

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

**МАРУЖЕНКО ОЛЕКСІЙ ВАСИЛЬОВИЧ**



УДК 536.21:537.311.3:678.046.2:678.073

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

01.04.19 – фізика полімерів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України у відділі полімерних композитів та Національному інституті прикладних наук Ліону (INSA Lyon), Франція

**Науковий керівник:**

доктор фізико-математичних наук, професор

**Мамуня Євген Петрович**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
провідний науковий співробітник

**Науковий консультант:**

доктор наук (Dr. Hab.), професор

**Прюво Себастьян (Pruvost Sébastien)**

Національний інститут прикладних наук Ліону (INSA Lyon), Франція

**Офіційні опоненти:**

Академік НАПН України, доктор фізико-математичних наук, професор

**Шут Микола Іванович**

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,  
завідувач кафедри загальної та прикладної фізики

доктор фізико-математичних наук, доцент,

**Лисенков Едуард Анатолійович**

Миколаївський національний університет імені В.О. Сухомлинського,  
професор кафедри фізики та математики

Захист відбудеться « 16 » грудня 2019 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160 м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 559-13-94, факс (044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160 м. Київ, Харківське шосе, 48.

Автореферат розіслано « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

 І.М. Бей

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність 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 задалегідь 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 агломеруються. 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 нанокompозитів з покращеними характеристиками з використанням перспективного вуглецевого наповнювача – антрацита як аналога графена” (2015-2017) та “Створення високоефективних полімерних нанокompозитів 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'єзорезистивні властивості сенсорного матеріалу на основі еластомеру з сегрегованим розподілом гібридного нанонаповнювача.

**Об'єкт досліджень** – закономірності формування провідної фази наповнювача та вплив його структурної організації на механічні, електро- та теплофізичні властивості наповнених нанокомпозитів.

**Предмет досліджень** – полімерні композити на основі термопластичних полімерів: надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ), поліпропілену (ПП), поліетилену високої густини (ПЕВГ), які містять різні типи карбонових і металевих наповнювачів: термооброблений антрацит (А), графен (Гр), терморозширений графіт (ТРГ), графітові нанопластики (ГНП), карбонільне залізо (Fe), мідь (Cu) та їх комбінації (гібридні наповнювачі).

**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'єзорезистивного сенсорного матеріалу з використанням полімераносія, який утворює провідну фазу.

7. Вперше показано, що гібридний наповнювач забезпечує високі п'єзорезистивні 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'єзорезистивного 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 [1-7].

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.** Результати дисертаційної роботи були представлені та доповідались на багатьох міжнародних та вітчизняних конференціях, основні з яких наступні: «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" (ICEROM-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 квітня 2019, Лодзь, Польща; “Космічні технології сучасне та майбутнє” 21-24 травня 2019, Дніпро, Україна; “III Міжнародна наукова конференція Актуальні проблеми фундаментальних наук” 1-5 червня 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.

**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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист, та наведено відомості про апробацію та публікацію результатів досліджень.

У **першому розділі** проведено детальний огляд літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Було розглянуто залежність фізичних характеристик композитів від просторового розподілу наповнювача, методу формування та впливу гібридизації наповнювача на електрофізичні характеристики композитів.

У **другому розділі** наведено основні характеристики використаних полімерів, карбонових наповнювачів (термообробленого антрациту, графену, терморозширеного графіту, графітових нанопластин, багатошарових карбонових нанотрубок), металевих наповнювачів, склади досліджуваних систем, описано методику формування композитів та методи дослідження їх структури і властивостей.

Сегреговані композити формували на основі надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) Hostalen GUR GHR 8110 (Hoechst AG, Німеччина) у вигляді порошку (фракція з діаметром частинок 90-125 мкм) та карбонових і металевих наповнювачів: термообробленого антрациту (А); графену (Гр); терморозширеного графіту (ТРГ); графітових нанопластин (ГНП), багатошарових карбонових нанотрубок (КНТ), карбонільного заліза (Fe) і міді (Cu). Сегреговані композити з гібридними наповнювачами формувались зі співвідношенням компонентів наповнювача Гр/А = 1/3 та КНТ/ГНП = 1/2. Формування сегрегованих композитів відбувалося методом гарячого компактування. Попередньо готували суміш

порошків полімеру з розміром частинок  $D$  і наповнювача з розміром  $d$  за умови  $D \gg d$  таким чином, що наповнювач покривав поверхню частинок полімеру. Підготовлену суміш компактували (пресували) у сталевій формі за температури близької до температури плавлення полімеру, утворюючи суцільну полімерну матрицю, в якій з частинок наповнювача був сформований тривимірний провідний каркас.

Для порівняльного аналізу систем з сегрегованим і статистичним розподілом наповнювача, було сформовано композити на основі поліпропілену (ПП+А) шляхом гомогенізації наповнювача в розплаві полімеру екструзійним методом.

Електромеханічні вимірювання проводили за допомогою приладу термомеханічного аналізу ТМА Q400E (TA Instruments, USA), який було переобладнано для вимірювання провідності додатково до стандартних характеристик.

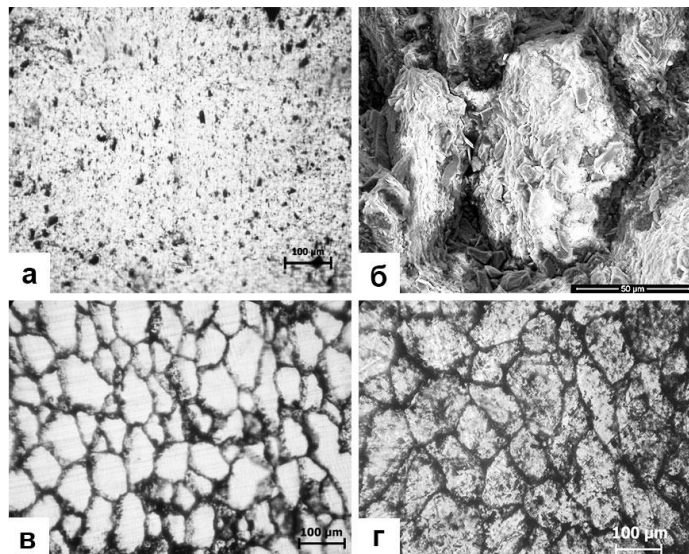
У **третьому розділі** наведено вплив просторового розподілу наповнювача на структурні, електричні, термічні та механічні властивості композитів із сегрегованою структурою та статистичним розподілом. На Рис.1а приведені дані оптичної мікроскопії композиту (ПП+А), що містить мікронаповнювач антрацит зі статистичним розподілом в полімерній матриці (концентрація 2 об.%). На рисунку видно гомогенний розподіл наповнювача з відсутністю провідних кластерів, необхідних для переходу «ізолятор-провідник» в композиті.

