

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ВОВЧЕНКО ЛЮДМИЛА ЛЕОНТІЙВНА



УДК 539.21; 538.22; 538.91; 537.874

**ВПЛИВ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНОГО СТАНУ НАНОВУГЛЕЦЕВОГО
КОМПОНЕНТА НА ТЕПЛОВІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ**

Спеціальність 01.04.07- Фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України, м. Київ

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Мацуй Людмила Юріївна
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач лабораторії «Фізичне
матеріалознавство твердого тіла».

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Горбик Петро Петрович,
Інститут хімії поверхні
ім. О.О. Чуйка НАН України,
завідувач відділу наноматеріалів;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Хижун Олег Юліанович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
завідувач відділу спектроскопії поверхні
новітніх матеріалів;

доктор фізико-математичних наук, професор
Карбівський Володимир Леонідович,
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
завідувач відділу спектроскопії поверхні твердого тіла.

Захист відбудеться “ **27** ” **квітня** 2015 року о **14⁰⁰** годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23 в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка за адресою: 03022, Київ, просп. академіка Глушкова 4, фізичний факультет, **ауд. 500**

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий “ 17 ” березня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23
кандидат фізико-математичних наук, доцент



О.П. Дмитренко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Важливим об'єктом досліджень у світі є цілий комплекс матеріалів конструкційного й функціонального класів, наноматеріалів електронної техніки, біотехнології й медицини і т.д., які відносяться до групи наенокompозитних матеріалів (НКМ). Характер впливу наночастинок на властивості композитних наноматеріалів і напрямок їх використання значною мірою залежить від середовища (матриці), у якому диспергують наночастинки. Композитні матеріали, які є результатом об'ємної комбінації різнорідних компонентів, можуть мати якісно різний набір структурно-механічних і фізичних характеристик. На сьогоднішній день одним із актуальних питань є питання створення матеріалів з оптимальним поєднанням різних функціональних властивостей.

Використання в якості наповнювачів нанорозмірних порошків (графітові нанопластинки, вуглецеві нанотрубки, вуглецеві нановолокна) має ряд переваг в порівнянні з традиційними вуглецевими наповнювачами при створенні наенокompозитів. Так, завдяки високим значенням питомої поверхні і характеристичного співвідношення геометричних розмірів частинок AR (коефіцієнт форми) анізотричні нанорозмірні вуглецеві частинки легко формують неперервні електропровідні кластери в полімерній матриці при досить низькому вмісті нанорозмірного наповнювача. Наенокompозитні матеріали є гетерогенними структурами завдяки наявності великої кількості границь поділу різних фаз, із яких складається композит. Електричні, теплові параметри та перколяційні ефекти в гетерогенних композитних системах визначаються механізмами електротранспорту (теплотранспорту), які суттєво відрізняються від електро- та теплотранспорту в суцільних середовищах. Різноманіття типів наповнювачів та полімерних матриць обумовлює постійний науковий інтерес до розробки нових матеріалів з унікальними властивостями, що відображається у великій кількості робіт, присвячених наенокompозитним матеріалам. Проте, більшість моделей, що пропонуються для опису електричних, теплових, механічних характеристик композитних матеріалів (КМ), зазвичай, можуть бути застосовані лише для конкретного типу композитів і не враховують таких особливостей, як морфологія наповнювача і характер його просторового розподілу в КМ, характер контактування між частинками наповнювача при утворенні ними неперервного кластеру. Відсутні також систематичні, послідовні дослідження зміни електричних та теплових властивостей композитів при зміні структурно-морфологічного типу наповнювача. В зв'язку з цим, задача встановлення взаємозв'язку між структурою композиту і його електрофізичними та тепловими властивостями є важливою і актуальною як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

Спеціальна увага фокусується на розробці нових композитних матеріалів для застосування їх як захисних екранів від електромагнітного випромінювання (ЕМВ). Невисокі значення електропровідності полімерних КМ при невисокому вмісті наповнювача дозволяють зменшити неузгодженість хвильових опорів на границі «вільний простір-екран із КМ», що сприяє зменшенню коефіцієнту відбиття ЕМВ. З іншого боку, утворення неперервних кластерів із частинок наповнювача забезпечує матеріал як рухливими носіями заряду, так і каналами їх руху і призводить до

поглинання ЕМВ. Дослідження процесів розповсюдження електромагнітних хвиль в таких композитах дає можливість прогнозувати їх унікальні властивості і еволюцію цих властивостей шляхом діагностики таких характеристик, як коефіцієнти відбиття та проходження ЕМВ, які визначаються переважно електропровідністю, комплексною діелектричною проникністю і магнітною проникністю.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота пов'язана із планами науково-дослідних робіт, які проводились в рамках держбюджетних тем та ряду міжнародних проектів на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка: „Експериментальні та теоретичні дослідження взаємозв'язку термодинамічних та кінетичних властивостей з процесами формування рідких, аморфних, кристалічних і шаруватих систем” № 97019, (№ держ. реєстрації 0197U003078 1997-2000pp.); „Експериментальне та теоретичне дослідження процесів утворення нанокристалічних композицій на основі аморфних та вуглецевих матеріалів” (№ держ. реєстрації 01БФ051-04, 2001-2005pp.); „Створення нового класу композиційних матеріалів на основі модифікованих форм графіту”, Проект УНТЦ №1089, 1998-2001pp.; „Нанокompозитні метал-графітові структури”, Проект УНТЦ №1618, 2002-2005pp.; „Експериментальне та теоретичне дослідження структури та фізичних властивостей низькорозмірних систем на основі напівпровідникових структур, різних модифікацій вуглецю та композитів” № 06БФ051-04, (№ держ. реєстрації 0106U006390, 2006-2010 pp.); „Новітні нанокarbon-полімер композити з підвищеними екрануючими та тепловими властивостями” Проект УНТЦ №4908, 2010-2013pp.; «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії, матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» №11БФ051-01, (№ держ. реєстрації 0106U006392, 2011-2014pp.) та є частиною досліджень спільного науково-дослідного проекту “Полімерні композити на основі вуглецевих нанотрубок для практичного застосування», Україна-Германія, № 08ДП051-03 2008-2010pp.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертації є встановлення впливу структурно-морфологічного складу нановуглецевого наповнювача на структуру композитів нановуглець-полімер, закономірності процесів електро- та теплотранспорту і характер взаємодії композитів з електромагнітним випромінюванням.

