-морфологічними характеристиками наповнювача: розміром частинок наповнювача,

співвідношенням сторін (aspect ratio) і типом просторового розподілу частинок наповнювача в полімерних композитах. Отже, у випадку композиту ЕД20+ГНП зі статистичним розподілом пластинчастих частинок ГНП, момент утворення нескінченного провідного кластеру (поріг перколяції) відбувається при значно більшому об'ємному вмісті наповнювача, а перехід перколяції – ширший. У випадку сегрегованих композитів НВМПЕ+нанокарбон локально розподілені електропровідні вуглецеві наночастинки на границях між гранулами полімеру (вони виступають в якості виключеного обсягу, в який частинки наповнювача не проникають), безсумнівно, збільшують ефективні концентрації наповнювачів, що утворюють провідні шляхи і таким чином збільшують електропровідність і зменшують поріг перколяції. Очевидно, що товщина нановуглецевої мережі навколо частинок поліетилену зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. Більш того, більш компактний інтерфейс НВМПЕ+нанокарбон означає більш тісний контакт частинок вуглецевих наповнювачів і менший контактний опір, що призводить до більш високої електропровідності.

Зниження порогу перколяції і більш високе значення електропровідності в сегрегованих полімерних композитах з гібридним наповнювачем ГНП/КНТ порівняно з сегрегованими композитами з монопровідником ГНП можна пояснити більш ефективним формуванням електропровідної мережі при наявності 1D і 2D вуглецевих наночастинок з високим співвідношенням сторін (aspect ratio).

4.2.2. Екрануючі властивості композитів з моно- та гібридним наповнювачами.

Низький поріг перколяції ϕ_c і відносно висока електропровідність композитів нановуглецю/полімеру з сегрегованою структурою наповнювача (аналогом електропровідного 3D-каркасу) забезпечить хороші захисні властивості цих матеріалів, оскільки електропровідність є одним з основних параметрів, які визначають високі відбиваючі та поглинаючі властивості електромагнітного випромінювання (ЕМВ).

Ефективність екранування ЕМВ (SE_T) і втрати відбиття (RL) (у дБ) для екрануючого матеріалу описуються наступними рівняннями [45]:

$$SE_T = 10 \lg T, RL = 10 \lg R, \quad (4.9)$$

де індекси передачі ЕМВ (T) і відбиття (R) визначаються як $R = |E_R/E_I|^2$, $T = |E_T/E_I|^2$, а E_I , E_R , E_T – напруженість електричного поля падаючої, відбитої, і переданої хвилі відповідно. Потужність поглинених хвиль (A) пов'язана з передачею ЕМВ (T) і індексами відбиття (R) за рівнянням енергетичного балансу ЕМВ [46], $R + A + T = 1$.

Загальна ефективність екранування матеріалу (SE_T) дорівнює сумі коефіцієнта поглинання (SE_A), коефіцієнта відбиття (SE_R) і коефіцієнта множинного відбиття (SE_I):

$$SE_T = SE_A + SE_R + SE_I \quad (4.10)$$

Останній згаданий коефіцієнт є значним у тонких екрануючих зразках з високою провідністю або в зразках з низьким рівнем втрат при $SE_A \leq 10-15$ дБ [47].

Значення SE_T , SE_A і SE_R виражаються через індекси поглинання A , відображення R і передачі T [48]:

$$SE_T = 10 \lg T; SE_R = 10 \lg(1-R); SE_A = 10 \lg\left(\frac{T}{1-R}\right) \quad (4.11)$$

Дані щодо коефіцієнтів відбиття і передачі ЕМВ (у дБ) представлені на Рис.4.9-4.11 для сегрегованих композитів з карбоновими мононаповнювачами (ГНП або КНТ) і для композитів з гібридним наповнювачем ГНП/КНТ. Товщина зразків становила 1 мм.

Як видно з наведених даних, збільшення вмісту нановуглецевого наповнювача в сегрегованих композитах призводить до достатнього підвищення ефективності екранування ЕМВ та втрат відбиття внаслідок утворення щільної провідної мережі в сегрегованих композитах та покращення електропровідності композитів. Найбільш виражене підвищення ефективності екранування спостерігалось для композитів з гібридним нанокарбоновим наповнювачем.

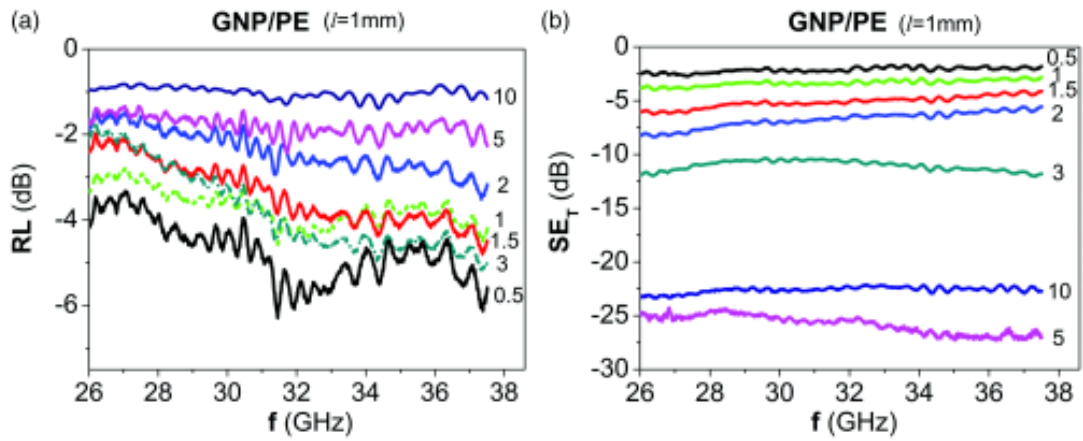


Рис. 4.9. Втрати відбиття RL (a) і ефективність екранування SE_T (b) для сегрегованих композитів на основі НВМПЕ з різним вмістом ГНП (числа кривих означають зміст ГНП в об.%).

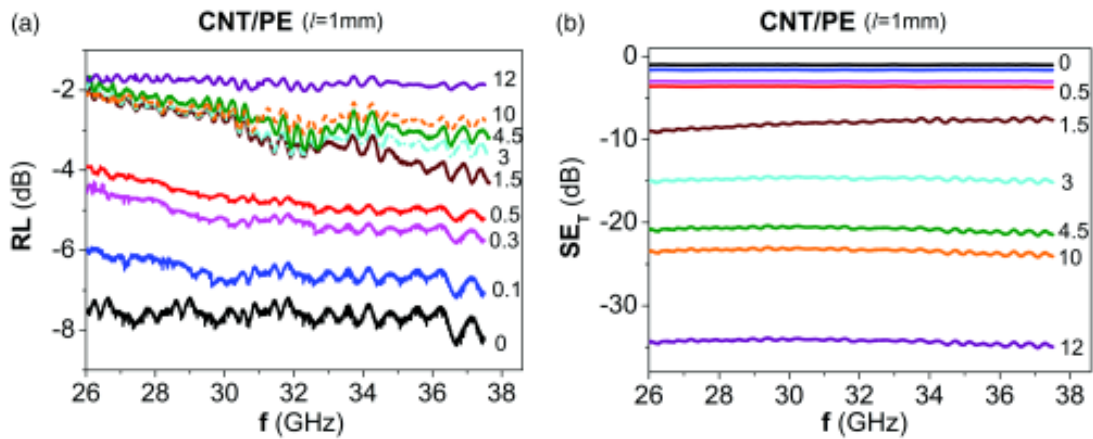


Рис. 4.10. Втрати відбиття RL (a) та ефективність екранування SE_T (b) для сегрегованих композитів на основі НВМПЕ з різним вмістом КНТ (числа кривих означають вміст КНТ у об.%).

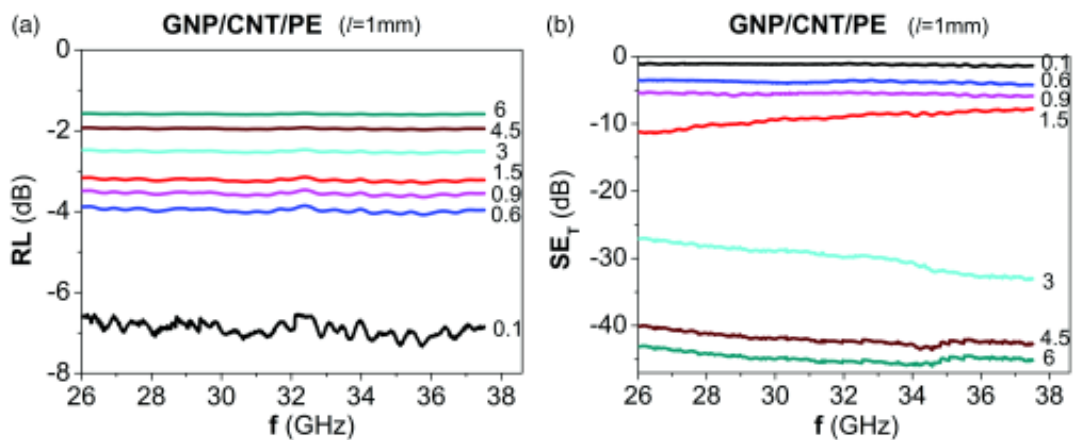


Рис.4.11. Втрати відбиття RL (a) і ефективність екранування SE_T (b) для сегрегованих композитів на основі НВМПЕ з різним вмістом гібридного наповнювача ГНП/КНТ (числа на кривих означають вміст ГНП/КНТ в об.%).

Для сегрегованих композитів на основі НВМПЕ, наповненого 6,0 об.% ГНП/КНТ, ефективність екранування SE_T складала 42 дБ при 26 ГГц і трохи збільшувалась з частотою ЕМВ. Важливо відзначити, що ефективність екранування у випадку сегрегованих композитів з мононаповнювачем (ГНП або КНТ) приблизно однакова для такого ж вмісту нанокарбона до 4 об.%. Як було зазначено на початку, в літературі представлені дані про захисні властивості сегрегованих композитів, що стосуються в основному частоти ЕМВ Х-діапазону (8-12 ГГц) і лише деякі публікації представляють дані про захист ЕМВ для вищого діапазону частот. Таблиця 4.3 узагальнює дані про провідність на постійному струмі і середній SE_T для сегрегованих композитів, наповнених частинками нанокарбону, представленими в літературі та даними цього дослідження.

Таблиця 4.3. Провідність на постійному струмі і середній SE_T для сегрегованих композитів, наповнених частинками нановуглецю.

Композит	Вміст наповнювача, %	Товщина зразка, мм	σ_{DC} , См/см	SE_T (дБ)	Частота (ГГц)	Посилання
CNT/PE	5 мас.%	2.1	70	45-50	8-12	[49]
CNT/PE	10 мас.%	1.0	1	50	8-12	[50]
CNT/PP	5 мас.%	2.2	117	48	8-12	[51]
GNP/PE	15 мас.%	1.1	100	33	8-12	[52]
GNP/PEI	10 мас.%	2.3		20	8-12	[53]
r-GO/PS	3.7 мас.%	2.5	43.5	40-57	8-12	[54]
CNT/Cellulose	9.1 мас.%	0.2	375	20	15-40	[55]
CNT/PE	4.5 об.%	1.0	2.6	21	26-37.5	Дана робота
GNP/PE	5.0 об.%	1.0	1.23	26	26-37.5	Дана робота
GNP/CNT/PE	4.5 об.%	1.0	1.21	42	26-37.5	Дана робота

PE: поліетилен; PP: поліпропілен; PEI: полієфірімід; PS: полістирол

Як видно з Таблиці 4.3, розроблені сегреговані композити ГНП/КНТ/ПЕ (при ваговому співвідношенні між ГНП:КНТ 2:1) характеризуються досить високими значеннями екранування ЕМВ SE_T при товщині зразка 1 мм у частоті діапазон 26-37,5 ГГц. Відомо, що збільшення товщини зразка сприятиме

збільшенню SE_T , оскільки екранування за рахунок поглинання SE_A пов'язане з товщиною зразка l як $SE_A = 8.7l\sqrt{\pi f\mu\sigma}$, де μ і σ – магнітна проникність і електропровідність композиту [56].

Для того, щоб оцінити внесок у загальну SE_T через затухання відображення та поглинання ЕМВ та його зміни з вмістом наповнювача, ми визначили параметри екранування SE_R та SE_A за допомогою рівняння (4.11).

На Рис. 4.12а, б, в показані значення ефективності екранування ЕМВ за рахунок процесів відображення і поглинання електромагнітних хвиль від вмісту наповнювача для всіх досліджених сегрегованих композитів на основі НВМПЕ.

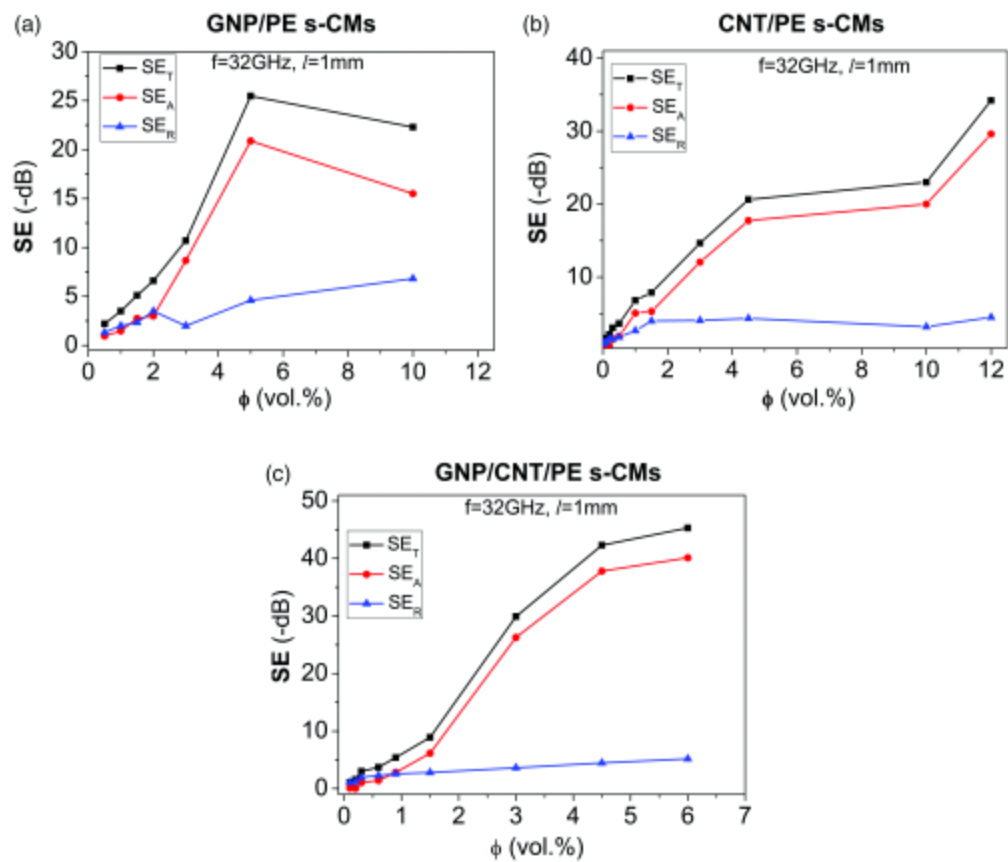


Рис. 4.12. Ефективність екранування параметрів поглинання SE_A , відображення SE_R і загального SE_T для сегрегованих композитів на основі НВМПЕ та вмісту нанокарбонового наповнювача на частоті 32 ГГц: а) GNP / PE CMs; б) УНТ / ПЕ КМ; в) GNP / CNT / PE CM.