У сегрегованій системі (НВМПЕ+А) частинки наповнювача локалізуються на границях між полімерними зернами, на Рис.1б видно шар, утворений окремими частинками антрациту, розташованими між гранулами полімеру. За малого вмісту наповнювача, частинки наповнювача, локалізовані в міжгранульному просторі, не створюють електропровідні кластери. Зі збільшенням концентрації наповнювача стінки каркаса стають товщі, утворюючи в композиті безперервну провідну фазу. Рис.1в та 1г демонструють еволюцію розвитку провідного каркаса на границях між

гранулами полімеру, яка проявляється в потовщенні стінок каркаса, що відповідає концентраціям 1 і 3 об.% відповідно.

Було проведено моделювання сформованих сегрегованих систем за геометричною моделлю та комп'ютерним моделюванням, звідки розраховано величину порогу перколяції. Також на основі моделей розраховано товщину стінки провідного каркаса  $e$  (де  $D$  – діаметр полімерної гранули,  $\varphi_{cs}$  та  $\varphi_{cr}$  – пороги перколяції сегрегованої системи та з статистичним розподілом наповнювача, відповідно):

$$e = D \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\varphi_{cs}}{\varphi_{cr}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (1)$$



**Рис. 1.** Мікрофотознімки композитів зі статистичним розподілом наповнювача (а) та сегрегованим (б, в, г).



Результати моделювання представлені в таблиці 1. Як видно, спостерігається хороша відповідність розрахункових та експериментальних даних.

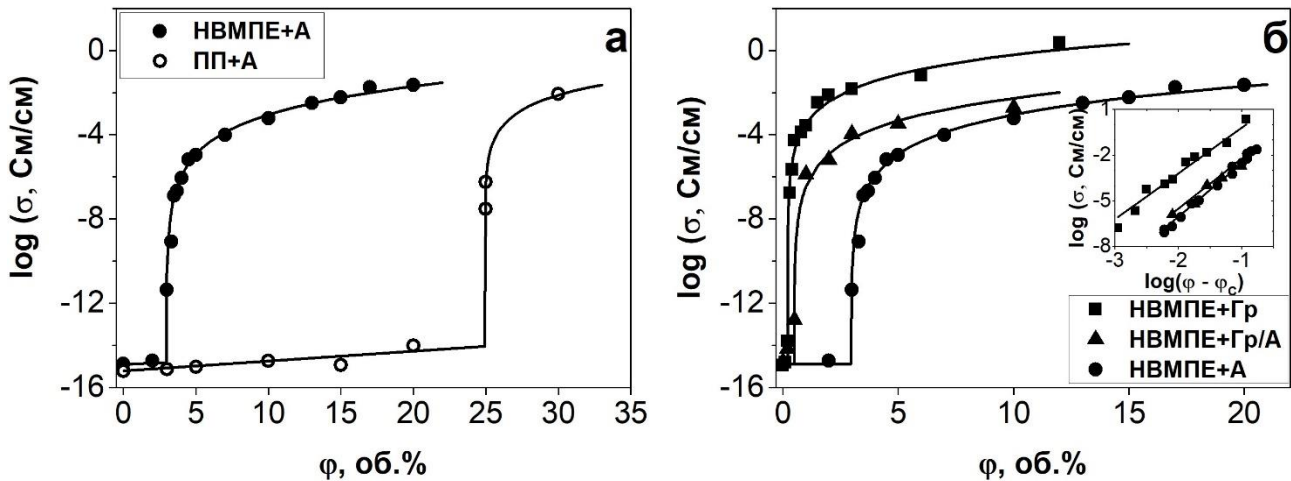
**Таблиця 1.** Параметри сегрегованої системи НВМПЕ+А.

Параметри	Розрахунок	Експеримент
Товщина каркасу	4,14 мкм	~ 5 мкм
Поріг перколяції за геометричною моделлю	3,53 об.%	2,95 об.%
Поріг перколяції за комп'ютерним моделюванням	3,37 об.%	

Електропровідність систем вище порога перколяції описується відомим перколяційним рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t \quad (2)$$

де  $\varphi$  – об'ємна частка наповнювача,  $\varphi_c$  – поріг перколяції системи,  $\sigma_0$  – регульований параметр, який визначається електропровідністю наповнювача,  $t$  – критичний показник. Перетворення рівняння (2) у логарифмічну форму дає змогу визначити параметри перколяційного рівняння (2) шляхом фітінгу, який показаний на вставці до Рис.2б.



**Рис. 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 індивідуальними наповнювачами (мікронаповнювач А і нанонаповнювач Гр) та гібридним наповнювачем (Гр/А).

На Рис.2а показано значну відмінність електропровідності систем зі статистичним розподілом частинок (ПП+А) і сегрегованої структури (НВМПЕ+А). Значення порогу перколяції 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 границях між полімерними гранулами (див. Рис.1). Така морфологія приводить до утворення провідного каркасу, в якому локальна концентрація наповнювача  $\varphi_{loc}$  набагато перевищує середню концентрацію  $\varphi$ , пов'язану з усім об'ємом зразка,  $\varphi_{loc} > \varphi$ .

На Рис.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 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.%.

Гібридний наповнювач показує низьке значення порогу перколяції  $\varphi_c = 0.49$  об.%, хоча відповідно до правила суміші розрахункове значення  $\varphi_c$  для гібридної системи складає 2.3 об.% ( $V_{Гр}$  і  $V_A$  – вміст компонентів гібридного наповнювача):

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

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

Результати вимірювань теплопровідності композитів у напівлогарифмічних координатах показані на Рис.3. Як видно з рисунка, всі концентраційні залежності добре описуються рівнянням Ліхтенекера, яке має вигляд:

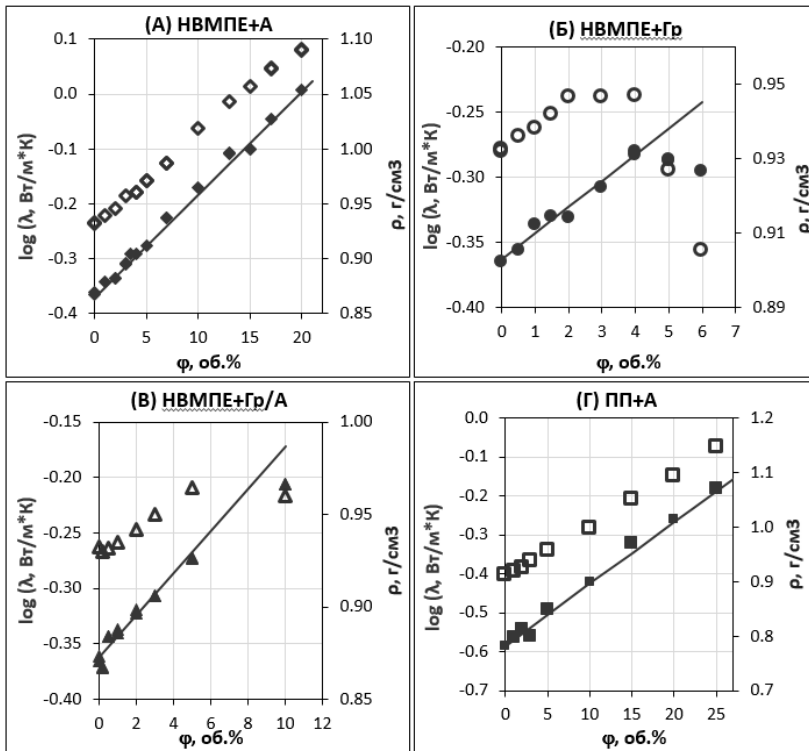
$$\log \lambda = (1 - \varphi) \log \lambda_p + \varphi \log \lambda_f \quad (3)$$

де  $\lambda_p$  – теплопровідність полімерної матриці,  $\lambda_f$  – теплопровідність дисперсної фази наповнювача.