Для досягнення мети вирішувалися **наступні задачі:**

- Отримання наноструктурних вуглецевих наповнювачів різного структурно-морфологічного складу і встановлення впливу різних типів вуглецевих наповнювачів на характер формування епоксидних композитів і утворення неперервного електропровідного кластеру в КМ.
- Встановлення основних закономірностей і механізмів електро- та теплопровідності в композитах вуглець-полімер і визначення взаємозв'язку між структурно-морфологічним складом отриманих КМ і їх електричними та тепловими властивостями.
- Визначення закономірностей та механізмів зміни електропровідності КМ при дії зовнішніх чинників (температура, механічні навантаження).

- Дослідження впливу структурно-морфологічного складу нановуглецевих наповнювачів на електродинамічні параметри композитів нановуглець-полімер.
- Встановлення взаємозв'язку між механізмами електротранспорту в КМ нановуглець-полімер і рівнем взаємодії композитів із ЕМВ.
- Визначення характеру зміни рівня екранування електромагнітного випромінювання композитами нановуглець-полімер в залежності від типу і просторового розподілу електропровідного наповнювача в композиті, в тому числі для шаруватих та градієнтних композитних структур і масиву орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок.

Об'єкт дослідження - механізми електро- та теплотранспорту в композитних матеріалах з вуглецевими наповнювачами різного структурно-морфологічного складу, процеси взаємодії електромагнітного випромінювання з композитними структурами.

Предмет дослідження - структурні, електричні, теплові та електродинамічні властивості композитних матеріалів з вуглецевими наповнювачами різного структурно-морфологічного складу.

Методи дослідження: рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз; скануюча і просвічуюча електронна мікроскопія; дослідження температурних залежностей електроопору 4-зондовим та 2-зондовим методами, вимірювання теплопровідності методом динамічного калориметру, вимірювання рівнів відбиття та ослаблення ЕМВ у хвилеводі з використанням скалярного аналізатора НВЧ Р2-65, вимірювання діелектричної проникності методом короткозамкнутої лінії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

- Встановлено вплив режимів хімічної, термічної та ультразвукової обробки дисперсного графіту на структурно-морфологічні характеристики наноструктурних графітових матеріалів та характер розподілу нанорозмірних металічних частинок в графіті при його модифікуванні.
- Визначено закономірності утворення неперервного електропровідного кластеру в композитах нановуглець-епоксидна смола залежно від морфології вуглецевого наповнювача.
- Вперше проведено моделювання методом (3-D) Монте-Карло порогу перколяції електропровідності полімерних композитів, заповнених випадково орієнтованими електропровідними частинками різної морфології, включаючи частинки терморозширеного графіту, змодельовані у вигляді ланцюжків, що складаються з декількох з'єднаних між собою дископодібних частинок.
- Розроблено модель ефективної електропровідності композитів вуглець-полімер, яка дозволяє визначити величину контактного електроопору між частинками наповнювача в струмопровідних ланцюжках і характер електротранспорту в КМ, встановити взаємозв'язок між орієнтацією анізотричних частинок електропровідного наповнювача в КМ і величиною його електропровідності і оцінювати рівень змін електропровідності КМ при зміні мікроструктури композиту.
- Розвинуто модель суміші для опису теплопровідності композитів вуглець-полімер, де враховано морфологію і орієнтацію дисперсного компонента в

композиті, анізотропію його фононної теплопровідності, контактний тепловий опір як між вуглецевими частинками, так і на міжфазних границях матриця-наповнювач.

- Вперше досліджено характеристики екранування ЕМВ мікрохвильового діапазону (25,5-37,5 ГГц) пресованими зразками ТРГ, ТРГ-Ме (Ni, Co та Cu) і епоксидними композитами із вуглецевими наповнювачами різної структури та дисперсності і визначено електропровідність, діелектричну проникність, коефіцієнт поглинання ЕМВ для цих матеріалів.

- Показана можливість використання моделі екранування для суцільних середовищ при опису залежностей коефіцієнту екранування від частоти ЕМВ і товщини екрану для гетерогенних композитів ТРГ, ТРГ-метал та вуглець-епоксидна смола.

- В рамках моделі Максвелла-Гарнетта для композитів із вмістом наповнювачів, меншим за критичну порогову концентрацію, показано, що величина діелектричної проникності ε_r^* збільшується при збільшенні коефіцієнту форми частинок (їх анізотричності) і їх вмісту в композиті.

- Встановлено вплив характеру розподілу наповнювача в композитах на ефективність їх взаємодії з електромагнітним випромінюванням на прикладі багат шарових та градієнтних композитних структур і запропоновано алгоритм розрахунку характеристик екранування ЕМВ багат шаровими структурами.

- Вперше виявлено ефект резонансного поглинання ЕМВ (діапазон частот 53,5-75,5 ГГц) для масиву вертикально орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок з інкапсульованими феромагнітними частинками Fe_3C .

Практичне значення одержаних результатів. Встановлений в роботі взаємозв'язок між структурно-морфологічним складом частинок наповнювача і характером формування ними неперервного кластеру в епоксидних композитах, а також розроблені моделі електро- та теплопровідності дозволяють вирішити задачу створення композитів із прогнозованими електричними та тепловими характеристиками для використання їх в різних галузях. Проведені в даній роботі дослідження електродинамічних характеристик композитів вуглець-полімер, включаючи багат шарові та градієнтні структури, дозволяють шляхом варіювання типу, вмісту вуглецевого наповнювача та характеру його просторового розподілу в композиті, товщини екрану регулювати коефіцієнти відбиття ЕМВ R за рахунок зміни рівня неузгодженості хвильових імпедансів на границі поділу повітря-екран, і, відповідно, контролювати рівень поглинання ЕМВ.