Як видно з даних, за низького вмісту наповнювачів значення SE_R та SE_A є близькими. При збільшенні вмісту нанонаповнювача вище порогу перколяції

параметр, обумовлений поглинанням ЕМВ SE_A , значно зростає, в той час як екранування за рахунок відбиття SE_R зростає незначно. Найбільше поглинання ЕМВ відбувається в зразках з гібридним наповнювачем ГНП/КНТ. Цей результат означає, що композити мають високу здатність поглинати електромагнітне випромінювання, незважаючи на те, що велика частина ЕМВ (близько 70% для високонаповнених композитів) відбивається на першій межі зразка (як це видно з рис. 4.9а, 4.10а і 4.11а) і лише 30% ЕМВ потрапляють в зразок.

На Рис.4.13 представлена ефективність екранування SE_T від вмісту наповнювача (Рис. 4.13а) для сегрегованих композитів і діаграми SE_T , SE_R , SE_A (Рис.4.13б) для композитів з вмістом різних карбонових наповнювачів 5 об.% при $f = 32$ ГГц. Для порівняння також представлені параметри екранування для композиту зі статистичним розподілом ЕД20+ГНП.

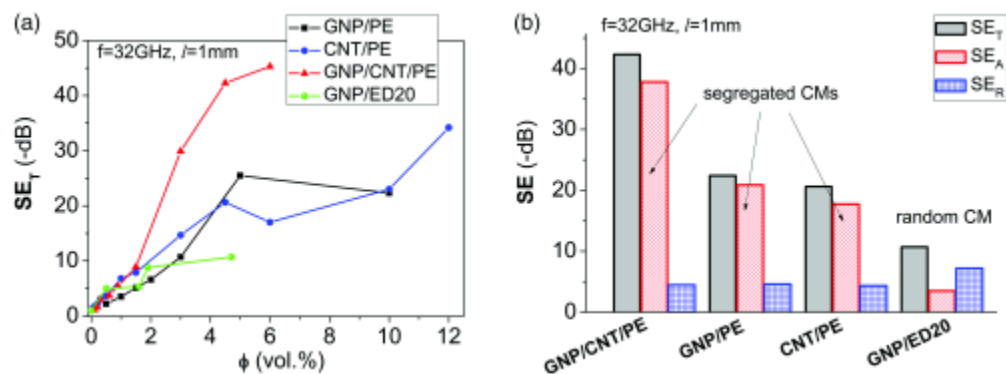


Рис. 4.13. Ефективність екранування при $f = 32$ ГГц для сегрегованих композитів на основі НВМПЕ та епоксидних композитів зі статистичним розподілом наповнювача: а) SE_T від об'ємного вмісту наповнювача, б) діаграма SE_A , SE_R та SE_T для композитів з 5 об.% нанокарбонових наповнювачів.

Як видно, в сегрегованих композитах механізм поглинання ЕМВ переважає порівняно з композитом ЕД20+ГНП з випадковим розподілом частинок ГНП. В композиті ЕД20+ГНП екранування внаслідок відбиття вище, ніж екранування через поглинання ЕМВ. Така велика різниця у значеннях SE_R та SE_A може пояснюватися різною просторовою структурою електропровідних мереж, утворених у випадкових та відокремлених полімерних композитах. У

випадку композиту зі статистичним розподілом, струмопровідна мережа має ланцюгову структуру, яка утворюється окремими частинками нановуглецю, а у випадку сегрегованих композитів утворюється комірчато-подібний провідний 3D каркас. Ця 3D-структура наповнювача забезпечує численні відбиваючі і адсорбційні провідні інтерфейси (ГНП або КНТ провідні шари), що призводять до кращого SE_T ЕМВ і механізму домінуючого поглинання випромінювання.

Передача електромагнітних хвиль через сегреговану структуру аналогічна передачі ЕМВ через багатошаровий екрануючий матеріал, де падаюча хвиля багато разів відбивається і поглинається в кожному шарі такої структури. Отже, сегреговану структуру можна моделювати як сукупність невеликих багатошарових блоків із змінним товщиною діелектричних (полімерних) і тонких провідних (нанокарбонових наповнювачів) шарів, таке представлення аналогічне до структурної схеми Рис.4.4 можна представити і для гібридного наповнювача, яке показано на Рис. 4.14.

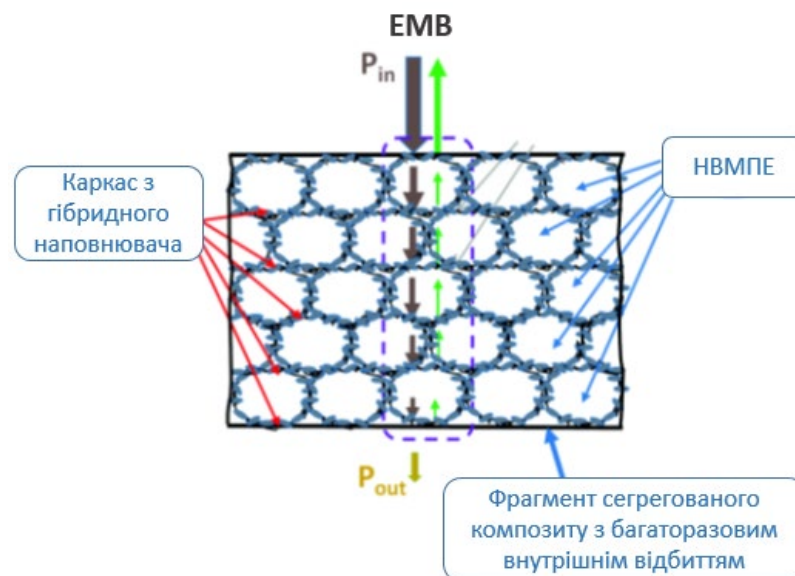


Рис. 4.14. Схематичне зображення багаторазового внутрішнього відбивання в сегрегованому композиті.

Як було показано для багатошарових екрануючих матеріалів [45, 57-60], таке квазіперіодичне розташування матеріалів з низькою та високою провідністю сприяє підвищенню поглинання ЕМВ за рахунок багаторазового

відображення всередині сегрегованих композитних матеріалів. Для набору цих діелектричних (НВМПЕ) і провідних (вуглецевих) шарів індекс передачі ЕМВ може бути представлений наступним виразом [61]:

$$SE_T = 20 \lg \left(\prod_{j=1}^n \left| \frac{(X_j + Z_j)}{(X_j + Z_{j+1})} \cdot \exp(-\gamma_j d_j) \right| \right) \quad (4.12)$$

де $Z_j(X_j)$ – вхідний (вихідний) імпеданс для j -го шару, визначений наступним чином:

$$Z_j = \frac{Z_0}{\sqrt{\varepsilon_{rj}^* \mu_{rj}^*}} \quad (4.13)$$

$$X_j = \frac{Z_j (X_{j-1} + Z_j \cdot \tanh(\gamma_j \cdot d_j))}{(Z_j + X_{j-1} \cdot \tanh(\gamma_j \cdot d_j))} \quad (4.14)$$

$$\gamma_j = i \cdot k_{zj}, \quad k_{zj} = k_0 \cdot \sqrt{\varepsilon_{rj}^* \mu_{rj}^*}$$

де $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0} = 377 \, \Omega$; $k_0 = 2\pi / \lambda$ – хвильовий вектор у вільному просторі, $\lambda = C_0 / f$; λ і f – довжина хвилі і частота; $C_0 = 3 \cdot 10^8$ м/с; $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$ і $\mu_r^* = \mu_r' - i\mu_r''$ – відносна комплексна проникність і відносна комплексна проникність середовища відповідно; d_j – товщина шару.

Як видно з рівняння (4.12), ефективність екранування значно зростає зі збільшенням кількості, товщини та електропровідності шарів нановуглецю внаслідок більш високих втрат поглинання ЕМВ. На Рис. 4.14 показано, що падаюча потужність ЕМВ стає меншою, проходячи через сегреговану структуру і втрачаючи малі частини при відбитті на кожній міжфазній границі, а також ЕМВ поглинається в кожному шарі нанокарбону. В результаті, передана потужність набагато нижче через багаторазові відображення, які грають роль поглинаючої частини.

Висновки до четвертого розділу

Полімерні композити на основі НВМПЕ і вуглецевих нано- і мікронаповнювачів створюють сегреговану структуру, яка складається з упорядкованого розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці у вигляді регулярної основи з періодом, рівним розміру полімерних зерен. Сегрегована структура може бути охарактеризована двома значеннями концентрації наповнювача, φ_{loc} – справжньою локальною концентрацією наповнювача в стінці каркаса і φ , яка є середньою концентрацією наповнювача, що відноситься до всього обсягу полімерної матриці, з умовою $\varphi \gg \varphi_{loc}$. Це призводить до низького порогу перколяції сегрегованих систем в порівнянні з системами зі статистичним розподілом.

Збільшення електропровідності композитів разом із збільшенням вмісту вуглецевого наповнювача призводить до істотного збільшення SE_A і SE_T . В сегрегованих полімерних композитах параметри екранування значно збільшуються за рахунок поглинання, викликаного внутрішнім відбиттям на провідних стінках каркаса, що складається з високої концентрації провідних частинок φ_{loc} .

Було встановлено, що вуглецеві нано- і мікронаповнювачі створюють найбільш ефективну основу, яка забезпечує високий рівень поглинання ЕМВ при низьких концентраціях. Наприклад, високі значення SE_T були досягнуті для нано- і мікронаповнювачів ТРГ (3–5 об.%), Гр (2 об.%) і для мікронаповнювачів А, Сu і Fe (20 об.%). З іншого боку, мікронаповнювач антрациту показав значні результати при поєднанні з металевим наповнювачем. Гібридний композит з комбінованим наповнювачем 10А/10Сu продемонстрував SE_T на рівні з 20Сu, незважаючи на нижчу провідність антрациту. Причиною цього ефекту може бути його специфічна структура, що складається з укладених вуглецевих пластин, що викликають явища багаторазових відображень електромагнітних хвиль.

Отримані результати свідчать про перспективність використання вуглецевих нанорозмірних і мікророзмірних наповнювачів як ефективних захисних матеріалів.

Порівняння впливу електропровідності на ефективність екранування композитів із сегрегованою структурою, отриманими в даній роботі, та літературних даних для композитів з випадковим розподілом наповнювачів показує здатність сегрегованих структур надавати захисні властивості композиту з меншою провідністю і, відповідно, більш низькою концентрацією провідного наповнювача.

SE_T швидко зменшується, коли товщина досліджуваного зразка наближається до глибини скін-шару за рахунок внеску негативного параметра SE_{MR} . При товщині зразка більше 1,5 мм, залежність $SE_T = f(h)$ є лінійною внаслідок внеску SE_A , в той час як багаторазове відбиття SE_{MR} стає незначним.

Синергічний ефект для електромагнітного екранування спостерігається в сегрегованих композитах з гібридним наповнювачем ГНП/КНТ, тоді як електропровідність для сегрегованих композитів, наповнених ГНП, КНТ або ГНП/КНТ з подібним вмістом наповнювача (5 об.%) така ж сама.

Список використаних джерел до четвертого розділу

- [1] S.K. Dhawan, and A. Ohlan, K. Singh, “Designing of nano composites of conducting polymers for EMI shielding,” in *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, B. Reddy, Ed. Croatia: InTech., 2011, pp. 429–482.
- [2] O. Yavuz, M.K. Ram, and M. Aldissi, “Electromagnetic applications of conducting and nanocomposite materials,” in *The New Frontiers of Organic and Composite Nanotechnology*, V. Erokhin, M.K. Ram, and O. Yavuz, Eds. Oxford: Elsevier, 2008, pp. 435–475.
- [3] H. Wang, D. Zhu, W. Zhou, and F. Luo, “Effect of multiwalled carbon nanotubes on the electromagnetic interference shielding properties of polyimide/carbonyl iron composites,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, pp. 6589-6595, 2015.
- [4] A. Ameli, M. Nofar, S. Wang, and C.B. Park, “Lightweight polypropylene/stainless-steel fiber composite foams with low percolation for efficient electromagnetic interference shielding,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 11091-11100, 2014.
- [5] S. Biswas, G.P. Kar, and S. Bose, “Tailor-made distribution of nanoparticles in blend structure toward outstanding electromagnetic interference shielding,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 25448-25463, 2015.
- [6] S.P. Mahapatra, V. Sridhar, and D.K. Tripathy, “Impedance analysis and electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black reinforced microcellular EPDM rubber vulcanizates,” *Polymer Composites*, vol. 29, pp. 465–472, 2008.
- [7] V. Panwar, R.M. Mehra, J.-O. Park, and S. Park, “Dielectric analysis of high-density polyethylene-graphite composites for capacitor and EMI shielding application,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, pp. E610–E619, 2012.

- [8] S. Bal, and S. Saha, “Scheming of microwave shielding effectiveness for X band considering functionalized MWNTs/epoxy composites,” *Materials Science and Engineering*, vol. 115, pp. 012027–012029, 2016.
- [9] M. Arjmand, T. Apperley, M. Okoniewski, and U. Sundararaj, “Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites,” *Carbon*, vol. 50, pp. 5126–5134, 2012.
- [10] J. Lin, H. Zhang, P. Li, X. Yin, Y. Chen, and G. Zeng, “Electromagnetic shielding of multiwalled, bamboo-like carbon nanotube/methyl vinyl silicone composite prepared by liquid blending,” *Composite interface*, vol. 21, pp. 553–569, 2014.
- [11] AhA. Al-Ghamdi, AtA. Al-Ghamdi, Y. Al-Turki, F. Yakuphanoglu, and F. El-Tantawy, “Electromagnetic shielding properties of graphene/acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites for portable and flexible electronic devices,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 88, pp. 212–219, 2016.
- [12] D.-X. Yan, H. Pang, B. Li, R. Vajtai, L. Xu, P.-G. Ren, J.-H. Wang, and Z.-M. Li, “Structured reduced graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding,” *Advanced Functional Materials*, vol. 25, pp. 559–566, 2015.
- [13] L.V. Silva, S.H. Pezzin, M.C. Rezende, and S.C. Amico, “Glass fiber/carbon nanotubes/epoxy three-component composites as radar absorbing materials,” *Polymer Composites*, vol. 37, pp. 2277-2284, 2016.
- [14] V. Li, Y. Zhao, J. Sun, Y. Hao, J. Zhang, and X. Han, “Mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber/graphene nanosheets/epoxy composite,” *Polymer Composites*, vol. 37, no. 8, pp. 2494-2502, 2016.
- [15] X. Huang, B. Dai, Y. Ren, J. Xu, and P. Zhu, “Preparation and study of electromagnetic interference shielding materials comprised of Ni-Co coated on web-like biocarbon nanofibers via electroless deposition,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, ID 320306, 7 pages, 2015.