Теплопровідність двофазних систем може бути описані різними моделями. У багатьох роботах було показано, що модель Ліхтенекера або модифікована модель Ліхтенекера (модель Агарі-Уно) найкращим чином описують теплопровідність систем полімер-дисперсний наповнювач. 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 наявність 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.

В рівнянні (3)  $\lambda_f$  є розрахунковим параметром теплопровідності дисперсної фази. Отримане значення  $\lambda_f$  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  $\lambda_f$  для сегрегованої системи в 4,4 рази вище. Більш висока теплопровідність провідної фази в сегрегованій структурі вказує на кращий



**Рис. 3.** Теплопровідність композитів з сегрегованим (а-в) та статистичним розподілом наповнювача (г), точки – експериментальні значення, суцільні лінії – розрахункові відповідно до рівняння (3). На графіках також наведена густина композитів, пусті символи.

величину  $34,9 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , що є близьким до експериментального значення  $\lambda_f = 35,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  в композиті 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 четвертому розділі представлено результати 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 потребу 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 багатообіцяючими матеріалами, які можуть бути використані як ефективні екрануючі матеріали, оскільки вони мають легку вагу, низьку вартість, хорошу технологічність, високу стійкість до корозії. Композити з сегрегованою структурою та гібридними наповнювачами є дуже перспективними для таких застосувань, тому нами проведено дослідження ефективності екранування сформованих нами композитів.

тепловий транспорт через фазу наповнювача. Цей результат очевидно пов'язаний з високою локальною концентрацією наповнювача в міжгранульному шарі порівняно з низькою середньою концентрацією по всьому об'єму полімерної матриці у випадку статистичного розподілу наповнювача.

Як зазначено вище, 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. Розрахунок  $\lambda_f$  для систем з гібридним наповнювачем за правилом суміші для композитів НВМПЕ+Гр і НВМПЕ+А дає

Загалом, параметр ефективності екранування  $SE_T$ , є сумою величини поглинання  $SE_A$  та відбивання  $SE_R$ . Останньою тенденцією в створенні екрануючих матеріалів є вимога максимально зменшувати внесок віддзеркалення  $SE_R$  і максимально збільшувати внесок поглинання  $SE_A$  в загальну величину екранування  $SE_T$ , тобто важливо, щоб  $SE_A \gg SE_R$ , а відношення  $SE_A/SE_R$  повинно бути максимальним.

Таблиця 2 узагальнює дані по електропровідності та ефективності екранування  $SE_T$  і її складових  $SE_R$  і  $SE_A$  для композитів на основі НВМПЕ, наповненого мікронаповнювачами (антрацитом та металами Cu і Fe), нанонаповнювачами – графеном (Гр) і терморозширеним графітом (ТРГ), а також гібридними мікронаповнювачами антрацит-метал (А/Cu і А/Fe).

Як видно з Таблиці 2, статистичний розподіл антрациту (композит №1) демонструє низьке значення  $SE_T = 7,2$  дБ, в той час як сегрегована система з такою ж концентрацією наповнювача (№2) має високий рівень екранування  $SE_T = 33$  дБ. Крім того, відношення  $SE_A/SE_R$  зростає з 0,7 для статистичного розподілу до 4,8 в сегрегованій системі. Такий стрибок в параметрах екранування можна пояснити високим рівнем електропровідності в сегрегованій системі НВМПЕ+20А.

**Таблиця 2.** Ефективність екранування композитів з карбоновими мікро- та нанонаповнювачами, а також з металевими і гібридними карбон/металевими наповнювачами.

№	Композит	$\sigma$ , См/см	$SE_T$ , (-дБ)	$SE_R$ , (-дБ)	$SE_A$ , (-дБ)	$SE_A/SE_R$
<i>мікронаповнювачі</i>						
1	ПП+20А (статист.)	$2.0 \cdot 10^{-15}$	7.2	4.32	2.9	0.7
2	НВМПЕ+20А	$3.0 \cdot 10^{-2}$	33.0	5.69	27.3	4.8
3	НВМПЕ+20Fe	$3.7 \cdot 10^{-3}$	16.9	2.4	14.5	6.0
4	НВМПЕ+10Cu	$4.1 \cdot 10^{-2}$	15.1	3.1	12.0	3.9
5	НВМПЕ+20Cu	$2.3 \cdot 10^{-1}$	37.7	6.4	31.3	4.9
<i>гібридні мікронаповнювачі</i>						
6	НВМПЕ+10А/10Fe	$1.9 \cdot 10^{-3}$	18.8	2.8	16.0	5.7
7	НВМПЕ+10А/10Cu	$7.9 \cdot 10^{-3}$	36.6	6.2	30.4	4.9
<i>нанонаповнювачі</i>						
8	НВМПЕ+1ТРГ	$8.5 \cdot 10^{-7}$	4.9	2.52	2.3	0.9
9	НВМПЕ+3.5ТРГ	$7.1 \cdot 10^{-3}$	23.7	3.57	20.1	5.6
10	НВМПЕ+5ТРГ	$2.6 \cdot 10^{-2}$	37.0	5.53	31.5	5.7
11	НВМПЕ+2Гр	$1.0 \cdot 10^{-2}$	22.7	3.28	19.4	5.9

(число перед типом наповнювача відповідає його вмісту в композиті у об'ємних відсотках).

Композити з металевими наповнювачами мають різні показники ефективності екранування, найвище значення  $SE_T = 37,7$  дБ має композит НВМПЕ+20 Cu (№ 5), тоді як система, що містить залізний наповнювач, має вдвічі меншу ефективність ( $SE_T = 16,9$  дБ) (№ 3). Це може бути пояснено нижчим значенням провідності залізного наповнювача.