Особистий внесок здобувача. Автору належить постановка задачі роботи, формулювання головних напрямків досліджень, планування експериментальних робіт, виконаних персонально автором або під безпосереднім його керівництвом. Дисертант займалася обробкою, узагальненням отриманих результатів і написанням більшості наукових публікацій, брала участь у складанні заявки на авторське свідоцтво. Більшість основних ідей, висунутих у спільних публікаціях, належить автору дисертації. В роботах [1-8, 9-18, 20, 22, 28] автором запропоновано схеми виготовлення композитних матеріалів графіт-метал та вуглець-епоксидна смола, проведено їх виготовлення і аналіз отриманих результатів досліджень. В роботах [19, 22-24, 26, 30, 31, 35-41], виконаних разом із аспірантами та пошукачами, автор

відіграла провідну роль. Зокрема, в роботі [38] автором проведений порівняльний аналіз результатів структурних досліджень графітових нанопластинок, отриманих при різних режимах ультразвукової обробки терморозширеного графіту. В роботі [31] автором запропоновано модель для опису електропровідності композитів вуглець-полімер, в рамках якої проведено аналіз експериментальних результатів для епоксидних КМ із різними за морфологією вуглецевими наповнювачами. В роботах [36, 39] автором представлено інтерпретацію експериментальних результатів із дослідження змін електроопору при дії механічного навантаження для різних типів КМ в рамках запропонованої моделі електропровідності КМ. В роботах [40, 41] автором запропоновано і разом із співавторами проведено розгляд епоксидних композитів із бінарними наповнювачами в рамках розроблених автором моделей ефективної електропровідності та теплопровідності для КМ із одним типом наповнювача. В роботах [17, 21, 25, 27, 30, 35, 37] вимірювання електродинамічних параметрів композитів проводилось на радіофізичному факультеті КНУ співавторами – канд. фіз.-мат. наук В.В. Олійником і канд. фіз.-мат. наук В.Л. Лаунцем, автору ж належить центральна роль в постановці задачі, виготовленні композитних матеріалів, обробці та аналізі результатів дослідження електродинамічних характеристик композитів, виконанні чисельних розрахунків із використанням пакету Mathematica 8 та написанні статей. Основна частина результатів представлялася автором особисто на вітчизняних і міжнародних конференціях та наукових семінарах кафедри.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались на наукових семінарах кафедри загальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка і були представлені на наступних наукових конференціях: International Symposium of intercalated compounds ISIC (1999, Okazaki, Japan; 2001, Moscow, Russia; 2003, Poznan, Poland; 2011p., Sec-Ustupky, Czech Republic); 1st World Conference on Carbon EuroCarbon-2000 (2000, Berlin, Germany); міжнародна конференція „Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование и применение” (2000p., 2002p., 2004p., 2008p., Кацивелі, Крим, Україна); International Conference “ICFM” (2001, 2003, Crimea, Ukraine); International Conf. on Carbon (2003, Oviedo, Spain; 2011, Shanghai, China); 26-та міжнародна конференція «Композиционные материалы в промышленности» (2006p., Ялта, Україна); German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2008 (2008p., Essen, Germany), International Meeting “Clusters and Nanostructured materials (CNM-2, CNM-3)” (2009p., 2012p., Uzhgorod, Ukraine); Ukrainian-French School “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties” (2009p., 2013p., Crimea, Ukraine); International Conference “Electronic Processes in Organic Materials” (ICEPOM) (2008p., Lviv, Ukraine; 2010p., Residence Synyogora, Ivano-Frankivsk Region, Ukraine; 2013p., Lviv, Ukraine); E-MRS Spring meetings (2009p., Strasbourg, France; 2010p., Strasbourg, France; 2011p., Nice, France; 2013p., Strasbourg, France; 2014p., Lille, France); Materials Science and Engineering (MSE-2010) (2010p., Darmstadt, Germany); Inter. Crimean Confer. “Microwave & Telecommunication Technology” CriMiCo, (2010, 2012, Sevastopol, Ukraine); Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology

(2010, Beregove, Crimea, Ukraine; 2012, Imenau, Germany); міжнародна наукова конференція «Наноструктурные материалы» (2010, 2013, Київ, Україна).

Публікації. За отриманими результатами опубліковано 51 наукову працю, з них 40 статей у фахових журналах, 10 у матеріалах міжнародних наукових конференцій і 1 патент.

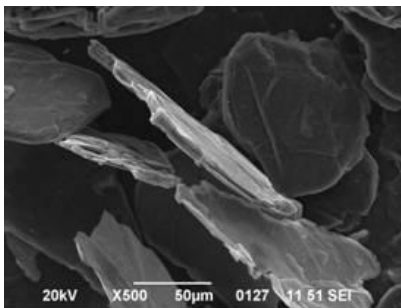
Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний об'єм дисертації 376 сторінок, 136 рисунків та 33 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

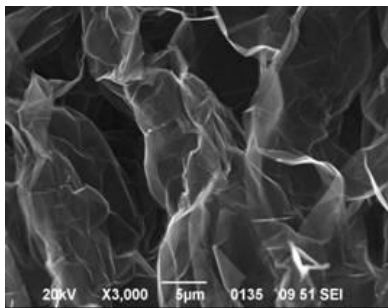
У *вступі* обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та задачі дослідження, показана наукова та практична цінність отриманих результатів.