- [16] S. Maiti, N.K. Shrivastava, S. Suin, and B.B. Khatua, "Polystyrene/-MWCNT/Graphite nanoplate nanocomposites: efficient electromagnetic interference shielding material through Graphite nanoplate-MWCNT-Graphite nanoplate networking," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 4712–4724, 2013.
- [17] S. Li, X. Li, Q. Deng, and D. Li, "Three kinds of charcoal powder reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites with excellent mechanical and electrical properties," *Materials & Design*, vol. 85, pp. 54–59, 2015.
- [18] H. Gargama, S.K. Chaturvedi, and A.K. Thakur, "Design and optimization of multilayered electromagnetic shield using a real-coded genetic algorithm," *Progress In Electromagnetics Research B*, vol. 39, pp. 241–266, 2012.
- [19] Y. Danlee, I. Huynen, and C. Bailly, "Thin smart multilayer microwave absorber based on hybrid structure of polymer and carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 100, pp. 213105, 2012.
- [20] L.-C. Jia, D.-X. Yan, C.-H. Cui, X. Jiang, X. Ji, and Z.-M. Li, "Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, pp. 9369–9378, 2015.
- [21] S. Maiti, S. Suin, N.K. Shrivastava, and B.B. Khatua, "A strategy to achieve high electromagnetic interference shielding and ultra low percolation in multiwall carbon nanotube-polycarbonate composites through selective localization of carbon nanotubes," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 7979, 2014.
- [22] M. González, G. Mokry, M. Nicolás, J. Baselga, and J. Pozuelo, "Carbon nanotube composites as electromagnetic shielding materials in GHz range," in *Carbon Nanotubes-current Progress of Their Polymer Composites*, M.R. Berber, and I.H. Hafez, Eds. InTech, 2016.
- [23] M.H. Al-Saleh, and U. Sundararaj, "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites," *Carbon*, vol. 47, pp. 1738-1746, 2009.

- [24] H. Wang, D. Zhu, W. Zhou, and F. Luo, "Effect of multiwalled carbon nanotubes on the electromagnetic interference shielding properties of polyimide/carbonyl iron composites," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, pp. 6589–6595, 2015.
- [25] D.M. Bigg, "The effect of compounding on the conductive properties of EMI shielding compounds," *Advances in Polymer Technology*, vol. 4, pp. 255–266, 1984
- [26] P. Saini, V. Choudhary, B.P. Singh, R.B. Mathur, and S. Dhawan, "Polyaniline–MWCNT nano-composites for microwave absorption and EMI shielding," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, pp. 919–926, 2009.
- [27] J.M. Thomassin, C. Jerome, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, and C. Detrembleur, "Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 74, pp. 211–232, 2013.
- [28] M. Arjmand, T. Apperley, M. Okoniewski, and U. Sundararaj, "Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites," *Carbon*, vol. 50, pp. 5126–5134, 2012.
- [29] M.H. Al-Saleh, and U. Sundararaj, "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites," *Carbon*, vol. 47, pp. 2-22, 2009.
- [30] Y. Huang, N. Li, Y. Ma, F. Du, F. Li, X. He, X. Lin, H. Gao, and Y. Chen, "The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites," *Carbon*, vol. 45, pp. 1614-1621, 2007.
- [31] N.C. Das, and S. Maiti, "Electromagnetic interference shielding of carbon nanotube/ethylene vinyl acetate composites," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 1920–1925, 2008.
- [32] M. Arjmand, M. Mahmoodi, G.A. Gelves, S. Park, and U. Sundararaj, "Electrical and electromagnetic interference shielding properties of flow-

- induced oriented carbon nanotubes in polycarbonate,” *Carbon*, vol. 49, pp. 3430-3440, 2011.
- [33] N.C. Das, Y. Liu, K. Yang, W. Peng, S. Maiti, and H. Wang, “Single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites for electromagnetic interference shielding,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 49, pp. 1627–1634, 2009.
- [34] A. Gupta, and V. Choudhary, “Electromagnetic interference shielding behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 71, pp. 1563–1568, 2011.
- [35] C.-S. Zhang, Q.-Q. Ni, S.-Y. Fu, and K. Kurashiki, “Electromagnetic interference shielding effect of nanocomposites with carbon nanotube and shape memory polymer,” *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2973–2980, 2007.
- [36] C.-H. Cui, D.-X. Yan, H. Pang, X. Xu, L.-C. Jia, and Z.-M. Li, “Formation of a segregated electrically conductive network structure in a low-melt-viscosity polymer for highly efficient electromagnetic interference shielding,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, pp. 4137–4145, 2016.
- [37] S. Maiti, N.K. Shrivastava, S. Suin, and B.B. Khatua, “Polystyrene/-MWCNT/Graphite nanoplate nanocomposites: efficient electromagnetic interference shielding material through Graphite nanoplate–MWCNT–Graphite nanoplate networking,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 4712-4724, 2013.
- [38] Y. Xu, Y. Li, W. Hua, A. Zhang, and J. Bao, “Light-weight silver plating foam and carbon nanotube hybridized epoxy composite foams with exceptional conductivity and electromagnetic shielding property,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, pp. 24131-24142, 2016.
- [39] Ye. Mamunya, L. Matzui, L. Vovchenko, O. Maruzhenko, V. Oliynyk, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Influence of conductive nano- and microfiller distribution on electrical conductivity and EMI shielding properties of

- polymer/carbon composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 170, pp. 51-59, 2019.
- [40] Ye. Mamunya, L. Matzui, O. Maruzhenko, L. Vovchenko, V. Oliinik, S. Pusz, U. Szeluga, and B. Kumanek, “Influence of conductive filler distribution on electrical conductivity and EMI shielding properties of nanocarbon composites,” In Proc. 4th International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016”, 2016, P-541.
- [41] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*. London: CRC press, 1994.
- [42] L. Vovchenko, and V. Vovchenko, “Simulation of percolation threshold in composites filled with conducting particles of various morphologies,” *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 42, no. 1, pp. 70-74, 2011.
- [43] L. Vovchenko, O. Lazarenko, L. Matzui, Yu. Perets, A. Zhuravkov, V. Fedorets, and F. Le Normand, “Mechanical and electrical properties of the epoxy composites with graphite nanoplatelets and carbon nanotubes,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 211, no. 2, 336-341, 2014.
- [44] L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, and V. Launetz, “Electrical and Shielding Properties of Nanocarbon-Epoxy Composites,” in *Conductive Materials and Composites*, V. Mitchell, Ed. New York: Nova Science Publishers, 2016, pp. 29-90.
- [45] L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, and V. Launetz, “The Effect of Filler Morphology and Distribution on Electrical and Shielding Properties of Graphite-Epoxy Composites,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 535, no. 1, 179-188, 2011.
- [46] Z. Wang, and G.-L. Zhao, *Open Journal of Composite Materials*, vol. 3, pp. 17, 2013.
- [47] C.R. Paul, *Electromagnetics for Engineers*. Hoboken, NJ: Wiley, 2004.
- [48] J. Joo, and C.Y. Lee, “High frequency electromagnetic interference shielding response of mixtures and multilayer films based on conducting polymers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 1, pp. 513. 2000.

- [49] L. C. Jia, D. X. Yan, C. H. Cui, X. Jiang, X. Ji, and Z. M. Li, "Electrically conductive and electromagnetic interference shielding of polyethylene composites with devisable carbon nanotube networks," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 36, pp. 9369-9378, 2015.
- [50] M.H. Al-Saleh, "Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites," *Synthetic Metals*, vol. 205, pp. 78-84, 2015.
- [51] H.-Y. Wu, L.-C. Jia, D.-X. Yan, J.-F. Gao, X.-P. Zhang, P.-G. Ren, and Z.-M. Li, "Simultaneously improved electromagnetic interference shielding and mechanical performance of segregated carbon nanotube/polypropylene composite via solid phase molding," *Composites Science and Technology*, vol. 156, pp. 87-94, 2018.
- [52] M.H. Al-Saleh, "Electrical and electromagnetic interference shielding characteristics of GNP/UHMWPE composites," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, pp. 195302, 2016.
- [53] J. Ling, W. Zhai, W. Feng, B. Shen, J. Zhang, and W. Zheng, "Facile Preparation of Lightweight Microcellular Polyetherimide/Graphene Composite Foams for Electromagnetic Interference Shielding," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 7, pp. 2677-2684, 2013.
- [54] D.-X. Yan, H. Pang, B. Li, R. Vajtai, L. Xu, P.-G. Ren, J.-H. Wang, and Z.-M. Li, "Structured Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites for Ultra-Efficient Electromagnetic Interference Shielding," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 4, pp. 559-566, 2015.
- [55] M. Imai, K. Akiyama, T. Tanaka, and E. Sano, "Highly strong and conductive carbon nanotube/cellulose composite paper," *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 10, pp. 1564, 2010.
- [56] M.H. Al-Saleh, and U. Sundararaj, "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites," *Carbon*, vol. 47, no. 7, pp. 1738-1746, 2009.

- [57] H. Gargama, S.K. Chaturvedi, and A.K. Thakur, "Design and optimization of multilayered electromagnetic shield using a real-coded genetic algorithm," *Progress In Electromagnetics Research B*, vol. 39, pp. 241-266, 2012.
- [58] Y. Danlee, I. Huynen, and C. Bailly, "Thin smart multilayer microwave absorber based on hybrid structure of polymer and carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 2, pp. 213105, 2012.
- [59] L.Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, Ye. Mamunya, and O. Maruzhenko, "Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding," *Molecular Crystal and Liquid Crystal*, vol. 672, pp. 186-198, 2019.
- [60] L.Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, Ye. Mamunya, and O. Maruzhenko, "Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding," In Proc. XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11), 2018, pp.138.
- [61] I.Y. Sagalianov, L.L. Vovchenko, L.Y. Matzui, A.A. Lazarenko, V.V. Oliynyk, O.V. Lozitsky, and U. Ritter, " Optimization of multilayer electromagnetic shields: A genetic algorithm approach," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 47, no. 2-3, pp. 263-271, 2016.

РОЗДІЛ 5. П'ЄЗОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З СЕГРЕГОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ НАПОВНЮВАЧА.

5.1. Застосування і використання п'єзореzystивного ефекту для сенсорних матеріалів.

Швидкий розвиток багатофункціональних полімерних нанокомпозитів (ПНК) відкрив нові перспективи для розробки смарт-матеріалів [1-4]. Незрівняні переваги, такі як рентабельність виробництва, легка вага, технологічність і керована мультифункціональність ПНК демонструють великий потенціал в різних областях застосування. Суттєвий поштовх в своєму розвитку ПНК отримали з початком застосування провідних наноматеріалів, наприклад вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в різних сферах техніки. З моменту відкриття п'єзоелектричної відповіді, як теоретично, так і експериментально в 1990 роки, ВНТ надали значного розширення застосування ПНК в якості сенсорних матеріалів. Наприклад, деякі типи полімерних композитів з ВНТ мають потенціал, щоб бути сенсорами деформації/напруги, оскільки зв'язують деформації/стрес із зміною їх електроопору [5]. Це надало можливість розробити такі області їх застосування, як добре розвинені сенсори тиску [6].

Незважаючи на прогрес у вивченні п'єзореzystивної поведінки ПНК на основі термопластичних полімерів, наприклад ПП/ВНТ, інформація про нанокомпозити на основі еластомерів, які можуть слугувати тензорезисторами, рідко зустрічається, хоча такі системи є особливо придатними при великій механічній деформації і можуть мати високу чутливість до дії зусиль [1, 7]. Останнім часом термопластичні еластомери отримали суттєве розповсюдження, оскільки вони мають комбіновані характеристики гумових та пластмасових матеріалів, які є критично важливими для застосування як інженерного термопластичного/еластичного матеріалу. Проте, механічна поведінка еластомерних матеріалів є дуже складною через їх нелінійний відгук, індукований багатьма факторами [8]. Незважаючи на складність характеристик еластомерів, що включають наявність гістерезису втрат енергії через специфічну

молекулярну природу еластомерів, електропровідні еластомерні композиції оцінюються як перспективні гнучкі натяжні датчики для виявлення небезпечних деформацій і вібрацій в транспортних засобах [9, 10], як сенсорний елемент “розумного” одягу [11], в робототехніці і т. і. [12-14]. В даних випадках важливо мати таку величину електричного опору матеріалу, що дозволяє розрізнити малі коливання зусилля/деформації, і який є оборотним і стабільним у часі для багатьох циклів дії навантаження.

В роботах [15-16] п'єзореzystивні сенсори на основі термопластів були отримані шляхом 3D-друку. Результати досліджень продемонстрували [15], що композити на основі термопластичного поліуретану наповненого карбоновими нанотрубками можуть слугувати гарним п'єзореzystивним матеріалом для 3D-друку сенсорів. Також зазначалася перевага напиленого сенсору перед його аналогами, металевою фольгою [16], а саме нижча собівартість, можливість створювати масиви, стійкість до корозії і відсутність необхідності приклеювати сенсор.

Дослідження електро-механічних властивостей композитів на основі поліуретану, наповненого різними карбоновими наповнювачами, проводилось в роботі [17]. Було встановлено, що найнижчий поріг перколяції мав композит наповнений карбоновими нанотрубками. Подальше дослідження його п'єзореzystивних характеристик показало, що наявність подвійного піку на кривих відносної зміни електроопору, що пов'язували з формуванням нових провідних кластерів при реорганізації макромолекул полімерної матриці. Крім термопластичних полімерів в якості полімерної матриці для сенсорних матеріалів можуть використовувати реактопласти, прикладом яких є епоксидні смоли [18-20].

Альтернативою статистичному розподілу наповнювача в полімерній матриці можуть слугувати композити з впорядкованим розподілом наповнювача. Сенсорні матеріали з сегрегованою структурою досліджували в роботах [21-25]. Формування сегрегованої структури в об'ємі композиту різко підвищувало електропровідність і зменшувало поріг перколяції. Результати досліджень

показали [21], що підготовлені сенсорні матеріали з сегрегованою структурою виявили високу чутливість (гауч-фактор ≈ 139) і відтворюваність (400 циклічних випробувань) навіть при деформаціях до 60%. Деформаційні датчики з провідною сегрегованою 3D структурою демонстрували чутливий електричний відгук у великому діапазоні деформацій розтягування (0-100%) і відповідні значення опору при повторних циклах розтягування/звільнення [22]. Відмінні властивості композитів були віднесені до критичної ролі наповнювача, карбонових нанотрубок, які сприяли формуванню струмопровідної 3D структури і суттєво посилювали стійкість зразку.

Класична сегрегована структура була сформована на основі надвисокомолекулярного поліетилену, наповненого нанодисперсною сажею [23]. Використання сегрегованої структури дозволило сформувати сенсорний електропровідний матеріал зі значно нижчим вмістом наповнювача, порівняно зі статистичним розподілом.

5.2. Формування сегрегованого нанокompозиту на основі еластомеру та гібридного наповнювача.

Методом компактування були сформовані композити, які мали сегреговану структуру провідного наповнювача, тобто структуру, в якій частинки провідного наповнювача упорядковані в полімерній матриці у вигляді каркасу. Спочатку формується механічна суміш двох порошків, полімеру і наповнювача, з розмірами частинок D і d відповідно, причому повинна виконуватися умова $D \gg d$, також полімер повинен мати високу в'язкість. В такому випадку частинки наповнювача опудрюють поверхню частинок полімеру і при подальшому гарячому компактуванні (пресуванні при температурі вищій за температуру розм'якшення полімеру) залишаються на границях між зернами полімеру, утворюючи каркасну структуру.

Задачею дослідження було формування еластомерної сегрегованої структури методом компактування, що відрізняло це підхід від запропонованого в [21] складного багатостадійного метода отримання сегрегованої системи на

основі натурального каучуку. В якості еластомерного компоненту був взятий порошок вулканізату (подрібненої гуми) з авіаційних шин, частинки якого мали неправильну форму і розмір 100-200 мкм. В якості гібридного провідного наповнювача була взята суміш карбонових наповнювачів.