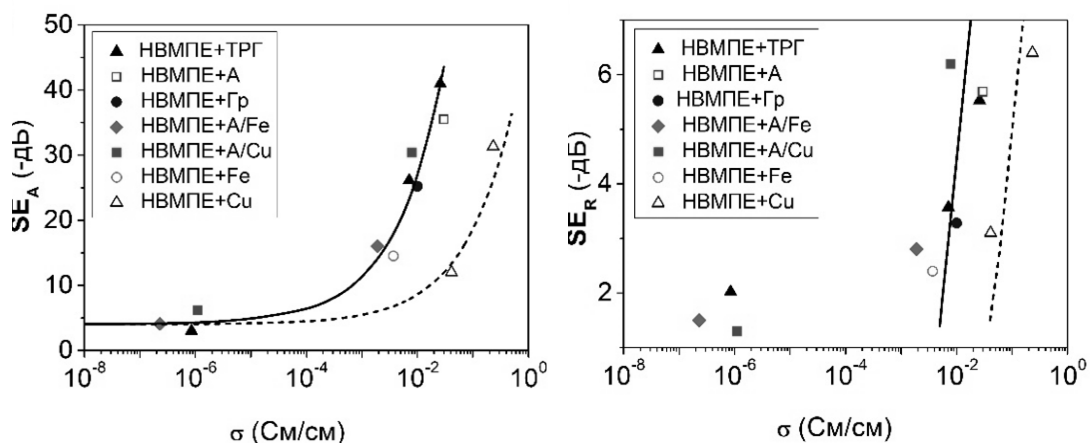
Композит з гібридним наповнювачем НВМПЕ+10А/10Cu (№7), тобто композит, в якому половина мідного наповнювача замінена на антрацит, продемонстрував  $SE_T = 36,6$  дБ на рівні з композитом НВМПЕ+20Cu, незважаючи на нижчу провідність антрациту порівняно з міддю. Це може пояснюватись більш високою дисперсністю антрациту, порівняно з мідним наповнювачем і наявністю шаруватої структури вуглецевого наповнювача в межах окремої частинки, що збільшує множинні відбиття електромагнітних хвиль всередині частинок антрациту. Отримані результати свідчать про перспективність використання комбінованих наповнювачів, наприклад, для зниження ваги захисних матеріалів.

Що стосується сегрегованих систем з нанонаповнювачами, високі параметри екранування досягаються в них за малих концентрацій нанонаповнювачів. Так, при невеликій концентрації 5 об.% ТРГ композит (№ 10) демонструє високе значення  $SE_T = 37$  дБ. Нанонаповнювач графен (композит № 11), також можна вважати ефективним, оскільки за мінімальної концентрації 2 об.% значення  $SE_T$  складає досить велику величину 22,7 дБ. Слід відзначити, що композити з нанонаповнювачами також мають найвищі значення відношення  $SE_A/SE_R$  на рівні 5,6-5,9.

Як слідує з даних таблиці 2, ефективність екранування корелює з електропровідністю композитів. Рівняння (4) описують зв'язок електропровідності з ефективністю екранування  $SE_A$  і  $SE_R$ :

$$SE_A = C_1 + C_2 h(f\mu\sigma)^{0,5}, \quad SE_R = C_3 + 10 \log\left(\frac{\sigma}{2\pi f\mu}\right), \quad SE_T = SE_A + SE_R \quad (4)$$

де  $C_1$  – поглинання при низькій електропровідності композиту;  $C_2$  і  $C_3$  – фітінгові параметри рівняння,  $\sigma$  – електропровідність композиту,  $f$  – частота,  $\mu$  – магнітна проникність). Експериментальні величини та розрахункові дані за рівняннями (4) для ефективності поглинання  $SE_A$  і віддзеркалення  $SE_R$  в сегрегованих системах в залежності від електропровідності показано на Рис. 4.



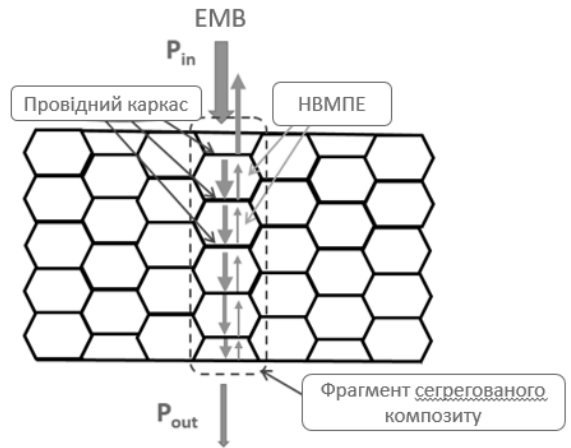
**Рис. 4.** Взаємозв'язок ефективності екранування і електропровідності, експериментальні дані (точки) і розрахунок згідно рівнянь (4).

З рисунку видно, що величина відбиття  $SE_R$  зростає значно швидше, ніж поглинання  $SE_A$  із збільшенням провідності, звідки слідує, що для отримання екрануючого матеріалу з високим значенням сумарного поглинання  $SE_T$ , але низьким значенням  $SE_R$ , не слід значно підвищувати електропровідність композиту. Висока ефективність поглинання  $SE_A$  повинна забезпечуватися особливою

структурою екрануючого матеріалу, наприклад формуванням сегрегованої структури провідного наповнювача в полімерній матриці.

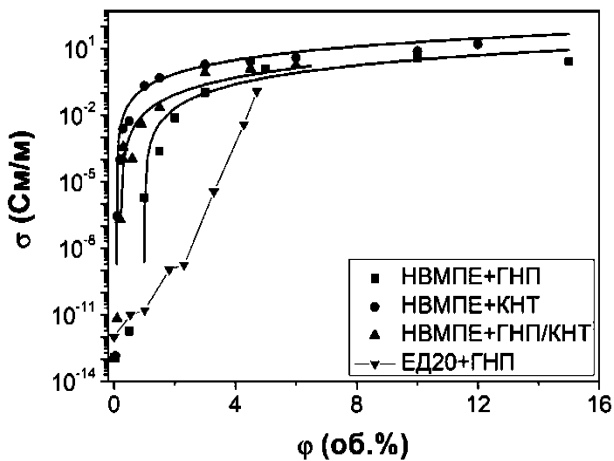
Оскільки гранули полімеру в сегрегованих композитах покриті шаром провідних частинок наповнювача, існує велика кількість міжфазних ділянок для внутрішнього відбиття ЕМВ на провідному каркасі і, як наслідок, відбувається збільшення ефективного екранування за рахунок поглинання в сегрегованій структурі. Таким чином, внутрішні множинні відбиття в сегрегованих системах підвищують складову поглинання  $SE_A$ , яка входить до загальної ефективності  $SE_T$ .

При першому наближенні сегреговану структуру можна розглядати як сукупність малих багат шарових блоків із чергуванням товстих полімерних і тонких шарів наповнювача, як показано на Рис. 5. З рисунку видно, що потужність  $P_{in}$  падаючої хвилі, що падає вздовж сегрегованої структури, втрачає малі частини потужності  $P$  при віддзеркаленні на кожному полімер-блоці. В результаті передана потужність  $P_{out}$  набагато нижче через множинні внутрішні відбиття, які відображаються в поглинаючому параметрі.



**Рис. 5.** Схематичне зображення багаторазового віддзеркалення в сегрегованій композитній структурі.

Відомо, що композити, які мають ефективність екранування  $\geq 20$  дБ, придатні для застосування в промислових областях як захисні матеріали. Всі досліджені



**Рис. 6.** Концентраційна залежність провідності для сегрегованих композитів на основі НВМПЕ, наповнених наповнювачами ГНП або КНТ та гібридним наповнювачем ГНП/КНТ у співвідношенні 2/1, а також для композиту на основі епоксидної смоли ЕД-20 зі статистичним розподілом наповнювача ГНП.