У *першому розділі* представлено результати проведених електронно-мікроскопічних, оптичних та рентгеноструктурних досліджень структури та морфології отриманих методами

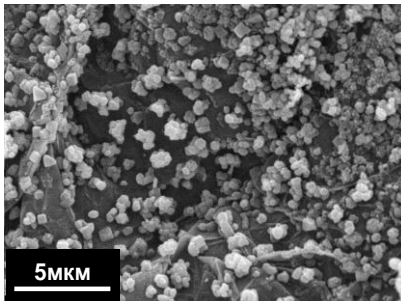
термохімічної та ультразвукової обробки порошків терморозширеного графіту різного ступеню дисперсності (включаючи графітові нанопластинки) і багатостінних вуглецевих нанотрубок. На рис. 1 наведено електронно-мікроскопічні зображення вуглецевих матеріалів різної морфології, а в таблиці 1 – структурно-морфологічні характеристики основних типів вуглецевих наповнювачів, таких як дисперсний графіт (Гр.), багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), терморозширений графіт (ТРГ) різного ступеню дисперсності, графітові нанопластинки (ГНП). Як видно із табл. 1 та рис. 1, в результаті термохімічної та ультразвукової обробки вихідного дисперсного графіту відбувається значне диспергування графіту, зменшення розмірів кристалітів L_c і



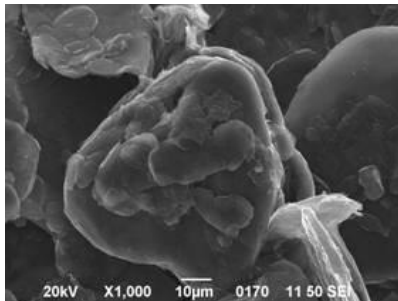
а) дисп. графіт



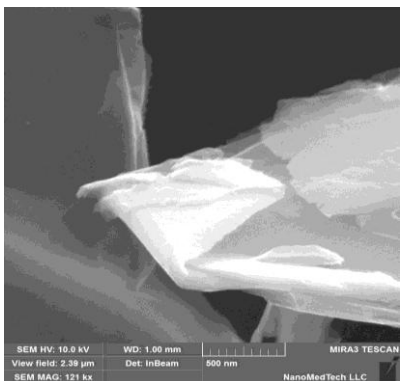
б) фрагмент част. ТРГ



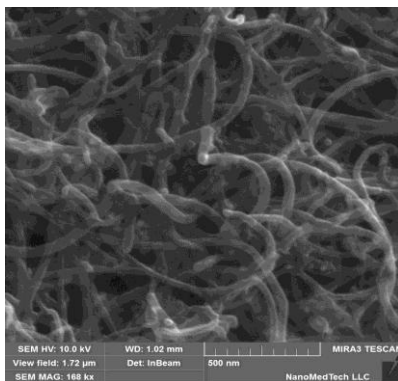
в) ТРГ-Ni (30 ваг.%)



г) ГНП



д) ГНП



е) ВНТ

Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення вуглецевих матеріалів різної морфології

утворення графітових нанопластинок із середніми діаметром 10 мкм і товщиною 20-40 нм. Методом хімічного осадження із водно-сольових розчинів отримано порошки ТРГ із закріпленими на його поверхні нанорозмірними частинками металів (Ni, Co, Fe, Cu) завдяки наявності великої кількості обірваних зв'язків і кисеньвмістних груп на поверхні ТРГ. При використанні методу відновлення хлоридів CoCl_2 і NiCl_2 інтеркальованою сполукою C_8K отримано графіт як з атомно-розподіленим металом між шарами графіту, так і на поверхні графіту. На основі досліджень характеру розподілу наповнювачів в полімерній матриці представлено класифікацію композитів нановуглець-полімер в залежності від типу утворюваного неперервного кластеру із частинок наповнювача різної структури та морфології – ТРГ різної дисперсності, графітові нанопластинки (ГНП), вуглецеві нанотрубки (ВНТ).

Таблиця 1. Структурно-морфологічні характеристики вуглецевих матеріалів

Тип матеріалу	Гр.	ТРГ	ГНП	ВНТ
Форма частинок	пластинки	черв'яки	пластинки	циліндри
Розмір частинок: діаметр, $D(d)$ товщина, h	50-300мкм 5-30мкм	50-100мкм 3-5мм (довж.)	0,1-10мкм 40-130нм	5-8нм (внутр. d) 70-74нм (зовн. d) 200мкм (довж. l)
Поруватість, P	~ 0	$\sim 0,95$, пори 5-10мкм товщ. стінки 40-100нм	$\sim 0,1$	
Параметр пакування, F	0,15-0,19	$(1-3) \cdot 10^{-3}$	$\sim 6,0 \cdot 10^{-2}$	$\sim 6,0 \cdot 10^{-2}$
Коеф. форми AR	$\sim 10-50$	~ 50	$\sim 50-250$	400-700
d_{002} , нм	0,335	0,336	0,336	0,335-0,341
L_c , нм	~ 88	~ 44	~ 35	
Тип структури неперервного кластеру	ланцюгова	каркасна	ланцюгова	з взаємо-проникними компонентами

У *другому розділі* наведені результати проведених досліджень електропровідності ізотропних епоксидних КМ з різними типами вуглецевих наповнювачів (вміст до 10 ваг.%) і анізотропних пресованих зразків КМ, отриманих із порошків ТРГ та просочених розчинами полімерів (епоксидна смола ЕД-20 та кремнійорганічний лак (КО) порошків ТРГ (вміст ТРГ від 10 до 75 ваг.%). Представлено також результати моделювання методом Монте Карло порогу перколяції в КМ із наповнювачами різної морфології і запропоновано модель ефективної електропровідності композитів вуглець-полімер. Концентраційні залежності електропровідності епоксидних композитів (рис. 2) описано в рамках двох основних моделей - модель перколяції (1) [1*] та наближення ефективного середовища (2) [2*]:

$$\sigma = \sigma_f (\phi - \phi_c)^t, \quad \phi > \phi_c; \quad \sigma = \sigma_p (\phi - \phi_c)^{-s} \quad \phi < \phi_c, \quad (1)$$

$$\frac{f \cdot (\sigma_p^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{(\sigma_p^{1/t} + A \sigma_m^{1/t})} + \frac{\phi \cdot (\sigma_f^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{(\sigma_f^{1/t} + A \sigma_m^{1/t})} = 0, \quad (2)$$

де ϕ , f - об'ємні частки наповнювача і полімеру, відповідно, $f + \phi = 1$; ϕ_c - поріг перколяції, t , s - критичні індекси, σ_f та σ_p - величини, пов'язані із електропровідністю провідної і діелектричної фаз, відповідно; σ_m - електропровідність середовища (КМ); $A = (1 - \phi_c)/\phi_c$.