Для того, щоб забезпечити монолітність композиту при пресуванні і суцільність полімерної матриці, був доданий ще один компонент – термопластичний полімер з низькою температурою плавлення (95 °C) та високою адгезією до різних поверхонь, в тому числі до гуми, який виконував роль адгезива для частинок гуми, покритих частинками наповнювача. До суміші гума-ТУ/ВНТ додавали полімерний адгезивний компонент і після цього пресували при 120 °C і тиску 20 МПа в сталевій формі. Після охолодження зразок виймали з форми. Запропонований метод захищено патентами [26, 27]. Схематично процес отримання зразків представлено на Рис.5.1.

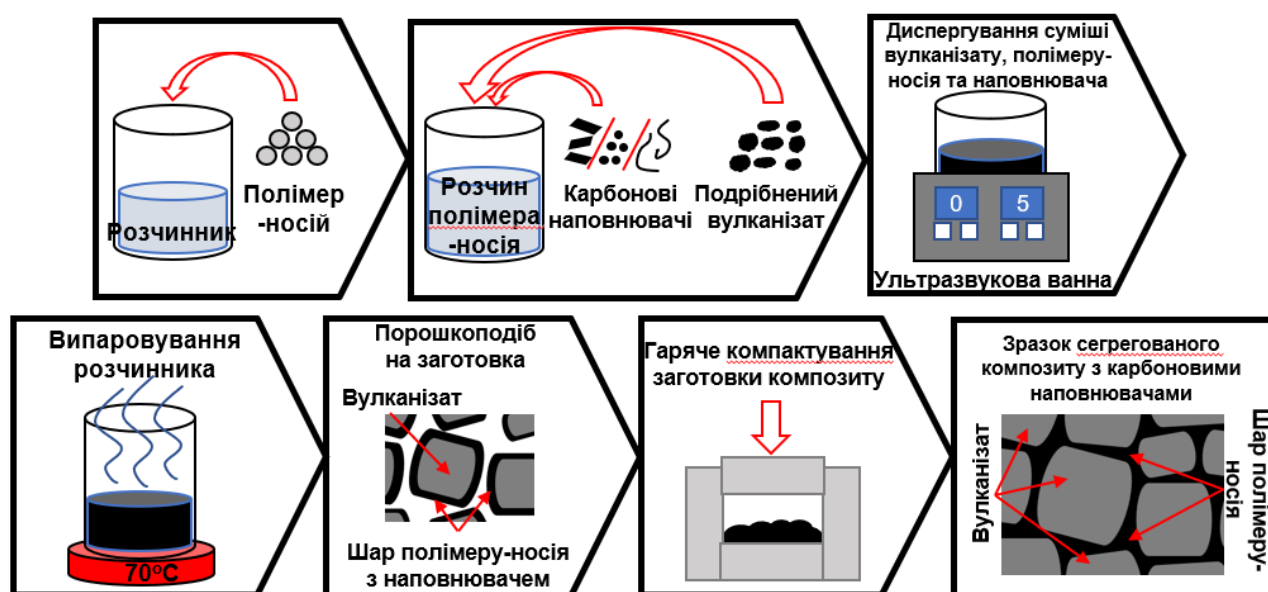


Рис.5.1. Схема отримання п'єзорезистивного сенсорного матеріалу.

5.3. П'єзорезистивний ефект при циклічних механічних діях в сегрегованих системах з адгезивом КЕВА.

5.3.1. Мононаповнювач технічний вуглець.

Результати циклічних випробувань сегрегованого композиту В-17КЕВА+3ТВ на основі вулканізату (В) з термопластичним адгезивом (КЕВА)

та провідного наповнювача технічного вуглецю (ТВ) показані на Рис. 5.2-а. Вимірювання проводилися протягом 150 хвилин із швидкістю циклування $0,1 \text{ хв}^{-1}$. На рисунку показані (зверху донизу) циклічні зміни прикладеного зусилля, деформації та струму через зразок. Як видно, протягом всього часу вимірювань (15 циклів) композит зберігає стабільність електричного відклику.

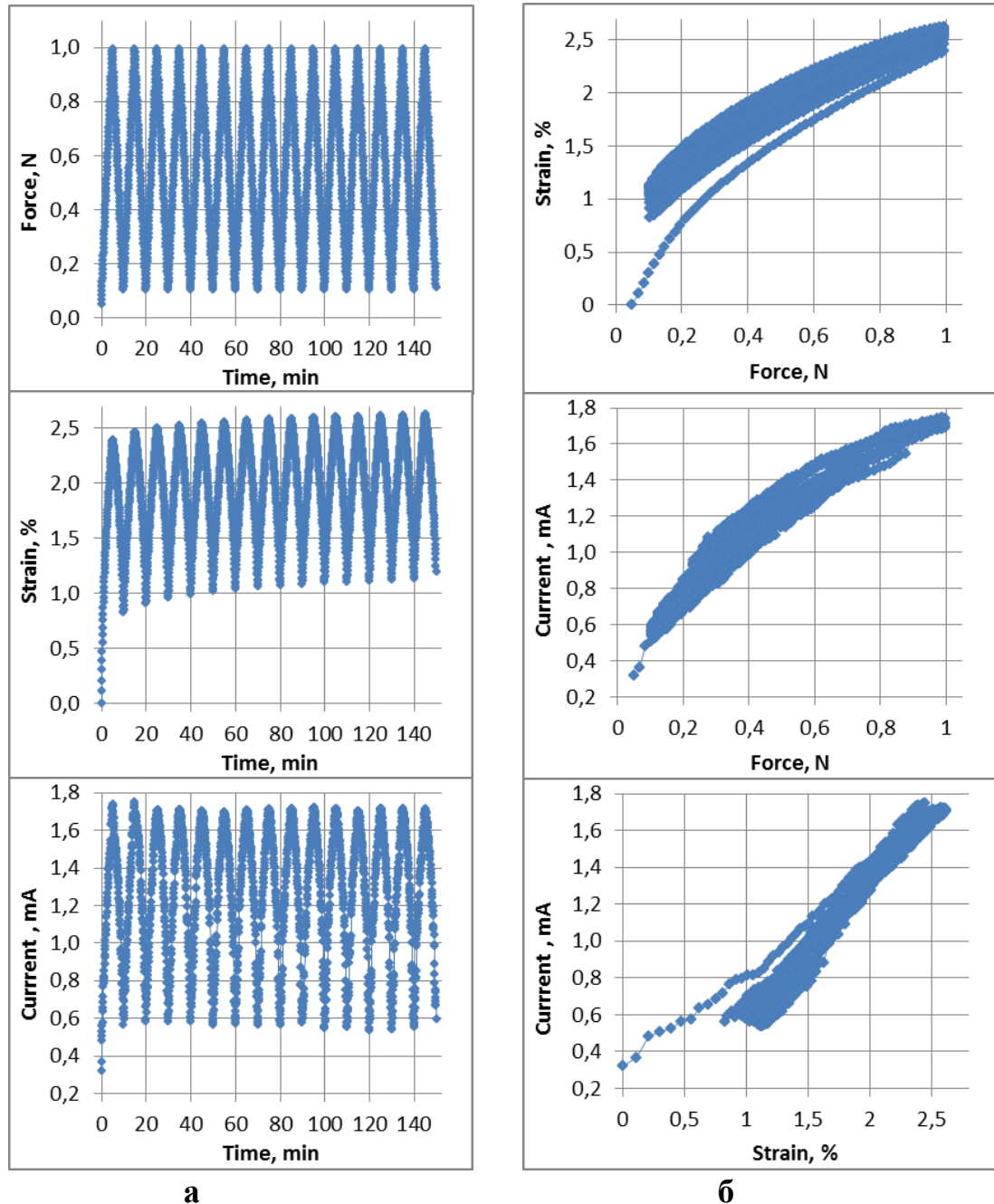


Рис. 5.2. Циклічні дослідження композиту В-17КЕВА+3ТВ: а – циклічні зміни (зверху донизу) зусилля, прикладеного до зразку, деформації зразка і струму через зразок; б - взаємозалежності сили, деформації та струму в сегрегованому композиті.

Слід відмітити позитивний момент цієї системи, це велике значення струму при прикладеній напрузі 20 В (середнє значення складає ~1 мА проти ~10 мкА для досліджуваної раніше системи з мікронікелем). Це дозволяє суттєво підвищити чутливість сенсора з даного матеріалу.

Звертає на себе увагу той факт, що середній рівень деформації дещо зміщується з циклуванням, так для першого циклу значення середньої відносної деформації складало 1,6 %, а для останнього циклу 1,8 %. Можливо це спричиняється внеском пластичної деформації, за яку відповідає наявність в системі термопластичного адгезиву. Звідси слідує, що необхідно зменшувати кількість термопластичного компоненту в композиті. Однак цикли електричного відклику (струм) є сталими і не показують зміщення.

На Рис. 5.2-б представлені взаємозалежності сили, деформації та струму в досліджуваному композиті. Верхній графік демонструє відношення сила-деформація для композиту в режимі компресії (індентор здавлює зразок в першій половині циклу і потім зразок релаксує в другій половині циклу). Криві для кожного циклу є подібними, але поступово зміщуються у відповідності до зсуву середнього значення деформації, як описано вище. Вигляд кривих сила-деформація є типовим для еластомерів, що піддаються дії сили при компресії. Характерно, що криві навантаження і розвантаження утворюють невеликий гістерезис, тобто енергія, запасена зразком при деформуванні, в основному повертається на релаксацію, але частина енергії (пропорційна площі гістерезису) перетворюється у тепло.

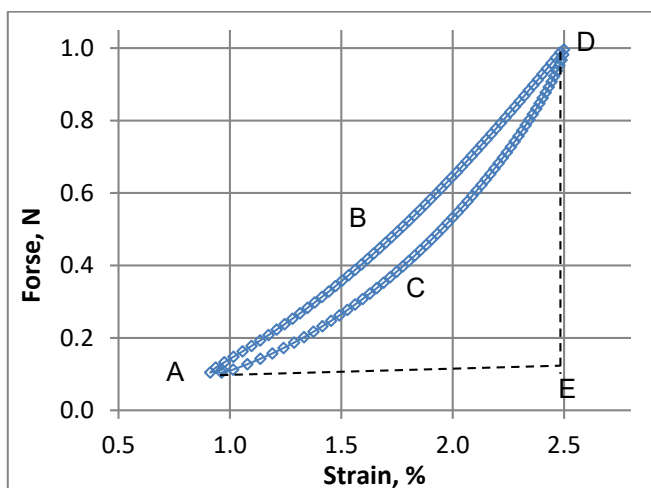


Рис. 5.3. Криві сила-деформація при компресії і релаксації зразка.

На рис. 5.3 показані криві сила-деформація при компресії і релаксації зразка на третьому циклі вимірювань і площа під кривими, яка уособлює енергію, запасену молекулярною системою при навантаженні, і енергію, яка повертається в систему при релаксації. Енергія компресії відображається площею A-B-D-E-A, тоді як енергія, яка віддається молекулярній системі при релаксації A-C-D-E-A. Різниця між цими площами (гістерезис) визначає енергію, яка втрачається в молекулярній системі у теплових рухах. Розрахунок показує, що частка втраченої енергії, яка переходить в тепло, складає 18 % від енергії компресії, тобто не є значною. Склад і структуру композиту необхідно регулювати таким чином, щоб звести наявність гістерезису до мінімуму.

На середньому графіку Рис. 5.2-б показана залежність струму від прикладеного зусилля, причому вона є нелінійною, що обумовлено характером кривої сила-деформація. Нижній графік на Рис. 5.2-б демонструє лінійний зв'язок між деформацією і струмом через зразок. З цього слідує, що в'язкопружна деформація гумових частинок, з яких складається полімерна матриця, приводить до такої самої деформації провідного каркасу наповнювача, що визиває пропорційну зміну струму.

Результати циклічних вимірювань показують стабільність значень струму за довготерміновий період. Це свідчить, що часово-залежні властивості композиту, такі як в'язкоеластичність і релаксація напруження, викликаного діючою силою, не впливають на вихідні характеристики матеріалу і він може слугувати для технічних потреб в якості сенсору.

З урахуванням площі п'яти індентора, що складає $0,07 \text{ см}^2$ (діаметр індентора дорівнює 3 мм), перерахування діючої сили в тиск на зразок дає інтервал тисків при вимірюваннях від 0,014 до 0,14 МПа. Це показує високу чутливість електричного відклику даного матеріалу до дії малих навантажень. Звичайно у літературі приводяться набагато більші значення тисків (зусиль) в п'єзорезистивних системах. Наприклад, в роботах [12, 16, 17] приводять дані по діючому тиску в межах 2-3,5 МПа, розроблена авторами [28] композиція дає електричний відгук в межах тиску до 50 МПа, тоді як в роботі [18]

п'єзореzystивний ефект спостерігається при тиску до 2500 МПа. Автори [29] наводять дані по композиту на основі епоксидної смоли і вуглецевих волокон, де навантаження на розтяг досягало 250 МПа, а в режимі компресії 12000 МПа.

В роботі [12] пропонується визначати чутливість матеріалу на електричний відклик за співвідношенням:

$$S = \frac{\Delta I}{I_0} \frac{1}{\Delta P} \quad (5.1)$$

де ΔI – інтервал зміни опору при циклічній дії навантаження, I_0 – первісне значення опору, ΔP – інтервал зміни навантаження. В [12] наводяться дані для композиту на основі силіконового еластомеру і мідного порошка, де величина чутливості складала від 3,7 до 10,9 МПа⁻¹ в залежності від вмісту наповнювача, тоді як в нашому випадку чутливість дорівнює $S=15,9$ МПа⁻¹.

Іншим показником п'єзореzystивного ефекту є величина гауч-фактору (gage-factor, або gauge-factor) [12, 16, 21]:

$$GF = \frac{\Delta I}{I_0} \frac{1}{\Delta \varepsilon} \quad (5.2)$$

де $\Delta \varepsilon = \Delta l / l_0$ – відносна зміна розмірів зразку. Для нашої сегрегованої системи цей показник дорівнює $GF=144$. В роботах [16, 26] наводяться дані по величині GF , що складав 2,2-3. Автори [12] дають дані по GF в межах 27-48 в залежності від складу композиту, а в [30] наводиться значення $GF=70$. Автори роботи [21] досягли значення $GF=140$ для одного із складів розробленої ними сегрегованої системи на основі натурального каучуку і графену, і стверджують, що це є найбільше значення з відомих у літературі.

Таким чином, п'єзореzystивна сегрегована система на основі вулканізату і електропровідного наповнювача технічного вуглецю демонструє довготермінову стабільність у циклічних випробуваннях і має показники п'єзореzystивного ефекту на рівні найвищих, представлених у літературі.

5.3.2. Гібридний наповнювач технічний вуглець/карбонові нанотрубки.

Результат введення одного об'ємного відсотка карбонових нанотрубок до попереднього композиту приведено на Рис. 5.4.