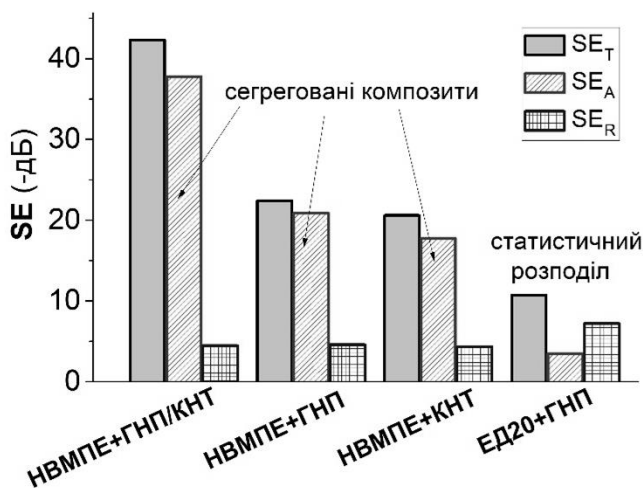
сегреговані композити, з вмістом наповнювача 2Гр, 3.5ТРГ, 5ТРГ та 20А, задовольняють цій умові, але у випадку Гр і ТРГ така висока ефективність досягається при малих концентраціях нанонаповнювачів, тоді як антрацит, як мікронаповнювач, вимагає великого вмісту частинок в композиті для забезпечення високого рівня  $SE_T$ . Отже, можна зробити висновок, що нанонаповнювачі з високими значеннями “aspect-ratio” покривають зерна полімеру більш щільними шарами і створюють більш досконалі каркаси в сегрегованій системі.

Досліджувалася також ефективність екранування для сегрегованих систем, що містили нанонаповнювачі – графітові нанопластики (ГНП) і карбонові нанотрубки (КНТ), та гібридний наповнювач ГНП/КНТ у співвідношенні 2/1.

Як видно з Рис. 6, всі системи демонструють перколяційну поведінку з різними значеннями порогу перколяції і можуть бути описані рівнянням (2). Найнижчий поріг перколяції  $\varphi_c = 0.09$  об.% спостерігається для сегрегованого композиту НВМПЕ+КНТ тоді як для композиту, наповненого ГНП, поріг перколяції значно вище -  $\varphi_c = 0,99$  об.%. В композиті з гібридним наповнювачем заміна 2D частинок ГНП на 1D частинки КНТ у співвідношенні ГНП/КНТ = 2/1 призводить до зниження порогу перколяції до величини  $\varphi_c = 0,23$  об.%. В той же час, розрахунок порогу перколяції за правилом суміші дає значення  $\varphi_c = 0,69$  об.%, що є значно вищим. Ефект синергізму в гібридній системі, який приводить до низького значення порогу перколяції, обумовлений перевагою 1D КНТ як наповнювача, який легко утворює провідний кластер та з'єднує між собою частинки ГНП при малому вмісті наповнювача.

На Рис.7 представлені діаграми фективності поглинання  $SE_T$  і її складових  $SE_A$  та  $SE_R$  для сегрегованих композитів на основі НВМПЕ, наповненого ГНП, КНТ та гібридним наповнювачем ГНП/КНТ. Для порівняння також представлені параметри екранування для композиту ЕД20+ГНП на основі епоксидної смоли зі статистичним розподілом ГНП. Вміст всіх наповнювачів в композитах дорівнював 5 об.%.

В сегрегованих композитах з нанонаповнювачами ГНП та КНТ величина ефективності екранування ( $SE_T = 20-25$  дБ) переважає величину екранування композиту ЕД20+ГНП з випадковим розподілом частинок ГНП ( $SE_T = 10,5$  дБ). У випадку статистичного розподілу, струмопровідний кластер має ланцюгову структуру, яка утворюється окремими частинками ГНП, а у випадку сегрегованих композитів формується провідний 3D каркас з частинок наповнювача, який забезпечує внутрішні множинні відбиття від стінок провідного каркасу, що



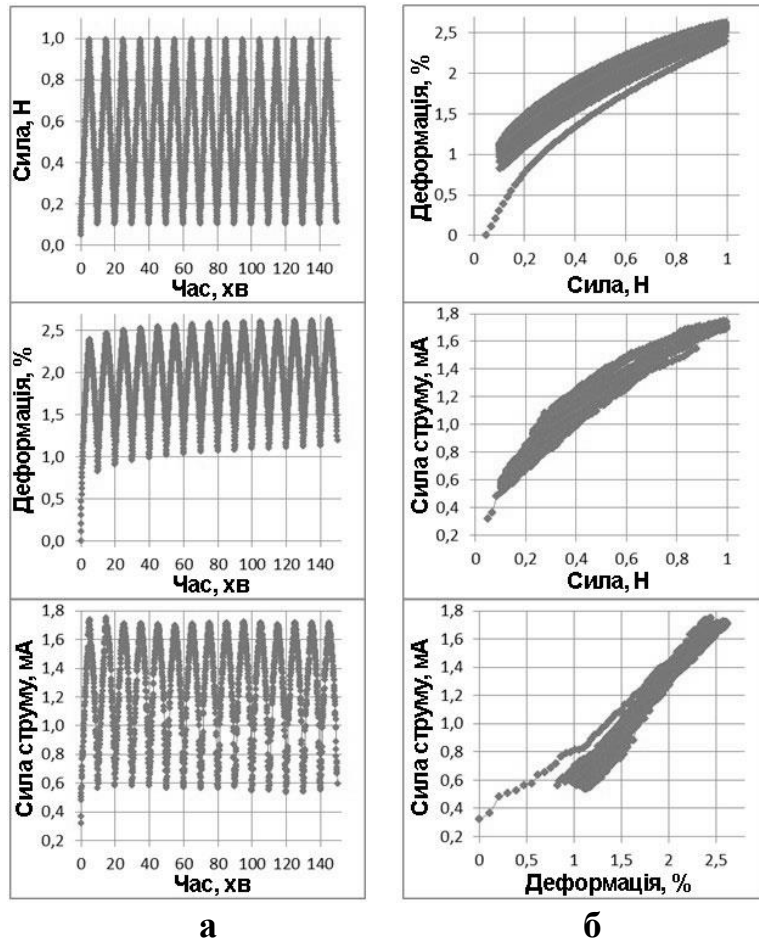
**Рис. 7.** Ефективність екранування  $SE_T$  та її складових – поглинання  $SE_A$  і відбиття  $SE_R$  у вигляді діаграми для композитів з сегрегованою структурою на основі НВМПЕ і з статистичним розподілом наповнювача на основі епоксидної смоли ЕД-20. Всі композити містять 5 об.% нанонаповнювачів.

призводить до вищого значення екранування  $SE_T$ . У випадку гібридного наповнювача НВМПЕ+ГНП/КНТ показники екранування суттєво зростають, так для гібридної системи НВМПЕ+ГНП/КНТ досягається найбільш висока величина екранування  $SE_T=43$  дБ.

Відношення  $SE_A/SE_R$  є менше одиниці ( $SE_A/SE_R = 0,5$ ) для статистичної системи на основі епоксидної смоли, тоді як для сегрегованих систем має високе значення ( $SE_A/SE_R = 4,4-4,2$ ), що свідчить про механізм домінуючого поглинання випромінювання  $SE_A$  для сегрегованої системи. Для гібридного наповнювача це відношення зростає вдвічі ( $SE_A/SE_R = 8,4$ ), що свідчить про наявність синергізму гібридного наповнювача в механізмі поглинання електромагнітного випромінювання.