В табл. 2 представлено характеристики перколяційного переходу – поріг перколяції ϕ_c , ширину перколяційного переходу $\Delta\phi_c = \phi_{c1} \div \phi_{c2}$, критичний індекс t , провідність фази наповнювача σ_f .

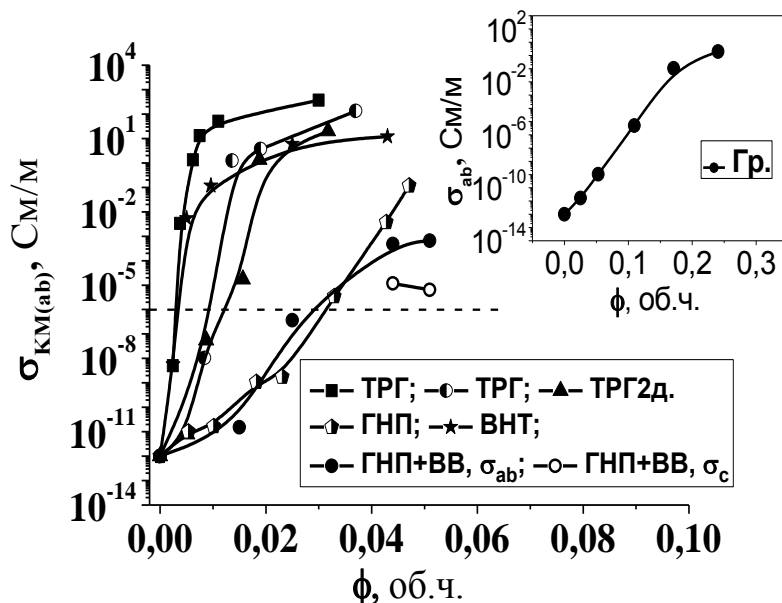


Рис. 2. Концентраційні залежності електропровідності для КМ з різними вуглецевими наповнювачами

Таблиця 2. Характеристики перколяційного переходу в КМ вуглець-епоксидна смола

Наповнювач	ϕ_c , об.ч.	$\Delta\phi_c$, об.ч.	t	σ_f , См/м	ϕ_c , об. ч.
	Експеримент				Розрахунок Монте Карло
Гр.	0,095	~0,11	4,8	$2 \cdot 10^4$	~0,027, $AR=50$ ~0,11, $AR=10$
ТРГ	0,0027	~0,005	2,3	$1 \cdot 10^6$	~0,0019, $AR=200, m=35$ ~0,0033, $AR=200, m=20$ ~0,0029, $AR=100, m=50$ ~0,0061, $AR=100, m=20$
ТРГ2	0,0094	~0,010	2,3	$5 \cdot 10^5$	-
ТРГ2д	0,010	~0,011	2,6	$4 \cdot 10^5$	~0,008, $AR=200, m=3$ ~0,010, $AR=100, m=11$
ГНП	0,032	~0,028	3,7	$2 \cdot 10^5$	~0,007, $AR=200$ ~0,027, $AR=50$
ВНТ	0,0027	~0,004	3,4	$2 \cdot 10^6$	~0,0013, $AR=400$
ГНП+ВВ	0,029	~0,028	4,2	$1 \cdot 10^4$	-

Як видно із таблиці, ці характеристики визначаються структурно-морфологічними особливостями наповнювача: розміром частинок, коефіцієнтом форми частинок AR та характером розподілу наповнювача в епоксидній матриці.

Для наповнювача із комірчастою структурою частинок (ТРГ) та для циліндричних частинок (ВНТ) із високим коефіцієнтом форми AR спостерігається різкий перколяційний перехід при $\phi_c = 0,0025-0,0029$ об.ч., що обумовлено низьким параметром упаковки F для цих частинок. Для КМ із графітовими частинками Гр. і ГНП, коли струмопровідні кластери формуються із окремих частинок графіту дископодібної форми, перколяційний перехід є широким, що свідчить про існування двох основних механізмів електротранспорту - як через прямі контакти між частинками графіту, так і через полімерні прошарки δ між ними (тунелювання). Незважаючи на те, що в першому наближенні класичні моделі (перколяції та ефективного середовища) задовільно описують концентраційні залежності електропровідності, вони не дають відповіді на питання, чому такі параметри, як поріг перколяції, ширина перколяційного переходу, електропровідність вуглецевої фази σ_f є різними для досліджених КМ, а величина критичного індексу t є значно вищою універсального значення $t \approx 2$ для трьохмірних композитів. В зв'язку з цим, з метою визначення впливу коефіцієнту форми AR і морфології частинок наповню-

вача на поріг перколяції ϕ_c методом Монте Карло проведено розрахунок ϕ_c для випадково орієнтованих в КМ наповнювачів різного типу, які були змодельовані як взаємопроникні тонкі диски або сплюснуті еліпсоїди обертання (Гр. та ГНП), видовжені еліпсоїди (ВНТ), а частинки ТРГ представлені як ланцюжки із m дисків, з'єднаних між собою під кутом β (рис. 3). Розрахунки показали, що поріг перколяції ϕ_c обернено пропорційний коефіцієнту форми наповнювача AR (для дисків та циліндрів), а у випадку частинок ТРГ (рис. 4) ϕ_c залежить ще й від взаємної орієнтації графітових дисків