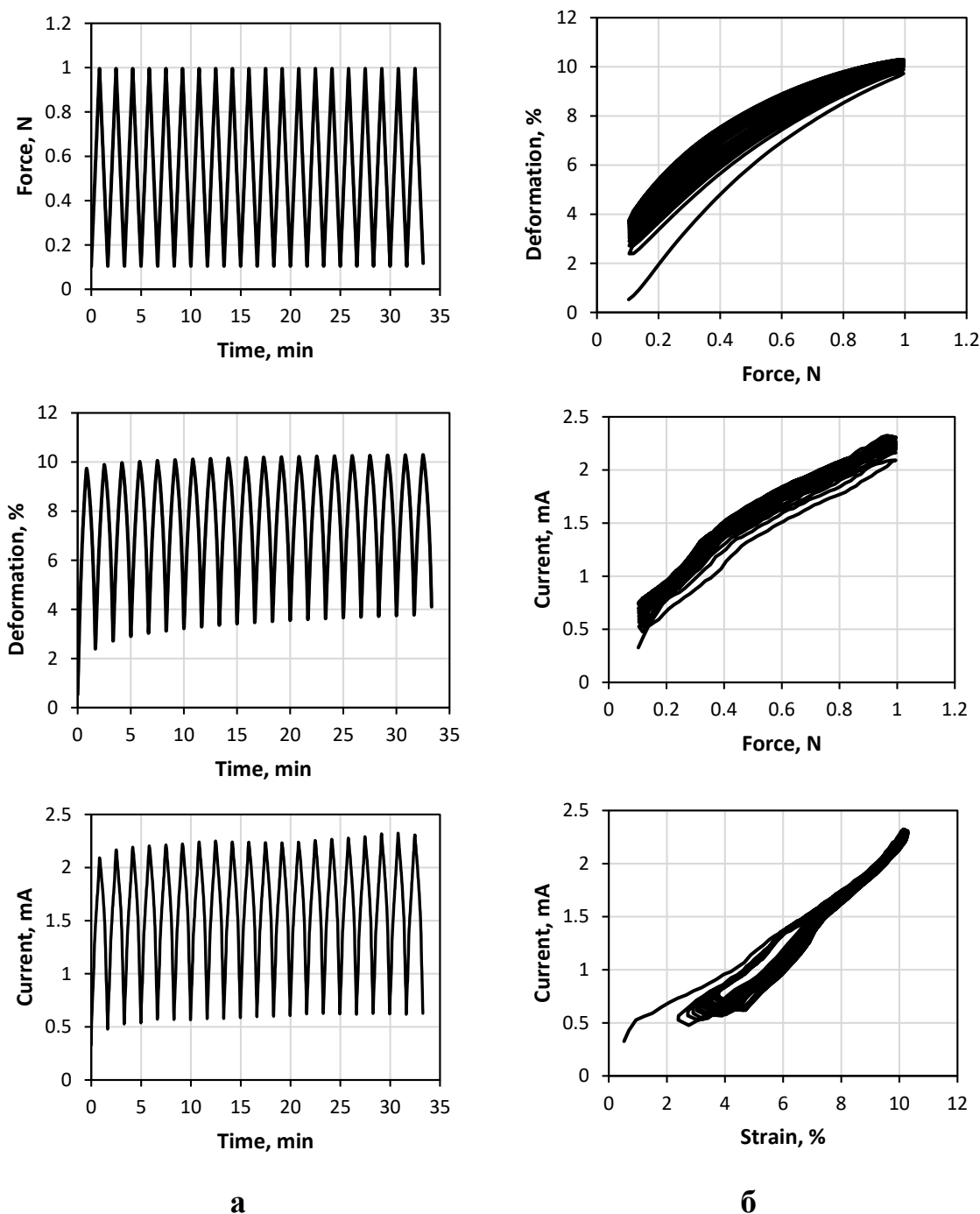


Рис. 5.4. Циклічні дослідження композиту В-17КЕВА+3ТВ/1КНТ: а – циклічні зміни (зверху донизу) зусилля, прикладеного до зразку, деформації зразка і струму через зразок; б - взаємозалежності сили, деформації та струму в сегрегованому композиті.

Додавання до композиту 1 об.% карбонових нанотрубок призвело до збільшення провідності і, як наслідок, збільшення сили струму, що проходить через зразок. Основною ідеєю введення КНТ було збільшення провідності і підвищення тим самим електрочутливості шляхом збільшення контактів між провідними частинками. Також суттєвою відмінністю від попереднього зразка є значне збільшення деформації, через що величина гауч-фактору втричі нижча ніж для попереднього зразку і дорівнює $GF = 41,4$ [31, 32]. В свою чергу чутливість матеріалу збільшилась через збільшення амплітуди сили струму і дорівнює $S = 21,49 \text{ МПа}^{-1}$. З залежності сила струму-деформація (Рис.5.4-б, нижній рисунок) видно, що електричний відгук має два переходи і петлі гістерезису. Поясненням такої поведінки є відставання релаксації структури наповнювача при розвантаженні, що забезпечується зміною сили струму при навантаженні/розвантаженні, порівняно з релаксацією полімерної матриці. Такий ефект демонструє внесок пластичної складової в деформацію структури наповнювача. Ця поведінка притаманна для всіх циклів, що є свідченням поступової незворотної деформації.

Подальші експерименти були проведені для дослідження частотної характеристики датчика п'єзорезистивного тиску, як показано на рис.5.5.

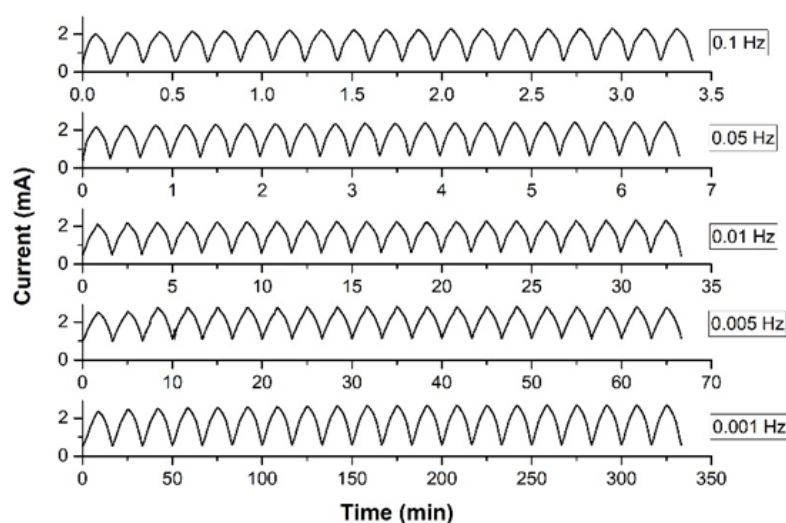


Рис.5.5. Циклічні дослідження п'єзорезистивних матеріалів (В-17КЕВА+3ТВ/1КНТ) при різних частотах (зверху вниз): 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 та 0,001 Гц.

Відгук сили струму тримається у відповідності до зміни деформації при сталій напрузі з різними частотами 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 та 0,001 Гц відповідно. Примітно, що навіть за найвищої частоти навантаження-розвантаження, що становить 0,1 Гц, зміна сили струму залишається стабільною, що свідчить про швидкий характер реакції сенсорного матеріалу до механічних навантажень [33]. В таблиці 5.1 наведені величини гауч-фактору та чутливості сенсорних матеріалів при різних частотах.

Таблиця 5.1. Величини гауч-фактору та чутливості частотних залежностей.

Частота, Гц	Гауч-фактор GF	Чутливість S, МПа⁻¹
0,1	46,15	22,53
0,05	41,19	20,59
0,01	40,10	20,65
0,001	46,77	25,30

З таблиці 5.1 видно, що зміна частоти експерименту майже не впливає на значення гауч-фактору та чутливості сенсорних матеріалів. Також більш високі частоти не погіршують електричний відклик, що підтверджується гарною відтворюваністю і відновленням сигналу. Слід зазначити, що вплив частоти на зміну сили струму незначний. Враховуючи результати, приведені вище, можна зробити висновок що досліджені сенсорні матеріали мають гарний відклик та можуть використовуватись за відносно великих частот.

5.3.3. Гібридний наповнювач графен/карбонові нанотрубки.

На рис. 5.6а наведені циклічні залежності навантаження, деформації і струму, що проходить крізь зразок, від часу дії навантаження для композиту, на основі вулканізату з адгезивом КЕВА та нанопоповнювачів 0,8 об.% графену та 0,4 об.% карбонових нанотрубок (В-7КЕВА+0,8Гр/0,4КНТ).

Як видно з рис. 5.6.а, навантаження зростає і спадає по лінійному закону в діапазоні 0,1-1/1-0,1 Н за час 5/5 хв. З рисунку видно, що в дослідженому

діапазоні деформація досить точно слідує за змінам навантаження і варіюється в межах $\sim 2\%$. Цикли струму також відповідають в часі циклам навантаження і деформації композиту, але з графіку видно, що амплітуда кожного наступного циклу струму дещо збільшується.

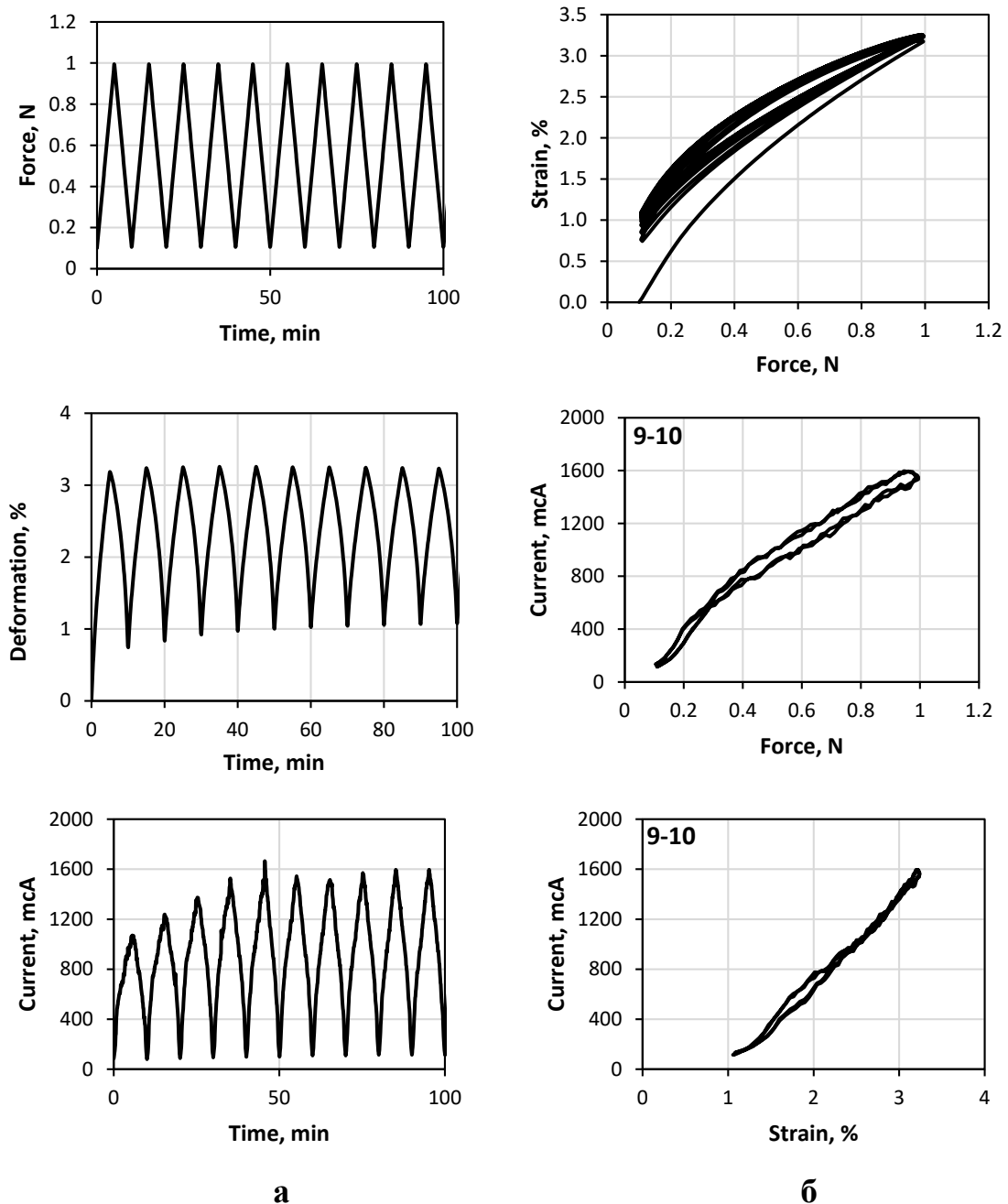


Рис.5.6. Циклічні дослідження композиту В-7КЕВА+0,8Гр/0,4КНТ. а – циклічні зміни (зверху донизу) зусилля, прикладеного до зразку, деформації зразка і струму через зразок; б - взаємозалежності сили, деформації та струму в сегрегованому композиті для 9 і 10 циклів.

Як видно з циклів сили струму (Рис.5.6а, нижній рисунок) використання гібридного наповнювача графен-карбонові нанотрубки, дещо погіршує стабільність електричного відклику порівняно з попередніми системами. Це можна пояснити тим, що в результаті формування провідного кластеру, частинки утворюють малі контактні плями через геометрію наповнювачів, що призводить до слабкого, легкоруйнівного провідного каркасу. Внаслідок цього, електричний відгук при навантаженні-розвантаженні нестабільний і поступово збільшується до досягнення рівноважного стану. Розрахунок параметрів гауч-фактору та чутливості дав значення $GF = 594$ та $S = 101 \text{ МПа}^{-1}$ відповідно. Таким чином, незважаючи на поганий сигнал електричного відклику, сенсорний матеріал демонструє рекордно високе значення гауч-фактору.

Залежність струм, що проходить через зразок, від деформації для останніх двох циклів наведена на Рис. 5.6б (нижній рисунок). В наведеному інтервалі майже відсутній ефект гістерезису і залежності струм-деформація для зазначених циклів накладаються одна на одну. Це пояснюється тим, що деформація провідної структури частинок Гр/КНТ слідує за деформацією полімерної матриці, в той час як попередні описані системи (В-17СЕВА+3ТВ та В-15СЕВА+3ТВ/1КНТ) мали явно виражені петлі гістрезису і залежність для кожного наступного циклу була нижчою за попередню внаслідок незворотної деформації провідної структури (рис. 5.2б, 5.4б).

Порівняння п'єзорезистивного композиту з індивідуальним наповнювачем графеном та гібридним графен-карбонові нанотрубки приведено на Рис.5.7. Композит, що містить графен в якості провідного наповнювача демонструє нестабільний електричний відклик з випадковими імпульсами струму при максимальній деформації. Гібридний наповнювач призводить до стабілізації п'єзорезистивного ефекту за рахунок КНТ, що покращують контакти пластинок графену між собою [34, 35]. Крім того композит з гібридним наповнювачем демонструє надзвичайно високі показники чутливості: $GF = 1822$, $S = 273 \text{ МПа}^{-1}$, які на порядок перевищують всі відомі з літератури показники.