У п'ятому розділі було досліджено п'єзорезистивний ефект сегрегованих композитів, наповнених індивідуальними та гібридними наповнювачами.

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



**Рис. 8.** Циклічні дослідження композиту з сегрегованою структурою наповнювача: а – циклічні зміни (згори донизу) зусилля, прикладеного до зразка, деформації зразка і струму через зразок; б – взаємозалежності сили, деформації та струму в сегрегованому композиті.

(ТВ) показані на рис. 8а. Вимірювання проводилися протягом 150 хвилин із швидкістю циклування  $0,1 \text{ хв}^{-1}$ . Слід відмітити, що стабільність відклику сенсора при багатьох циклах навантажень є однією з його найважливіших характеристик. 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 (величина струму через зразок).

Було запропоновано новий метод формування сегрегованої системи на базі вулканізату у формі порошку з розміром частинок  $\sim 200 \text{ мкм}$ , який є основою композиту і забезпечує необхідні механічні характеристики, зокрема, еластичність. Електропровідний наповнювач вводився у полімер-носій, який утворював тонку провідну оболонку на поверхні 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 етиленвінілацетату (КЕВА) і бутилкаучук (БК).

Результати циклічних випробувань сегрегованого композиту В-17КЕВА+3ТВ на основі вулканізату (В), термопластичного адгезиву (КЕВА) та електропровідного наповнювача технічного вуглецю



Звертає на себе увагу той факт, що середній рівень деформації дещо зміщується з циклуванням. Можливо це спричиняється внеском пластичної деформації, за яку відповідає наявність в системі термопластичного адгезиву (полімера-носія). В той же час, цикли електричного відклику (струм) є сталими і не показують зміщення.

На Рис. 8б 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.

На середньому графіку Рис. 8б показана залежність струму від прикладеного зусилля, причому вона є нелінійною, що обумовлено характером кривої сила-деформація. Нижній графік на Рис. 8б 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 викликає 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 як сенсор.

Чутливість матеріалу до дії навантаження визначається за співвідношенням:

$$S = \frac{\Delta I}{I_0} \frac{1}{\Delta P} \quad (5)$$

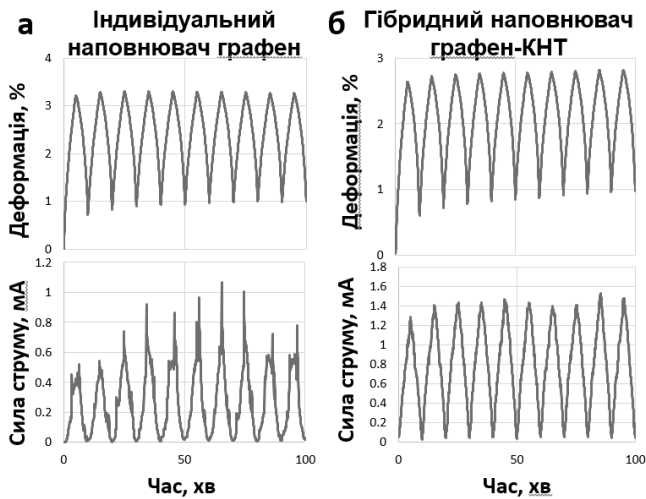
де  $\Delta I$  – інтервал зміни струму при циклічній дії навантаження,  $I_0$  – первісне значення струму,  $\Delta P$  – інтервал зміни навантаження. Чутливість дослідженого зразка складала  $S = 15,9 \text{ МПа}^{-1}$ .

Іншим показником п'езорезистивного ефекту є величина гауч-фактору (чутливість до деформації):

$$GF = \frac{\Delta I}{I_0} \frac{1}{\Delta \varepsilon} \quad (6)$$

де  $\Delta \varepsilon = \Delta l/l_0$  – відносна зміна розмірів зразку. Для досліджуваної сегрегованої системи цей показник дорівнює  $GF = 144$ .

Таким чином, п'езорезистивна сегрегована система на основі подрібненої гуми і електропровідного наповнювача (технічного вуглецю) демонструє довготривалу стабільність у циклічних випробуваннях і має показники п'езорезистивного ефекту на рівні найвищих, представлених у літературі.



**Рис. 9.** Вплив гібридизації наповнювача на п'єзорезистивний ефект.

Композит з гібридним нанонаповнювачем демонструє надзвичайно високі показники чутливості:  $GF = 1822$ ,  $S = 273 \text{ МПа}^{-1}$ , які на порядок перевищують всі відомі з літератури значення.

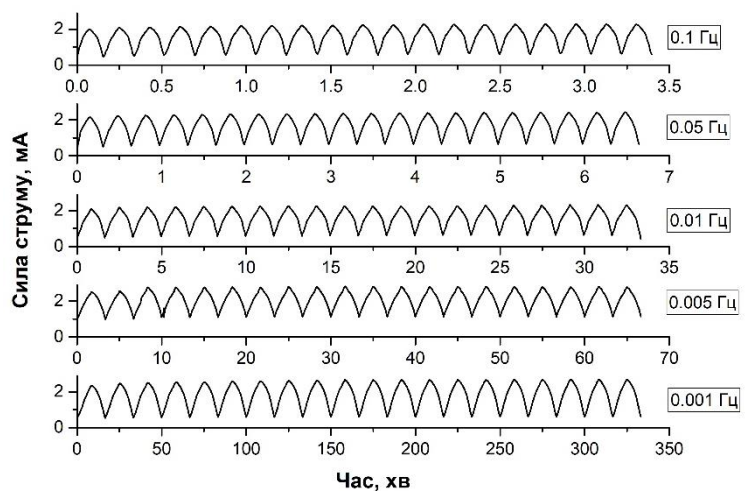
Було досліджено вплив частоти циклів навантаження на стабільність електричного відклику. На Рис. 10 зображено циклічний електричний відклик при зміні частоти навантаження в діапазоні 0,1-0,001 Гц.

З рисунку видно, що електричний відклик (сила струму) адекватно відповідає зміні деформації при сталому циклічному навантаженні з різними частотами: 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 та 0,001 Гц. Характерно, що навіть за найвищої частоти циклів навантаження-розвантаження, що становить 0,1 Гц, зміна сили струму залишається стабільною, що свідчить про швидкий характер реакції сенсорного матеріалу на механічні навантаження.