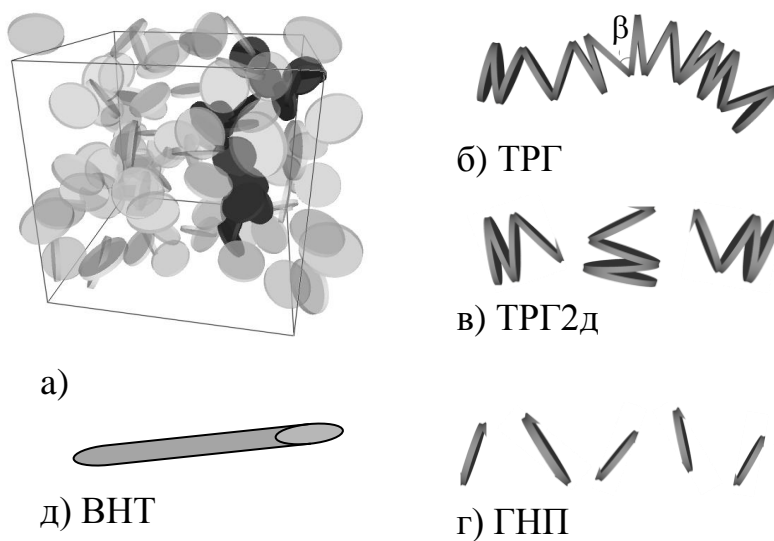


Рис. 3. (а) - Моделювання порогу перколяції в системі з випадковим розподілом дископодібних наповнювачів (чорні диски утворюють нескінченний електропровідний кластер); (б, в, г, д) - Схематичне зображення частинок, ТРГ складається із m з'єднаних між собою дисків, кут між орієнтаційними вісями дисків $\beta + \Delta\beta$ з $\beta = 30^\circ$, $30^\circ < \Delta\beta < 30^\circ$ (б)

в частинці ТРГ і зменшується із збільшенням числа дисків m і їх коефіцієнту форми AR . Було отримано також аналітичний вираз для порогу перколяції у випадку частинок ТРГ при розгляді їх як поруватих циліндричних частинок:

$$\phi_{c, \partial \bar{B} \bar{A}} = \phi_{c(cyl)} \cdot (1 - P) = \frac{K^*}{m \cdot AR_{disk} \cdot \cos(\beta/2) \cdot \sin^2(\beta/2)}, \quad (3)$$

де коефіцієнт K^* може мати значення від 0,53 (частинки у вигляді закритих циліндрів) до 0,97 (видовжені еліпсоїди). Показано гарне узгодження розрахованих методом Монте Карло і визначених із використанням співвідношення (3) значень порогу перколяції. Порівняння експериментальних і розрахованих значень порогу перколяції ϕ_c для частинок наповнювачів різної морфології (табл. 2) показало їх гарне узгодження і дозволило пояснити уширення перколяційного переходу.

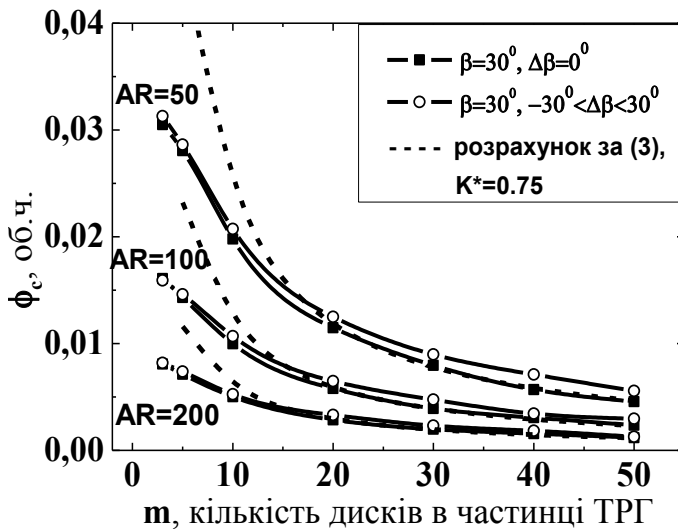


Рис. 4. Результати моделювання порогу перколяції в залежності від кількості дисків m в частинках ТРГ, ізотропно орієнтованих в полімерній матриці

ефективної електропровідності композитів. Згідно з цією моделлю, електроопір композиту R_{KM} , що складається із полімерної матриці і дисперсного електропровідного компонента, можна представити як електроопір паралельно з'єднаних електроопорів R_{f-c} неперервних ланцюжків (їх число N_{f-c}^*) із частинок електропровідного наповнювача:

$$R_{KM} = \frac{R_{f-c}}{N_{f-c}^*}, \quad R_{f-c} = n^* \cdot (r_f + R_k), \quad (4)$$

де R_{f-c} залежить від електроопору індивідуальних частинок наповнювача r_f , їх кількості в ланцюжку n^* і величини контактного електроопору R_k між ними.

Кількість неперервних струмопровідних ланцюжків із слабо деформованих частинок наповнювача змінюється за скейлінговим законом від об'ємного вмісту наповнювача ϕ , так само, як і електропровідність в моделі перколяції і буде різною в різних напрямках зразка, як і кількість частинок наповнювача n^* в ланцюжку у випадку орієнтування анізотричних частинок в композиті (див. рис. 5):

Першою ймовірною причиною може бути неоднорідний розподіл частинок наповнювача за розмірами. Друга причина пов'язана із тим фактом, що перенесення заряду може виникати не тільки при безпосередньому контакті частинок наповнювача, але і при контактах через зазор товщиною δ між частинками наповнювача за рахунок тунельного механізму. Саме врахування контактного електроопору між частинками наповнювача і ймовірності утворення ними струмопровідних шляхів в КМ при збільшенні вмісту наповнювачів після порогу перколяції покладено в основу запропонованої моделі

$$a,b: \quad n_{ab}^*(\theta) = \frac{b \cdot \gamma}{L \cdot \sin \theta}; \quad N_{f-c(ab)}^* = \frac{L \cdot \sin \theta \cdot F \cdot V_{KM}}{b \cdot \gamma \cdot V_f} \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t, \quad (5)$$

$$C: \quad n_c^*(\theta) = \frac{c \cdot \gamma}{L \cdot \cos \theta}; \quad N_{f-c(c)}^* = \frac{L \cdot \cos \theta \cdot F \cdot V_{KM}}{c \cdot \gamma \cdot V_f} \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t, \quad (6)$$

де $b(a)$ – лінійні розміри зразка в площині ab , c – висота зразка (вздовж вісі C), γ – множник, що змінюється від 1 до 2, L – довжина більшої сторони частинки наповнювача (діаметр D для дисків і довжина l для циліндричних частинок), θ – кут між довгою віссю частинки L і вертикальною віссю зразка (перпендикулярною до площини зразка ab), V_{KM} , V_f – об’єми композиту і індивідуальної частинки наповнювача, відповідно. Для випадкового розподілу частинок наповнювача (при