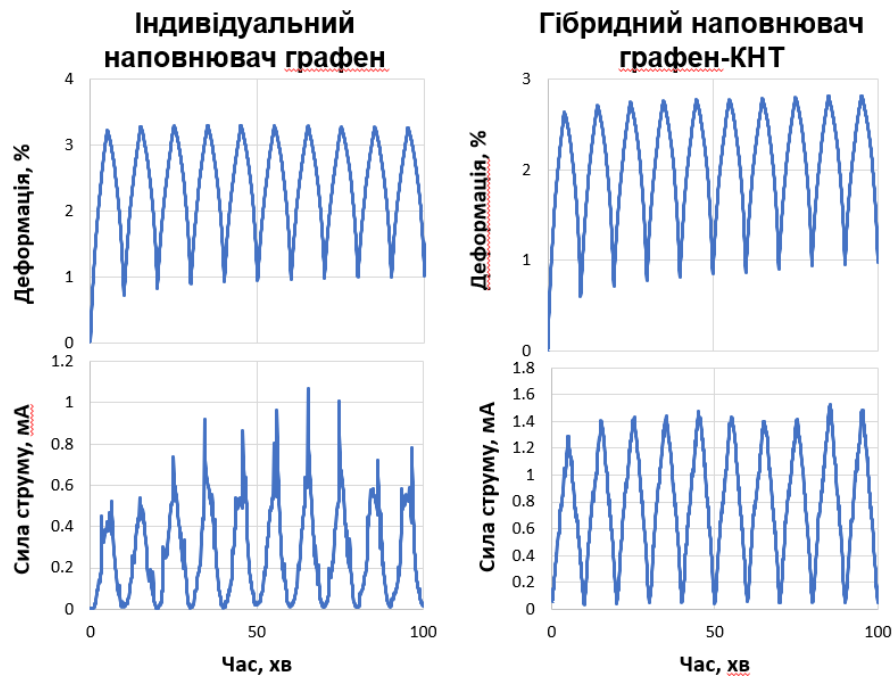


Рис.5.7. Порівняння циклічних навантажень п'єзорезистивних зразків з індивідуальним наповнювачем графеном – В-10СЕВА+0,6Гр (зліва) та гібридним наповнювачем графен-карбонові нанотрубки – В-10СЕВА+0,8Гр/0,4КНТ (справа).

5.4. Дослідження п'єзорезистивного ефекту в широкому температурному діапазоні.

Наступне дослідження було проведено на системі дріблена гума з адгезивом бутилкаучуком (БК) наповненим 2 об.% технічного вуглецю та 1 об.% карбонових нанотрубок (В-7БК+2ТВ/1КНТ). Ціллю експерименту було дослідження впливу температури на електричний відклик сенсорного матеріалу, результати представлені на рис.5.8. Як видно з рисунку експеримент проводився за 6 температур (-40, -20, 0, 20, 40, 50°C), в кожному інтервалі температур відбувалося по 5 циклів навантаження-розвантаження з періодом 2 хв.

Проаналізувавши отримані дані з температурної залежності (Рис.5.8), було розраховано ряд параметрів системи (гауч-фактор, чутливість та модуль пружності). Останній параметр розраховувався за формулою:

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{F/A}{(L-L_0)/L_0} \quad (5.3)$$

де F – прикладена сила, A – площа індентора (проби), L_0 – довжина зразку в початковий момент прикладання сили F , L – довжина зразку після прикладання сили. Розраховані параметри за формулами (5.1)-(5.3) наведені в таблиці 5.2.

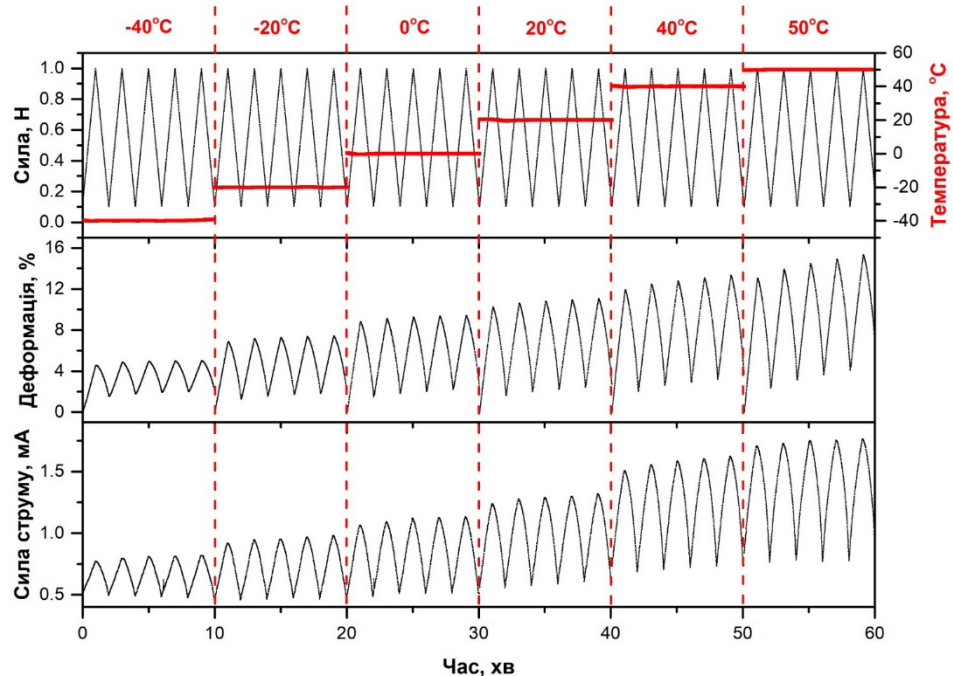


Рис.5.8. Дослідження п'єзореzystивного ефекту в широкому діапазоні температур композиту В-7БК+2ТВ/1КНТ.

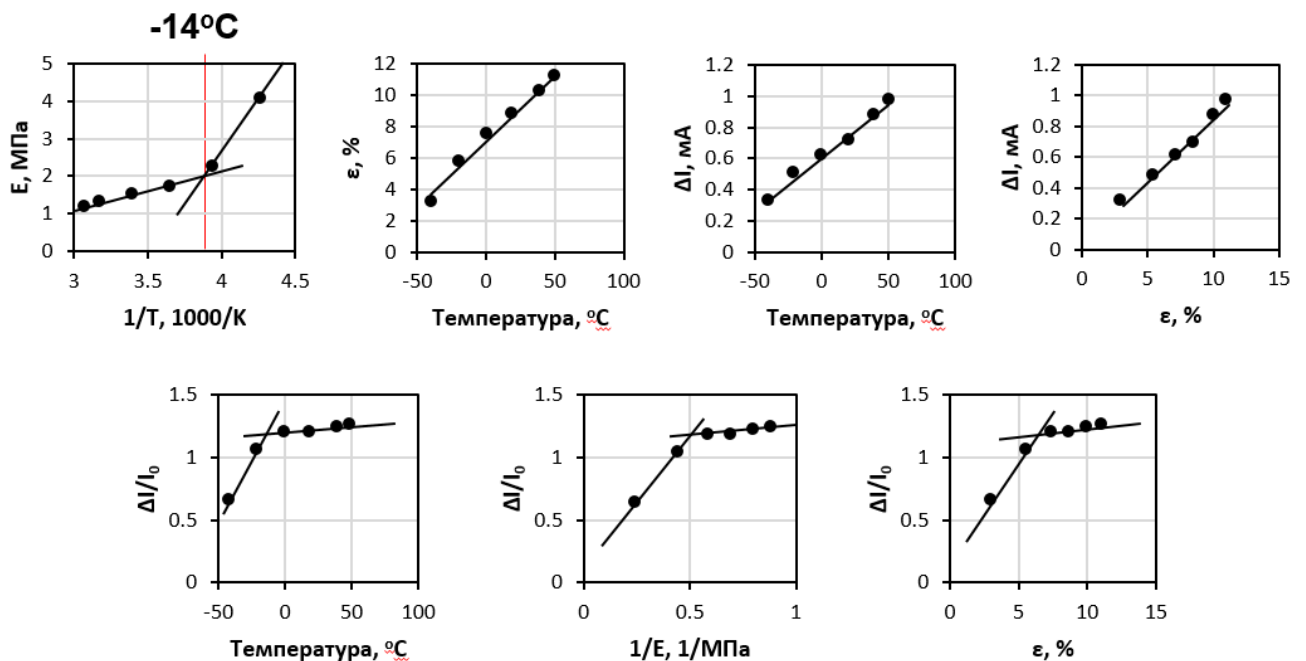


Рис.5.9. Розрахункові параметри, отримані з температурної залежності п'єзореzystивних сенсорів В-7БК+2ТВ/1КНТ.

Таблиця 5.2. Розраховані параметри системи дослідженої в широкому температурному діапазоні.

Температура	GF	S, МПа ⁻¹	E, МПа
-40	20.15	5.03	4
-20	18.27	8.2	2.23
0	15.77	9.25	1.7
20	13.46	9.26	1.45
40	11.89	9.49	1.25
50	10.99	9.7	1.13

Спираючись на отримані дані було побудовано ряд залежностей для опису експериментальних даних, які зображені на Рис.5.9. Значення модуля пружності плавно знижуються зі збільшенням температури, що відповідає зниженню жорсткості системи і перехід до більш еластичного стану зі збільшенням температури. Залежність модуля пружності від зворотної температурної залежності демонструє яскраво виражений температурний перехід при температурі -14°C , що відповідає склуванню полімера-адгезива бутилкаучуку. Деформація розраховувалась як різниця максимального і мінімального значення при одному вибраному циклі. Температурна залежність деформації має лінійний характер, без явних переходів в усьому досліджуваному температурному діапазоні. Такий же лінійний характер носить величина ΔI , яка так само розраховувалась як максимальне значення сили струму в заданому циклі відняти мінімальне. Нормування значення ΔI до мінімального значення сили струму змінило поведінку кривої, вона розбилась на дві ділянки з характерною точкою переходу при -14°C . Це свідчить про наявність температурного переходу у вулканізаті, який призводить до зміни її механічних властивостей і як наслідок електричних характеристик. Незалежність значення нормованого відклику $\Delta I/I_0$ від температури, деформації та оберненого модуля свідчить про стабільність еластичного сенсору в широкому діапазоні температур ($-14 \div +50^{\circ}\text{C}$). Деформаційний параметр GF знижується при збільшенні температури, а параметр чутливості до зусиль S підвищується. В першому випадку це відбувається за рахунок збільшення величини ϵ , в другому – за рахунок збільшення відносного електричного відклику $\Delta I/I_0$.

5.5. Проектування акселерометру на базі розробленого п'єзореzystивного матеріалу.

5.5.1. Побудова математичної моделі роботи акселерометру

Принципова конструкція компресійного акселерометру зображена на Рис.5.10. Тут цифри (2) і (3) вказують на зовнішні металічні електроди, між якими поміщений деформаційно-чутливий електропровідний матеріал (1).

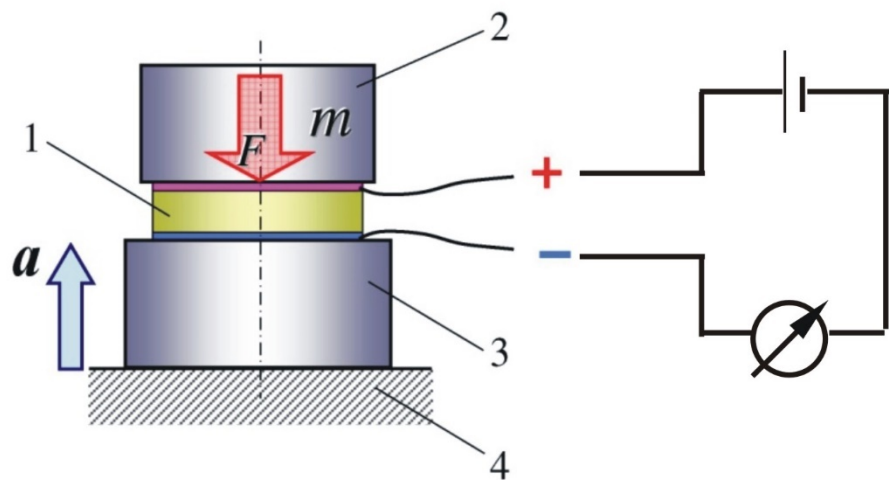


Рис. 5.10. Принципова схема компресійного акселерометру. 1 – деформаційно-чутливий електропровідний матеріал, 2 – зовнішня інерційна металева маса з масою m , що грає роль металевих електродів, 3 – нерухомий металевий електрод, 4 – стаціонарна опора.

За рахунок зовнішнього прискорення a в такому акселерометрі виникає інерційна сила $F = ma$, яка зменшує відстань поміж металевими електродами, стискує деформаційно-чутливий електропровідний матеріал, що призводить до збільшення електричного струму I поміж електродами. В наближенні закону Гука маємо: $F = k\delta$, де δ є зменшенням відстані поміж електродами. В результаті можна записати наступне рівняння для механічної рівноваги сил: $ma = k\delta$. З другого боку, за рахунок зменшення відстані поміж електродами, збільшення електричного струму I поміж металевими електродами є таким: $I = \mu\delta$. Тут було

враховано, що залежність току від відстані δ є лінійною характеристикою, яка спостерігається в матеріалах, раніш одержаних нами, тобто: $\mu = \frac{\partial I}{\partial \delta}$. Комбінуючи ці два рівняння для уникнення параметру δ , легко знайти, що

$$ma = \frac{k}{\mu} I \quad (5.4)$$

Таким чином, прискорення a , що реєструється компресійним акселерометром, є пропорційним до пружної характеристики k деформаційно-чутливого матеріалу та обернено пропорційним до інерційної маси m і швидкості μ зміни струму при зміні товщини матеріалу.

Основними недоліками, що перешкоджають використанню даної конструкції акселерометра в космічних умовах є наступні: (I) – токові показники акселерометру суттєво залежать від дрейфу нуля пристрою, а таке може відбуватися, наприклад, за рахунок дії різних космічних факторів: радіації, вакууму, температурних градієнтів, тощо; (II) – деформаційно-чутливий електропровідний матеріал компресійного акселерометру у вільному, ненавантаженому стані не реагує на наявність надмалих прискорень, що пов'язано з фізичними особливостями перколяційних ефектів, які відбуваються в таких електропровідних матеріалах.

Щоб уникнути вищезгаданих недоліків, в акселерометри потрібно використовувати два (або більше) електрочутливих матеріала з метою зрівнювати їх показники, а самі електрочутливі матеріали пристрою тримати в напруженому стані, який характеризується ненульовим електричним струмом при нульовому прискоренні.

З цією метою була розроблена принципова схема бікомпресійного акселерометра, який зображений на Рис 5.11. Пристрій містить в собі інерційну масу m , яка розташована поміж двома однаково стиснутими електрочутливими матеріалами. Відстань поміж зовнішніми металевими електродами є фіксованою. В ситуації з нульовим прискоренням (лівий рисунок) крізь нижній та верхній електрочутливі матеріали будуть протікати однакові токи I_0 . При ненульовому прискоренні a (правий рисунок) інерційна маса m під дією

виникаючої інерційної сили $F=ma$ буде додатково навантажувати нижній електрочутливий матеріал, розвантажувачи при цьому верхній. В результаті електричний струм $I_>$ крізь нижній матеріал збільшується ($>I_0$), а крізь верхній ($I_<$) зменшується ($<I_0$).