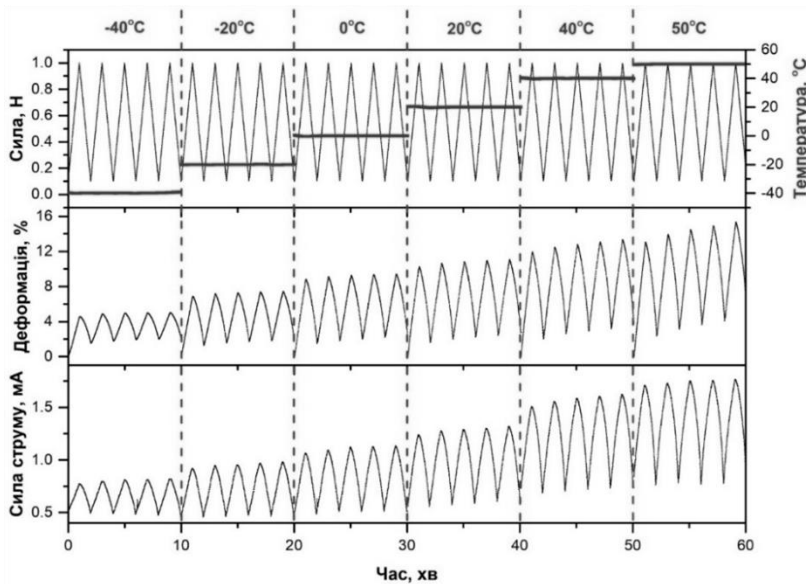
Розрахунок параметрів чутливості для кожної частоти показав, що зміна частоти навантаження майже не впливає на значення гауч-фактору  $GF$  та чутливість до навантаження  $S$ . Слід зазначити, що вплив частоти на величину сили струму є незначним. Враховуючи вищенаведені результати, можна зробити висновок, що досліджений сенсорний матеріал може використовуватись за відносно високих частот.

Вивчався також вплив температури на п'єзорезистивні характеристики композиту, який містив в якості полімеру-носія (адгезиву) бутилкаучук (БК), і гібридний нанонаповнювач

Порівняння електричного відклику п'єзорезистивного матеріалу з індивідуальним нанонаповнювачем графеном (Гр) та гібридним нанонаповнювачем Гр/КНТ у співвідношенні 2/1 наведено на Рис.9. Композит, що містить графен в якості провідного наповнювача демонструє нестабільний електричний відклик з випадковими імпульсами струму при максимальній деформації (Рис. 9а). Гібридизація приводить до стабілізації п'єзорезистивного ефекту за рахунок КНТ, що покращують контакти пластинок графену між собою (рис. 9б).



**Рис. 10.** Циклічні дослідження п'єзорезистивного матеріалу В-7БК+2ТВ/1КНТ при різних частотах (згори вниз): 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 та 0,001 Гц.

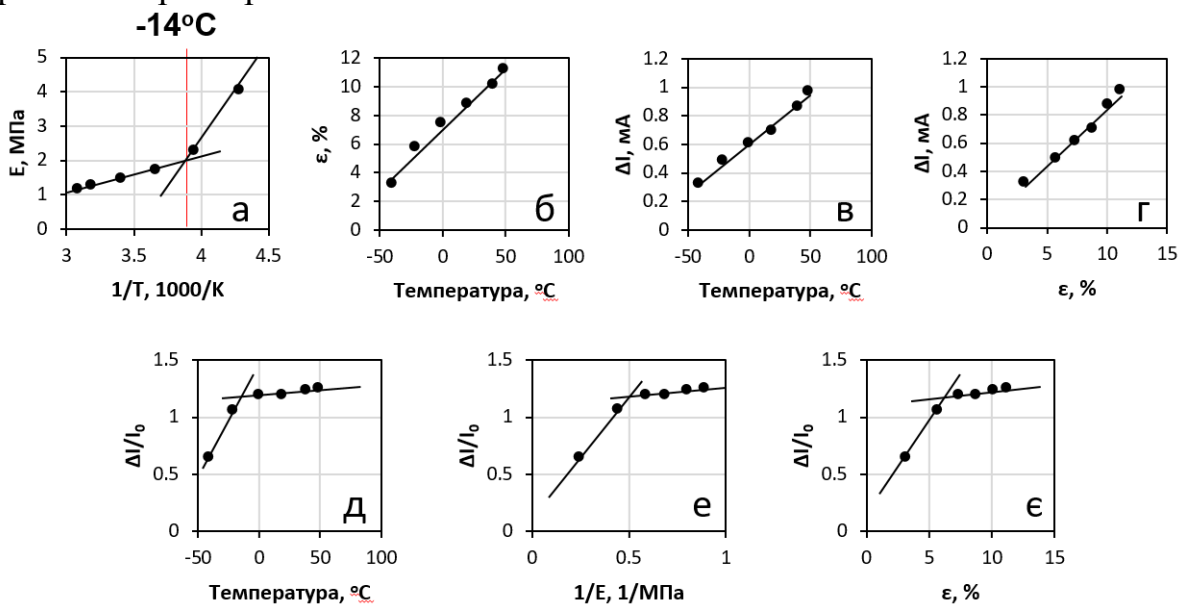


**Рис. 11.** Дослідження п'єзорезистивного ефекту в діапазоні температур  $-40 \div +50^\circ\text{C}$  для композита В-7БК+2ТВ/1КНТ.

ТВ/КНТ у співвідношенні 2/1. Експеримент проводився за певних значень температур ( $-40, -20, 0, 20, 40, 50^\circ\text{C}$ ), при кожній температурі відбувалося по 5 циклів навантаження-розвантаження з періодом 2 хв. Результати представлені на Рис.12. Видно, що зі зростанням температури збільшується амплітуда деформації, початкове значення струму  $I_0$  і його амплітуда.

За кожної температури були розраховані параметри чутливості  $GF$  і  $S$ , модуль пружності  $E$  і деформація  $\varepsilon$ . Залежність основних параметрів композиту від температури, а також їх взаємозалежності представлені на Рис.12.

З Рис. 12 видно, що зміна температури справляє складний ефект на параметри п'єзорезистивного композиту. При підвищенні температури лінійно зростають деформація  $\varepsilon$  (Рис. 12б) та інтервал електричного відклику  $\Delta I$  (Рис.12в), між цими параметрами також існує лінійна залежність (Рис. 12г). Зростання температури призводить до зниження модуля пружності, який в арреніусівських координатах показує злам за температури  $-14^\circ\text{C}$  (Рис. 12а). Залежність відносного електричного відклику  $\Delta I/I_0$  від температури також демонструє злам при цьому ж значенні температури (Рис. 12д). Це свідчить про наявність температурного переходу у композиті, який призводить до зміни його механічних властивостей і, як наслідок, електричних характеристик.



**Рис. 12.** Параметри п'єзорезистивного композиту в залежності від температури.

Слабка залежність значення нормованого відклику  $\Delta I/I_0$  від температури (Рис. 12д), оберненого модуля (Рис. 12е), та деформації (Рис. 12є) в інтервалі  $-14 \div +50^\circ\text{C}$  свідчить про стабільність дослідженого еластичного сенсору в широкому діапазоні температур і можливості його використання в якості стабільного сенсора зусиль.

## 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,  $\varphi_{loc}$  – дійсною локальною концентрацією наповнювача в стінці каркаса і  $\varphi$  – 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 нано наповнювача (графена), хоча за складом гібридний наповнювач переважно містить мікронаповнювач (антрацит). Значення  $\varphi_c$  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  $\lambda_f$  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  $\varphi_{loc}$ . Цей ефект приводить до суттєвого зсування 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 нанопаповнювача ГНП/КНТ за геометричним фактором (пластини/трубки) демонструє найвище значення ефективності екранування ЕМВ ( $SE_T = 43$  дБ) при малій концентрації гібридного нанопаповнювача (5 об.%), тоді як композити з індивідуальними паповнювачами мають значення вдвічі нижчі (20-25 дБ). Синергічний ефект обумовлений формуванням більш розгалуженої провідної сітки, яка утворюється за рахунок різного форм-фактору частинок гібридного паповнювача, 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 паповнювач. Гібридизація нанопаповнювача 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 ( $GF = 1822$ ,  $S = 273$  МПа<sup>-1</sup>).