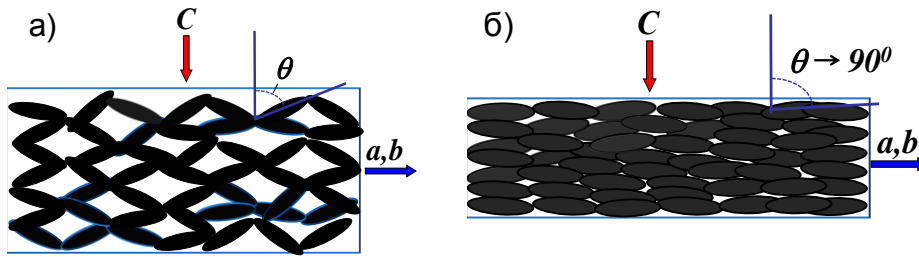


Рис. 5. Модельне представлення ланцюжкової структури із частинок наповнювача: а) низький вміст наповнювача; б) високий вміст наповнювача

невеликому вмісті наповнювача) $\langle \theta \rangle \approx 45^\circ$, а при збільшенні вмісту наповнювача відбувається часткове вирівнювання частинок в площині зразка, кут $\theta \rightarrow 90^\circ$ (наприклад при пресуванні зразків ТРГ).

Враховуючи співвідношення (4)-(6), для питомого електроопору КМ в площині зразка $\rho_{KM(ab)}$ і вздовж вісі C $\rho_{KM(c)}$ можна записати наступні вирази:

$$\rho_{KM(ab)} = \frac{\gamma^2 \cdot V_f}{L^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot F} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (r_f + R_{k(ab)}),$$

$$\rho_{KM(c)} = \frac{\gamma^2 \cdot V_f}{L^2 \cdot \cos^2 \theta \cdot F} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (r_f + R_{k(c)}). \quad (7)$$

Отримані в рамках моделі вирази (7) для опису електроопору композитів вуглець-полімер в інтервалі концентрацій наповнювача $\phi_c \leq \phi \leq F$ є універсальними для різних типів частинок наповнювача, оскільки враховують їх розмір та морфологію (параметри L , V_f , F , $\phi_c(F, AR)$), і, на відміну від розглянутих вище перколяційної моделі і наближення ефективного середовища, ще й враховують просторовий розподіл анізотричних частинок наповнювача в об’ємі композиту (кут θ) і контактний електроопір між частинками наповнювача R_k . Величина R_k залежить від характеру контактування частинок наповнювача (прямі контакти і контакти через полімерний прошарок), який визначає механізми електротранспорту в КМ.

У випадку прямих контактів між частинками наповнювача:

$$R_k = \frac{\rho}{2a} \quad \text{при } a \gg l \text{ (контакти типу Хольма),} \quad \text{і}$$

$$R_k = \frac{\rho}{2a} \cdot \frac{l}{2a} \quad \text{при } a \ll 1 \quad (\text{контакти типу Шарвіна}), \quad (8)$$

де ρ - питомий електроопір частинки наповнювача, l - довжина вільного пробігу носіїв струму в вуглецевому матеріалі, a - радіус контактної плями.

В рамках тунельного ефекту при контакті між частинками наповнювача через полімерний прошарок δ електроопір описується як [3*]:

$$R_{k(tunel)} = \frac{V}{w \cdot j} = \frac{h^2 \delta}{we^2 \sqrt{2m\lambda}} \exp\left(\frac{4\pi\delta}{h} \sqrt{2m\lambda}\right), \quad (9)$$

де j - густина тунельного струму, V - різниця потенціалів, e та m - заряд та маса електрону, h - постійна Планка, δ - ширина бар'єру (відстань між частинками наповнювача), λ - висота бар'єру, яка є функцією температури (для епоксидної смоли $\lambda \approx 1$ eВ [3*]), w - поперечний переріз тунелювання.

Із експериментальних концентраційних залежностей електропровідності для ізотропних композитів вуглець-епоксидна смола в рамках моделі проведено оцінку величин одиничного (між двома частинками) контактного опору R_k^* (рис. 6).

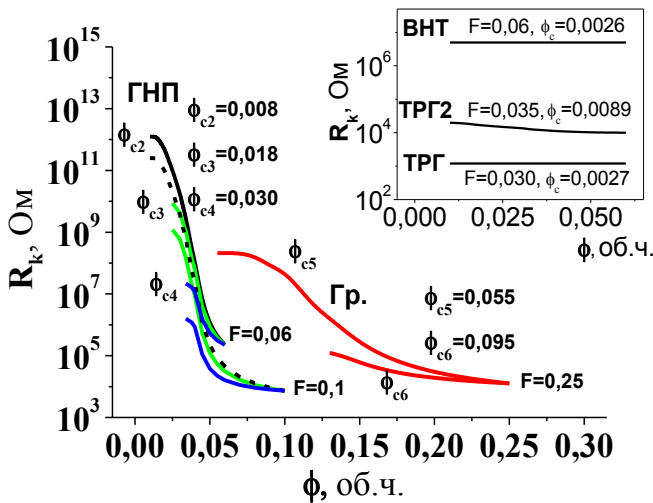


Рис. 6. Концентраційні залежності одиничного контактного опору для КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів: дисп. Гр., ТРГ, ТРГ2, ГНП та ВНТ

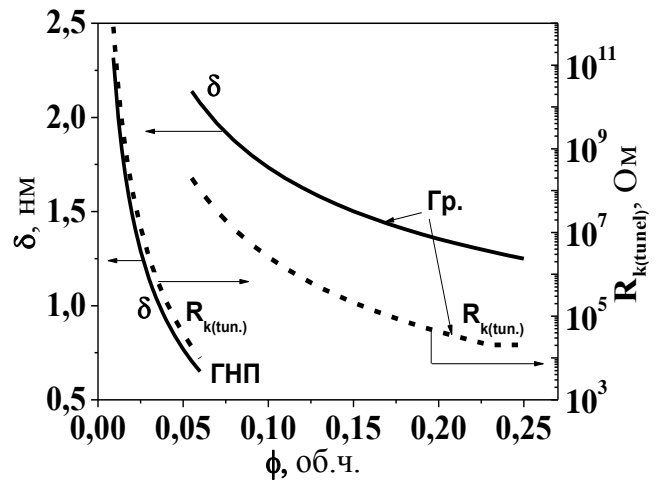


Рис. 7. Розраховані залежності відстані між частинками наповнювача (δ) і одиничного контактного опору (R_k^*) для КМ від вмісту наповнювача