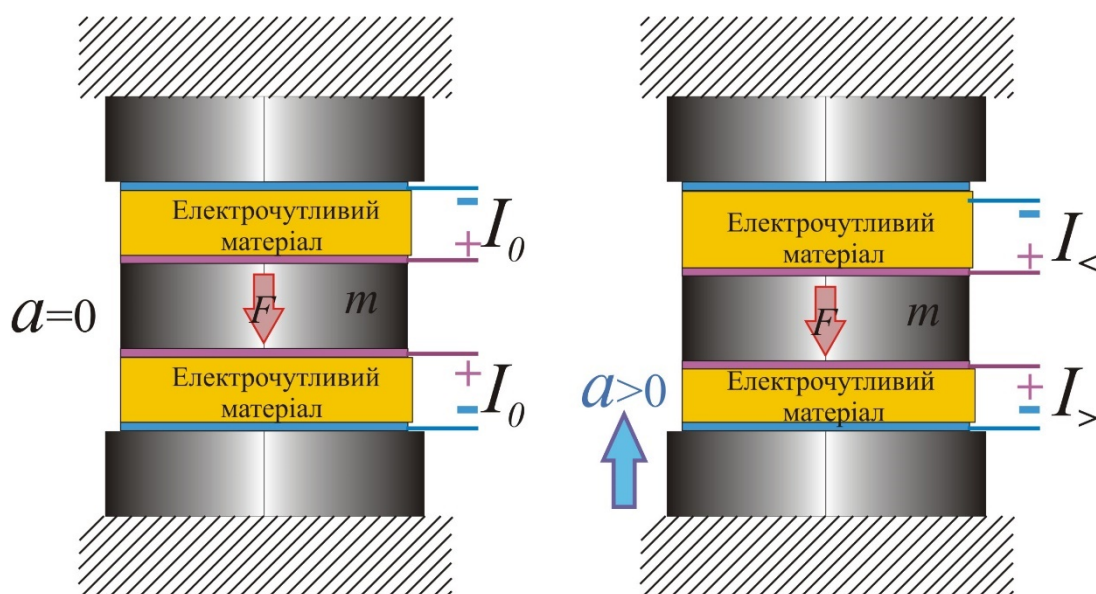


Рис. 5.11. Принципова схема бікомпресійного акселерометру.

При ненульовому прискоренні a інерційна сила $F = ma$ повинна врівноважуватися різницею пружних сил, виникаючих в деформаційно-чутливих електропровідних матеріалах за рахунок збільшення/зменшення товщин $\pm \delta$ верхнього/нижнього матеріалу, відповідно. Тому ми маємо записати

$$ma = F_> - F_< = 2k\delta. \quad (5.5)$$

З другого боку, за рахунок деформації, в нижньому та верхньому матеріалах виникають додаткові струми

$$I_> - I_0 = \mu\delta, \quad I_< - I_0 = -\mu\delta.$$

Тому

$$I_> - I_< = 2\mu\delta \quad (5.6)$$

Комбінуючи (2) та (3) для уникнення параметру δ , маємо остаточну залежність

$$ma = \frac{k}{\mu}(I_> - I_<), \quad (5.7)$$

Після порівняння формули (5.7) для бікомпресійного акселерометру з формулою (5.4) для компресійного пристрою бачимо, що обидва сенсори описуються подібними залежностями, однак в формулу (5.7) входить різниця струмів, що протікають крізь нижній та верхній електрочутливі матеріали. Саме тому бікомпресійний акселерометр є нечутливим до дрейфу нуля пристрою, оскільки обидва деформаційно-чутливі матеріали, які використовуються в якості його активних елементів піддаються одним і тим же зовнішнім впливам.

Для подальшого аналізу вираз (5.7) слід переписати так:

$$\frac{a}{g} = \frac{1}{mg} \frac{k}{\mu} (I_{>} - I_{<}) \equiv \frac{1}{mg} \frac{dF/dx}{dI/dx} (I_{>} - I_{<}) \quad (5.8)$$

Тут dF/dx є швидкістю зміни сили при зміні товщини електрочутливого матеріалу (тобто, його модуль Юнга), dI/dx – швидкість зростання струму при зміні товщини матеріалу та g - прискорення вільного падіння.

Цікава особливість формули (5.8) полягає в тому, що тут коефіцієнт пропорційності $\frac{dF/dx}{dI/dx}$ не залежить від площі S поперечного перерізу деформаційно-чутливого матеріалу. Справді, струм $I \sim S^{-1}$ крізь матеріал, як і його модуль Юнга dF/dx , є обернено пропорційним до площини матеріалу S . Тому чутливість акселерометра не буде залежати від поперечних розмірів деформаційно-чутливих елементів, аж до його мікрометрових значень.

Для оцінки чутливості акселерометру треба знати реальні характеристики dF/dx та dI/dx , які характеризують суто сам матеріал та описують швидкість зміни сили та струму в залежності від товщини матеріалу.. В наземних експериментах, які проводились нами, більш простішим виявилось визначення

відношення $\frac{dF/dx}{dI/dx}$, оскільки

$$\frac{dF/dx}{dI/dx} = \frac{dF/dt}{dI/dt} \frac{dx/dt}{dx/dt} = \frac{dF/dt}{dI/dt}$$

Тут $\frac{dx}{dt}$ є швидкістю зміни положення інерційної маси відносно зовнішніх електродів.

Підстановка останньої формули в формулу (5.8) дозволяє остаточно записати

$$\frac{a}{g} = \frac{1}{mg} \frac{dF/dt}{dI/dt} (I_{>} - I_{<}) \quad (5.9)$$

Перевага останньої формули перед формулою (5.8) полягає в тому, що для оцінки чутливості акселерометра нам досить знати характеристики тільки його, окремо взятого, електрочутливого матеріалу, навантажуючи його зовнішньою механічною силою з наперед обраним алгоритмом $F(t)$ і вимірюючи при цьому струм $I(t)$, який проходить крізь нього.

5.5.2. Аналіз механізмів збільшення чутливості пристрою

Використовуючи результати попереднього розділу, можна прийти до висновку, що розроблений композитний матеріал демонструє майже лінійну залежність електричного струму від зовнішньої сили. Для оцінки чутливості пристрою нам залишається визначити параметри $\frac{dF}{dt}$ та $\frac{dI}{dt}$.

Щоб уникнути зайвих труднощів в розрахунку, має сенс скористатися лінійністю цих характеристик для зовнішньої сили і струму, і вибрати два довільні моменти часу t_1 та $t_2 (> t_1)$ на, наприклад, висхідної частини цих графіків (тобто, всередині циклу навантаження матеріалу). Завдяки лінійності цих характеристик можна записати

$$\frac{dF}{dt} = \frac{F_2 - F_1}{t_2 - t_1}, \quad \frac{dI}{dt} = \frac{I_2 - I_1}{t_2 - t_1}.$$

При урахуванні цих рівнянь в формулі (5.9) можна знайти:

$$\frac{a}{g} = \frac{F_2 - F_1}{mg} \frac{I_{>} - I_{<}}{I_2 - I_1} \quad (5.10)$$

З використанням цієї формули може досить просто бути оцінена чутливість акселерометру. Припустимо, що інерційна маса m акселерометру складає 0,1 кг, а електрична схема пристрою реагує на електричний струм в

$I_> - I_< \sim 100 \text{ нА}$ (що суттєво перевищує рівень електричних шумів в пристрої). З наведених графіків на Рис.5.2 маємо

$$\frac{F_2 - F_1}{I_2 - I_1} = \frac{0.9}{1.1} \text{ Н} * \text{мА}^{-1},$$

Використовуючи формулу (5.10) можна заключити, що сенсорна чутливість бікомпресійного акселерометру на основі електропровідних композитів з сегрегованою структурою провідного наповнювача дорівнює 10^{-4} g .

Формула (5.8) також дозволяє визначити шляхи для збільшення чутливості акселерометра. Це: збільшення зовнішньої електричної напруги, збільшення інерційної маси в пристрої, зменшення модулю Юнга деформаційно-чутливого матеріалу або пошук нових п'єзореzystивних матеріалів, де зростання струму при зменшенні товщини матеріалу стає найбільш крутішим. В останньому випадку є доцільним створення деформаційно-чутливого матеріалу з сегрегованою структурою провідного наповнювача, де замість сажі використовуються більш протяжні провідні наповнювачі: нанотрубки або вуглецеві нановолокна, де показники струму очікуються більш великими, ніж в розробленому нами сенсорному матеріалі.

Висновки до п'ятого розділу

Системи з сегрегованою структурою на основі еластомеру (подрібненої гуми) з полімером-адгезивом і гібридними електропровідними нанонаповнювачами, проявляють суттєво виражений п'єзореzystивний ефект. Циклічні дослідження електричного відклику в залежності від прикладеного зовнішнього навантаження показали лінійний зв'язок деформації матеріалу і зміни струму через зразок та демонструють стійку довготривалу стабільність. Розрахунок параметрів п'єзореzystивного ефекту показав значення чутливості S і гауч-фактора GF перевищують найкращі відомі з літератури.

Дослідження п'єзореzystивного ефекту в широкому температурному інтервалі ($-40 \div +50^{\circ}\text{C}$) показали стабільність основних характеристик та можливість експлуатації композиту в широкому діапазоні температур. Встановлено, що величина електричного відклику залежить від зміни механічних характеристик зразка під впливом температури, а саме модуля Юнга та відносної деформації.

Список використаних джерел до п'ятого розділу

- [1] J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, and Z. Guo, “Strain-sensing elastomer/carbon nanofiber “metacomposites”,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 27, pp. 13215-13222, 2011.
- [2] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, “High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100%,” *Science*, vol. 287, no. 5454, pp. 836-839, 2000.
- [3] B. Pradhan, K. Setyowati, H. Liu, D.H. Waldeck, and J. Chen, “Carbon nanotube-polymer nanocomposite infrared sensor,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 4, pp. 1142-1146, 2008.
- [4] J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, L. Sun, Z. Luo, and Z. Guo, “Magnetic epoxy resin nanocomposites reinforced with core-shell structured Fe@FeO nanoparticles: fabrication and property analysis,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, no. 7, pp. 2100–2107, 2010.
- [5] T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, and S.-Y. Wu, “Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation,” *Nature*, vol. 405, pp. 769–772, 2000.
- [6] C. Stampfer, T. Helbling, D. Obergfell, B. Scheoberle, M. K. Tripp, A. Jungen, S. Roth, V.M. Bright, and C. Hierold, “Fabrication of single-walled carbon-nanotube-based pressure sensors,” *Nano Letters*, vol. 6, pp. 233–237, 2006.
- [7] M.K. Shin, J. Oh, M. Lima, M.E. Kozlov, S.J. Kim, and R.H. Baughman, “Elastomeric conductive composites based on carbon nanotube forests,” *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 2663-2667, 2010.
- [8] D. Pannamma, and S.Thomas, Eds., *Non-linear viscoelasticity of rubber composites and nanocomposites*. Heidelberg: Springer, 2014.
- [9] M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka, and B. Kaupuzs, “Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 110, pp. 142–149. 2004.

- [10] M. Knite, V. Tupureina, A. Fuith, J. Zavickis, and V. Teteris, "Polyisoprene - multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain," *Materials Science and Engineering C*, vol. 27, no. 5, pp. 1125-1128, 2007.
- [11] I. Cristian, S. Nauman, C. Cochrane, and V. Koncar, "Electro-Conductive Sensors and Heating Elements Based on Conductive Polymer Composites in Woven Fabric Structures," in *Advances in Modern Woven Fabrics Technology*, S. G. Vassiliadis, Ed. Intechopen, 2011, pp. 3-22.
- [12] S. Stassi, G. Canavese, F. Cosiansi, R. Gazia, C. Fallauto, S. Corbellini, M. Pirola, and M. Cocuzza, "Smart piezoresistive tunnelling composite for flexible robotic sensing skin," *Smart Materials and Structures*, vol. 22, no. 12, pp. 125039 (9pp), 2013.
- [13] C. Leboss'e, P. Renaud, B. Bayle, and M. de Mathelin, "Modeling and Evaluation of Low-Cost Force Sensors," *IEEE Transactions on Robotics*, vol. 27, no. 4, pp. 815-822.
- [14] N. Wettels, D. Popovic, V. J. Santos, R. S. Johansson and G. E. Loeb, "Biomimetic Tactile Sensor for Control of Grip," *2007 IEEE 10th International Conference on Rehabilitation Robotics*, Noordwijk, 2007, pp. 923-932.
- [15] J.F. Christ, N. Aliheidari, A. Ameli, and P. Pötschke, "3D Printed Highly Elastic Strain Sensors of Multiwalled Carbon Nanotube/Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites," *Materials & Design*, vol. 131, pp. 394-401, 2017.
- [16] C. Robert, J. F. Feller, and M. Castro, "Sensing Skin for Strain Monitoring Made of PC-CNT Conductive Polymer Nanocomposite Sprayed Layer by Layer," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 7, pp. 3508-3516, 2012.
- [17] H. Souri, I.W. Nam, and H.K. Lee, "Electrical properties and piezoresistive evaluation of polyurethane-based composites with carbon nano-materials," *Composites Science and Technology*, vol. 121, pp. 41-48, 2015.
- [18] J.-M. Park, S.-J. Kim, D.-J. Yoon, G. Hansen, and K. L. DeVries, "Self-sensing and interfacial evaluation of Ni nanowire/polymer composites using electro-

- micromechanical technique,” *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 10, pp. 2121-2134, 2007.
- [19] X. Cao, X. Wei, G. Li, C. Hu, K. Dai, J. Guo, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, and Z. Guo, “Strain sensing behaviors of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes under cyclic deformation,” *Polymer*, vol. 112, pp. 1-9, 2017.
- [20] K. M. Tripathi, F. Vincent, M. Castro, and J. F. Feller, “Flax fibers – epoxy with embedded nanocomposite sensors to design lightweight smart bio-composites,” *Nanocomposites*, vol. 2, no. 3, pp. 125-134, 2016.
- [21] Y. Lin, X. Dong, S. Liu, S. Chen, Y. Wei, and L. Liu, “Graphene–Elastomer Composites with Segregated Nanostructured Network for Liquid and Strain Sensing Application,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 36, pp. 24143–24151, 2016.
- [22] S. Wang, X. Zhang, X. Wu, and C. Lu, “Tailoring percolating conductive network of natural rubber composites for flexible strain sensors via cellulose nanocrystals templated assembly,” *Soft Matter*, vol. 12, no. 3, pp. 845-852, 2016.
- [23] A. C. Clark, S. P. Ho, and M. LaBerge, “Conductive composite of UHMWPE and CB as a dynamic contact analysis sensor,” *Tribology International*, vol. 39, no. 11, pp. 1327-1335, 2006.
- [24] M. Knite, K. Ozols, J. Zavickis, V. Tupureina, I. Klemenoks, and R. Orlovs, “Elastomer–Carbon Nanotube Composites as Prospective Multifunctional Sensing Materials,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no. 6, pp. 3587-3592, 2009.
- [25] Z. S. Levin, C. Robert, J. F. Feller, M. Castro, and J. C. Grunlan, “Flexible latex—polyaniline segregated network composite coating capable of measuring large strain on epoxy,” *Smart Materials and Structures*, vol. 22, no. 1, pp. 015008, 2013.
- [26] Є.П. Мамуня, І.М. Паращенко, О.В. Маруженко, Є.В. Лебедєв, Ю.О. Клименко, and В.О. Яценко, “Полімерний сенсорний матеріал чутливий

- до навантажень,” Ukrainian patent №124852, МПК G01N27/04, 25 April, 2018.
- [27] Є.П. Мамуня, І.М. Паращенко, О.В. Маруженко, Є.В. Лебедєв, Ю.О. Клименко, and В.О. Яценко, “Спосіб виготовлення еластичного полімерного сенсорного матеріалу,” Ukrainian patent №127060, МПК C08J3/00, 10 July, 2018.
- [28] A.I. Oliva-Aviles, F. Aviles, and V. Sosa, “Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field,” *Carbon*, vol. 49, pp. 2989-2997, 2011.
- [29] X. Wang, and D.D.L. Chung, “Self-monitoring of fatigue damage and dynamic strain in carbon fiber polymer-matrix composite,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 29, no. 1, pp. 63-73, 1998.
- [30] P. Slobodian, P. Riha, R. Benlikaya, P. Svoboda, D. Petras, “A Flexible Multifunctional Sensor Based on Carbon Nanotube/Polyurethane Composite,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 13, no. 10, pp. 4045–4048, 2013.
- [31] О.В. Маруженко, Є.П. Мамуня, С. Прювост, and Ж. Буато, “Прикладне застосування полімерних наноккомпозитів з сегрегованою структурою,” In Proc. Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми методології та методики навчання фізико-математичних дисциплін», 2018, pp. 67-68.
- [32] Ye.P. Mamunya, and O.V. Maruzhenko, “Piezoresistive sensor with segregated structure of conductive nanofiller,” In Proc. III Міжнародна наукова конференція “Актуальні проблеми фундаментальних наук”, 2019, pp. 76.
- [33] Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, G. Boiteux, and Yu. Klymenko, “Piezoresistive effect in segregated polymer composites,” In Proc. XI International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEROM-11), 2018, pp. 46.
- [34] Ю.О. Клименко, Є.П. Мамуня, О.В. Маруженко, and В.О.Яценко, “Електроактивні композиційні матеріали з сегрегованою структурою провідного наповнювача для високочутливих електромеханічних

- датчиків аерокосмічного призначення,” In Proc. Український космічний форум. 18 Українська конференція з космічних досліджень, 2018, pp. 97.
- [35] Є.П. Мамуня, О.В. Маруженко, and Ю.О. Клименко, “Використання п’єзорезистивних полімерних матеріалів в авіакосмічній техніці,” In Proc. Космічні технології сучасне та майбутнє, 2019, pp. 84-85.