7. Розраховано основні електричні та механічні параметри п'єзорезистивного ефекту в композитах та вивчена їх температурна залежність в широкому діапазоні -40 ÷ +50°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 полімеру-носія (бутил каучуку) під дією зовнішнього динамічного зусилля. Незалежність значення  $\Delta I/I_0$  від температури, деформації та оберненого модуля в діапазоні температур -14 ÷ +50°C свідчить про стабільність сегрегованої структури паповнювача під дією циклічних зусиль та температури, що пояснюється оборотною просторовою локалізацією елементів еквівалентного електричного ланцюга при дії зовнішніх чинників.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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 // Наносистеми, наноматеріали, 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, Ye. 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. – P.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.

## 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 за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню закономірностей формування провідної фази різних типів карбонових наповнювачів у полімерній матриці. Вивчено процеси формування сегрегованої структури, яка приводить до утворення упорядкованого розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці. Показано, що значення порога перколяції  $\varphi_c$  в сегрегованій системі на порядок нижче, ніж у композиту з випадковим розподілом наповнювача 2,95 об.% та 24,8 об.%, відповідно. Гібридний наповнювач виявляє поріг перколяції набагато нижчий, ніж значення, розраховане з використанням правила суміші. Показано, що експериментальні результати теплопровідності не виявляють перколяційної поведінки і можуть бути добре описані моделлю Ліхтнекера. Встановлено, що величина параметру  $\lambda_f$  для сегрегованих систем в 4,4 рази вища, ніж для композиту з випадковим розподілом частинок наповнювача. Показано, що в сегрегованих системах параметри екранування значно збільшуються за рахунок поглинання, викликаного внутрішнім відбиттям на провідних стінках каркаса наповнювача. Встановлено, що системи з сегрегованою структурою на основі еластомеру проявляють суттєво виражений п'єзорезистивний ефект з лінійним зв'язком деформації/зміни сили струму.



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

## SUMMARY

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

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

The thesis determines the principles of the conductive phase structure formation in polymer composites containing conductive fillers which will be different types of carbon fillers. The processes of segregated structure forming in which the particles of the filler are localized on the surfaces of polymeric grains is studied, which leads to the formation of an ordered distribution of the filler particles in the polymer matrix. The segregated structure can be characterized by two parameters of filler concentration,  $\varphi_{loc}$  is the actual local concentration of the filler in the framework and  $\varphi$ , which is the average concentration of the filler, which is related to the entire volume of the polymer matrix,  $\varphi \gg \varphi_{loc}$ . This leads to a low percolation threshold of segregated systems compared to systems with random distribution. It is shown that the value of the percolation threshold  $\varphi_c$  for the segregated system is one order lower than in the composite with a random distribution of the filler 2.95 vol.% and 24.8 vol.%, respectively. For a segregated system with nanofiller graphene, the percolation threshold is much lower than for system filled with microfiller anthracite – 0.21% vs. 2.95% vol. The graphene/anthracite hybrid filler (Gr/A) shows percolation threshold, much lower than the value calculated using the mixing rule. Experimental results of thermal conductivity for systems filled with anthracite, graphene and hybrid filler Gr/A do not reveal percolation behaviour and can be well described by the Lichteneker model. The thermal conductivity of the composites can be characterized by the parameter  $\lambda_f$ , which is the thermal conductivity of the disperse phase of the filler. It is shown that  $\lambda_f$  for segregated systems is 4.4 times higher than for a composite with random distribution of filler particles.

It is shown that in segregated systems the shielding parameters are significantly increased due to the absorption caused by the internal reflection on the conductive walls of the filler framework, which has high electrical conductivity due to the high local concentration of the conducting particles  $\varphi_{loc}$ . It has been found that carbon fillers create the most effective basis that ensures a high absorption rate of electromagnetic radiation (EMR) at low concentrations, for example, high  $SE_T$  values (23 ÷ 37 dB) were achieved for nano-fillers of TEG (3-5 vol.%), Gr (2 vol.%) compared to microfiller (15 ÷ 17 dB) A, Cu and Fe (20 vol.%). It was found that the greatest shielding effect in the interaction of a composite with EMR was observed for the hybrid filler GNP/CNT (graphite nanoplates/carbon nanotubes). At the same time, the electrical conductivity is the same as for a composite with a hybrid filler and for composites with mono fillers. Namely, the synergistic effect is explained not by the higher electrical conductivity, but by the better

interaction of the EMI with the developed hybrid framework of the filler, which causes increased absorption of the EMI.

Systems with a segregated structure based on elastomer (ground rubber) with a polymer-adhesive and hybrid electroconductive nano-fillers exhibit a significant piezoresistive effect. The cyclic studies of electric response, depending on the applied external load, showed a linear relationship between composite deformation and current changes through the sample and demonstrate stable long-term stability. The study of the piezoresistive effect in a wide temperature range ( $-40 \div +50^{\circ}\text{C}$ ) showed the stability of the main characteristics and the possibility of exploiting the composite in a wide temperature range. It is established that the value of the electric response depends on the change in the mechanical characteristics of the sample under the influence of temperature, namely the Young's modulus and relative deformation.

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

### АННОТАЦИЯ

**Маруженко А.В. Структура, электрические и термические свойства нанокompозитов с гибридными наполнителями.** – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.19 – физика полимеров. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена исследованию закономерностей формирования проводящей фазы различных типов карбоновых наполнителей в полимерной матрице. Изучены процессы формирования сегрегированной структуры, которая определяет упорядоченное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице. Показано, что значение порога перколяции  $\varphi_c = 2,95$  об.% в сегрегированной системе на порядок ниже, чем для композита со случайным распределением наполнителя,  $\varphi_c = 24,8$  об.%. Гибридный наполнитель демонстрирует порог перколяции намного ниже рассчитанного по правилу смеси. Показано, что экспериментальные результаты теплопроводности не проявляют перколяционного поведения и хорошо описываются моделью Лихтнекера. Установлено, что величина параметра  $\lambda_f$  для сегрегированных систем в 4,4 раза выше, чем для композита со случайным распределением частиц наполнителя. Показано, что в сегрегированных системах параметры экранирование значительно увеличиваются за счет поглощения, вызванного внутренним отражением на проводящих стенках каркаса сегрегированного наполнителя. Установлено, что системы с сегрегированной структурой на основе эластомера проявляют существенно выраженный пьезорезистивного эффект с линейной зависимостью деформация/изменение силы тока.

**Ключевые слова:** полимерные композиты, сегрегированная структура, карбоновые наполнители, гибридные наполнители, электропроводность, теплопроводность, эффективность поглощения электромагнитного излучения, пьезорезистивный эффект.