ВИСНОВКИ

Стрімкий розвиток технологій потребує перспективних матеріалів, серед яких можна виділити полімерні композити, наповнені індивідуальними та гібридними електропровідними наповнювачами, що надає їм унікальні електрофізичні та термічні властивості. Електрофізичні та термічні характеристики таких матеріалів визначаються структурною організацією дисперсної фази, в нашому випадку різних типів наповнювачів, яка залежить від багатьох факторів, зокрема, від розміру та геометричних параметрів частинок наповнювача, їх комбінації, умов формування композиту тощо. Комплексне дослідження структури та властивостей одержаних полімерних композитів дозволило зробити такі висновки:

1. Показано, що формування сегрегованої структури приводить до утворення упорядкованого розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці у вигляді каркасу, який характеризується двома значеннями концентрації, φ_{loc} – дійсною локальною концентрацією наповнювача в стінці каркаса і φ – середньою концентрацією, розрахованою на весь об'єм полімеру, при цьому виконується умова $\varphi_{loc} \gg \varphi$. Висока локальна концентрація обумовлює низький поріг перколяції $\varphi_c = 2,95$ об.% в сегрегованій системі з мікронаповнювачем антрацитом, що є на порядок нижче, ніж у композиті з випадковим розподілом наповнювача ($\varphi_c = 24,8$ об.%). Моделювання сегрегованої структури демонструє високу відповідність експериментальним результатам.

2. Знайдено, що гібридизація за масштабним фактором, а саме комбінація мікро/нано наповнювач (антрацит/графен = 3/1) приводить до різкого зниження порогу перколяції, значення якого близько до нанонаповнювача (графена), хоча за складом гібридний наповнювач переважно містить мікронаповнювач (антрацит). Значення φ_c для А/Гр дорівнює 0,49 проти 2,3 об.% за правилом суміші. Синергічний ефект пояснюється «бріджинг» ефектом, який

спричиняється розташуванням наночастинок між мікрочастинками наповнювача і утворенням провідних ланцюгів.

3. Концентраційні залежності теплопровідності не виявляють перколяційної поведінки і адекватно описуються моделлю Ліхтнекера. Показано, що величина параметру теплопровідності наповнювача λ_f для сегрегованих систем (31,6-44,7 Вт/м·К) в 4-6 раз вища, ніж для статистичного розподілу частинок наповнювача (7,2 Вт/м·К), що вказує на кращий тепловий транспорт через фазу наповнювача в сегрегованій структурі внаслідок високої локальної концентрації частинок наповнювача в стінках каркасу.

4. Встановлено, що в сегрегованих композитах ефективність екранування електромагнітного випромінювання (ЕМВ) SE_T значно вища за рахунок поглинання, викликаного внутрішнім множинним відбиттям на провідних стінках каркасу наповнювача з високою локальною концентрацією ϕ_{loc} . Цей ефект приводить до суттєвого зсуення балансу поглинання/відбиття ЕМВ в сторону поглинання ($SE_A \gg SE_R$), що надає високих захисних характеристик сегрегованим композитам. Запропоновано модель, яка пояснює взаємодію ЕМВ з сегрегованою структурою.

5. Показано, що гібридизація нанонаповнювача ГНП/КНТ за геометричним фактором (пластини/трубки) демонструє найвище значення ефективності екранування ЕМВ ($SE_T = 43$ дБ) при малій концентрації гібридного нанонаповнювача (5 об.%), тоді як композити з індивідуальними наповнювачами мають значення вдвічі нижчі (20-25 дБ). Синергічний ефект обумовлений формуванням більш розгалуженої провідної сітки, яка утворюється за рахунок різного форм-фактору частинок гібридного наповнювача, що спричиняє додаткове розсіювання мікрохвильового випромінювання.

6. Запропоновано новий метод формування еластичних п'єзорезистивних сенсорів на основі дисперсного вулканізатору і адгезивного полімеру-носія, який містить карбоновий наповнювач. Гібридизація нанонаповнювача за геометричним фактором (графен/КНТ) приводить до стабілізації п'єзорезистивного ефекту за рахунок покращення контактів між пластинками

графену карбоновими нанотрубками. Отримано найвищі показники п'єзорезистивного ефекту (гауч-фактор GF та чутливість S), які на порядок перевищують відомі з літератури ($GF = 1822$, $S = 273 \text{ МПа}^{-1}$).

7. Розраховано основні електричні та механічні параметри п'єзорезистивного ефекту в композитах та вивчена їх температурна залежність в широкому діапазоні $-40 \div +50^\circ\text{C}$. Встановлена наявність температурного переходу при -14°C , який змінює механічні характеристики композиту і спричиняє різку зміну нормованого електричного відклику $\Delta I/I_0$, що можна пояснити вимушеною кристалізацією/плавленням полімера-носія (бутил каучуку) під дією зовнішнього динамічного зусилля. Незалежність значення $\Delta I/I_0$ від температури, деформації та оберненого модуля в діапазоні температур $-14 \div +50^\circ\text{C}$ свідчить про стабільність сегрегованої структури наповнювача під дією циклічних зусиль та температури, що пояснюється оборотною просторовою локалізацією елементів еквівалентного електричного ланцюга при дії зовнішніх чинників.

ДОДАТОК

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Маруженко А.В. Влияние карбоновых микро и наноаполнителей на электрические и термические свойства сегрегированных полимерных систем / А.В. Маруженко, Е.П. Мамуня, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // Полімерний журнал. – 2017. – Т. 39, № 4. – С. 219-226.
2. Kumanek B. Multi-layered graphenic structures as the effect of chemical modification of thermally treated anthracite / B. Kumanek, U. Szeluga, S. Pusz, A.F. Borowski, P. S. Wrobel, A. Bachmatiuk, J. Kubacki, M. Musioł, O. Maruzhenko, B. Trzebicka // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2018. – Vol. 26, No. 7. – P. 405–416.
3. Маруженко А.В. Электрофизические и термомеханические свойства сегрегированных полимерных систем, содержащих углеродные наполнители / А.В. Маруженко, Е.П. Мамуня, S. Pruvost, G. Boiteux // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2018. – Т. 16, № 1. – С. 41–54.
4. Mamunya Ye. Influence of conductive nano- and microfiller distribution on electrical conductivity and EMI shielding properties of polymer/carbon composites / Ye. Mamunya, L. Matzui, L. Vovchenko, O. Maruzhenko, V. Oliynyk, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // Composites Science and Technology. – 2019. – Vol. 170. – P. 51-59.
5. Маруженко А.В. Влияние морфологической структуры наполнителя на электрические и термические свойства композитов на основе полиэтилена и терморасширенного графита / А.В. Маруженко, Е.П. Мамуня, S. Pruvost, G. Boiteux, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко // Полімерний журнал. – 2019. – Т. 41, № 1. – С. 41-49.
6. Maruzhenko O. Improving the thermal and electrical properties of polymer composites by ordered distribution of carbon micro- and nanofillers / O. Maruzhenko, Y. Mamunya, G. Boiteux, S. Pusz, U. Szeluga, S. Pruvost // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – Vol. 138. – P. 75-84.

7. Vovchenko L. Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko // Molecular Crystal and Liquid Crystal. – 2019. – Vol. 672. – P. 186-198.
8. Kumanek B. Electrical and thermal properties of polymer composites including anthracite as carbon filler / B. Kumanek, Y. Mamunya, V. Levchenko, O. Maruzhenko, S. Pusz, U. Szeluga // The 24th Annual World Forum on Advanced Materials “POLYCHAR 24”. – Poland, Poznan, 2016. – P.105-106.
9. Maruzhenko O.V. Electrical properties of segregated systems based on UHMWPE and thermally treated anthracite / O.V. Maruzhenko, Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // Jubilee 10-th International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-10)”. – Ukraine, Ternopil, 2016. – P.127.
10. Kumanek B. Functionalization of carbon materials with different degree of structural order / B. Kumanek, U. Szeluga, S. Pusz, J. Kubacki, B. Trzebicka, A. Borowski, O. Maruzhenko // Silesian meetings on polymers materials “POLYMAT 2016”. – Poland, Zabrze, 2016. – P-108.
11. Mamunya Ye. Influence of conductive filler distribution on electrical conductivity and EMI shielding properties of nanocarbon composites / Ye. Mamunya, L. Matzui, O. Maruzhenko, L. Vovchenko, V. Oliinik, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // 4th International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016”. – Ukraine, Lviv, 2016. – P-541.
12. Maruzhenko O. Structure and electrical properties of segregated polymer composites / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, A. Serghei, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications “BDS 2016”. – Italy, Pisa, 2016. – P-61.
13. Mamunya Ye. Electrical and thermal conductivity of polymer composites with segregated structure of carbon fillers / Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // Eurofillers-Polymer Blends 2017 Conference. – Greece, Heraklion Crete, Hersonissos, 2017. – P.145.

14. Maruzhenko O. Electrical, thermal and mechanical properties of segregated nanocomposites filled with carbon nanofillers / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // IX International Conference of young scientists «Welding and Related Technologies». – Ukraine, Kiev, 2017. – P.14.
15. Маруженко О. Електрофізичні і теплові властивості композитів з впорядкованими карбоновими наповнювачами / О. Маруженко, Є. Мамуня, Ж. Буато, С. Прювост // Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми фізико-математичної освіти і науки». – Україна, Київ, 2017. – С.48-49.
16. Boiteux G. Segregated nanocomposites filled with carbon nanofillers: structure, electrical, thermal and mechanical properties / G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, A. Serghei, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // European Polymer Federation Congress 2017 “EPF 2017”. – France, Lyon, 2017. – TU 073-136451.
17. Boiteux G. Structure and electrophysical properties of composites with ordered distribution of carbon nanofillers in polymer matrix / G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // 9th International conference on Advanced Nanomaterials. – Portugal, Aveiro, 2017. – 280-APM.
18. Maruzhenko O. Structure and dielectric/electrical characteristics of segregated polymer composites with carbon fillers / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, A. Serghei, S. Pruvost // 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. – Poland, Wisla, 2017. – P-15.
19. Maruzhenko O. Electrophysical properties of polymer composites filled with nano- and micro-carbon fillers / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // V International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2017”. – Ukraine, Chernivtsi, 2017. – P. 209.
20. Maruzhenko O. Influence of structural arrangement of carbon nanofillers on electrical and thermal characteristics of polymer nanocomposites / O. Maruzhenko,

Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost // 20th International Conference on Composite Structures. – France, Paris, 2017. – ID-493.

21. Maruzhenko O. Electrical, thermal and mechanical behaviour of segregated polymer composites with different types of carbon fillers / O. Maruzhenko, Ye. Mamunya, G. Boiteux, S. Pruvost // 3rd Ukrainian-French School-Seminar “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties”. – Ukraine, Kyiv, 2017. – P.40.

22. Маруженко О.В. Прикладне застосування полімерних нанокомпозитів з сегрегованою структурою / О.В. Маруженко, Є.П. Мамуня, С.Прювост, Ж. Буато // Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми методології та методики навчання фізико-математичних дисциплін». – Україна, Київ, 2018. – С. 67-68.

23. Mamunya Ye. Piezoresistive effect in segregated polymer composites / Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, G. Boiteux, Yu. Klymenko // XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11). – Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2018. – P.46.

24. Vovchenko L. Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko // XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11). – Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2018. – P.138.

25. Boiteux G. Thermal and electrical conductivity of polymer composites with segregated distribution of carbon nanofillers / G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost, S. Pusz, U. Szeluga, B. Kumanek // 14th International conference on Advanced Nanomaterials. – Portugal, Aveiro, 2018. – 521-APM.

26. Клименко Ю.О. Електроактивні композиційні матеріали з сегрегованою структурою провідного наповнювача для високочутливих електромеханічних датчиків аерокосмічного призначення / Ю.О. Клименко, Є.П.Мамуня, О.В. Маруженко, В.О.Яценко // Український космічний форум. 18 Українська конференція з космічних досліджень. – Україна, Київ, 2018. – Р.97.

27. Маруженко О.В. Полімерні нанокомпозити з сегрегованою структурою: електро та теплофізичні властивості / О.В. Маруженко, Є.П. Мамуня, S. Pruvost, G. Boiteux // XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук ВМС-2018. – Україна, Київ, 2018. – С.190-191.

28. Maruzhenko O.V. Forming of ordered conducting structures in the polymer matrix of a nanocomposite / O.V. Maruzhenko, Ye.P. Mamunya // Clusters and nanostructured materials (CNM-5'2018). – Ukraine, Uzhhorod, 2018. – P.171-173.

29. Boiteux G. Segregated polymer-carbon nanofillers composites with specific thermal and electrical properties / G. Boiteux, Ye. Mamunya, O. Maruzhenko, S. Pruvost // Workshop on Progress in Nanotechnology and Optoelectronics. – Poland, Lodz, 2019. – P. 45-46.

30. Мамуня Є.П. Використання п'єзорезистивних полімерних матеріалів в авіакосмічній техніці / Є.П. Мамуня, О.В. Маруженко, Ю.О. Клименко // Космічні технології сучасне та майбутнє. – Ukraine, Dnipro, 2019. – P. 84-85.

31. Mamunya Ye.P. Piezoresistive sensor with segregated structure of conductive nanofiller / Ye.P. Mamunya, O.V. Maruzhenko // III Міжнародна наукова конференція “Актуальні проблеми фундаментальних наук”. – Ukraine, Lutsk, 2019. – P. 76.

32. Пат. 124852 Україна, МПК G01N27/04. Полімерний сенсорний матеріал чутливий до навантажень / Є.П. Мамуня, І.М. Паращенко, О.В. Маруженко, Є.В. Лебедев, Ю.О. Клименко, В.О. Яценко. Опубл. 25.04.2018. – Бюл.№ 8.

33. Пат. 127060 Україна, МПК C08J3/00. Спосіб виготовлення еластичного полімерного сенсорного матеріалу / Є.П. Мамуня, І.М. Паращенко, О.В. Маруженко, Є.В. Лебедев, Ю.О. Клименко, В.О. Яценко. Опубл. 10.07.2018. – Бюл.№ 13.