Аналіз отриманих величин R_k^* показав, що в КМ вуглець-полімер із вмістом наповнювача, близьким до порогу перколяції, транспорт заряду, в основному, визначається перенесенням делокалізованих носіїв заряду по великих в атомарному масштабі ділянках із високою електропровідністю (частинки наповнювача), які розділені невеликими тунельними бар'єрами. Контактний електроопір між частинками R_k великий (10^7 - 10^{10} Ом) і зменшується при збільшенні об'ємного вмісту вуглецевих частинок, зокрема для КМ із дисперсним графітом і з ГНП. Для КМ із ТРГ, ТРГ2 та ВНТ R_k є меншим і практично не залежить від вмісту цих наповнювачів. Розрахунок середньої відстані між частинками наповнювача

$\delta = D_{IP}$ і, відповідно, величини контактного електроопору R_k (рис. 7) між ними для КМ із ГНП і з Гр. показав, що вони добре корелюють із експериментальними даними по R_k .

В пресованих зразках ТРГ та ТРГ(ТРГ-Ni)-епоксидна смола комірчаста структура ТРГ руйнується, графітові пластинки орієнтуються своїми площинами перпендикулярно вісі пресування C і при збільшенні вмісту ТРГ виникає анізотропія електропровідності (рис. 8а):

$$\frac{\rho_{KM(C)}(\theta, \phi)}{\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi)} = \frac{\sigma_{KM(ab)}}{\sigma_{KM(C)}} = \frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta} \cdot \frac{(1 + R_{k(C)}^*/r_f)}{(1 + R_{k(ab)}^*/r_f)}, \quad (10)$$

де $R_{k(ab)}^*$ та $R_{k(C)}^*$ - електроопір між частинками наповнювача в ланцюжках в площині зразка і вздовж вісі C , відповідно.

Із використанням експериментальних даних з $\sigma_{KM(ab)}$ та $\sigma_{KM(C)}$ для пресованих зразків ТРГ та ТРГ(ТРГ-Ni)-полімер в рамках запропонованої моделі електропровідності було визначено залежність кута θ від вмісту ТРГ в КМ, а також величину і характер змін електроопору одиничного контакту між частинками графіту $R_{k(ab)}^*$, $R_{k(C)}^*$ при збільшенні об'ємного вмісту ТРГ (рис. 8б).

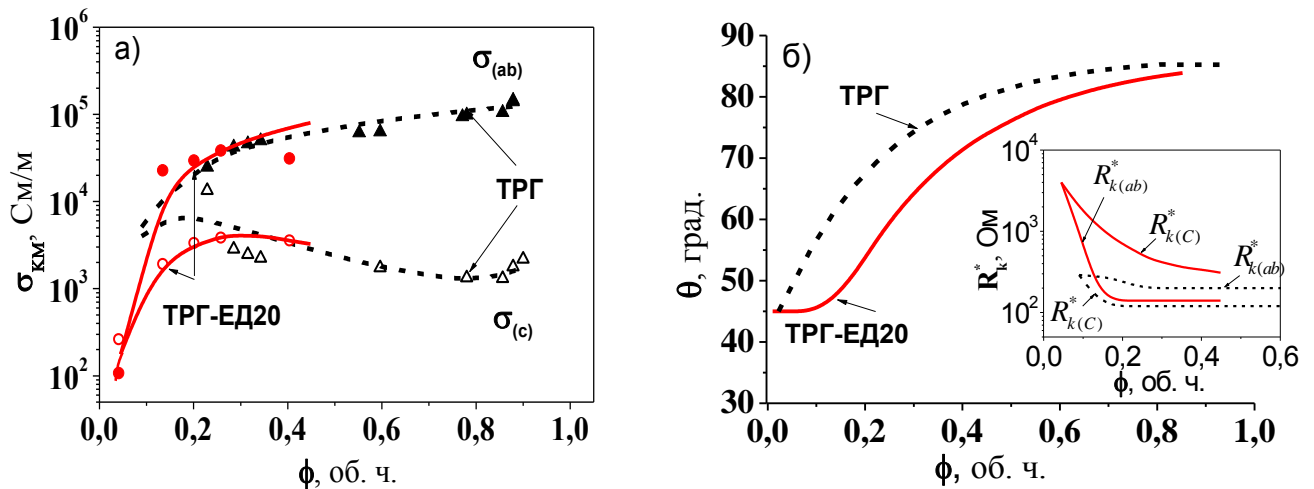


Рис. 8. Залежності електропровідності $\sigma_{ab}(\theta, \phi)$, $\sigma_C(\theta, \phi)$ (а), кута орієнтації $\theta(\phi)$ частинок графіту (б) та контактних електроопорів $R_{k(ab)}^*$ та $R_{k(C)}^*$ (на вставці) від об'ємного вмісту ТРГ в КМ: маркери – експеримент, суцільні та пунктирні криві – розрахунок за (7)

Як видно із рисунка 8б, починаючи з вмісту графіту $\sim 0,05$ об.ч., відбувається інтенсивне вирівнювання пластинок графіту (кут θ зростає) перпендикулярно вісі пресування. З використанням залежностей $R_k^*(\phi)$ і $\theta(\phi)$ для пресованих зразків ТРГ та ТРГ-ЕД20 показано непогане узгодження експериментальних залежностей $\sigma_{KM}(\phi)$ і розрахованих (пунктирні та суцільні криві на рис. 8а).

В *третьому розділі* представлено результати досліджень температурних залежностей електроопору композитних матеріалів та характеру його зміни при дії

механічного навантаження. Такі мікроструктурні зміни у зразках КМ, як переорієнтування анізотричних частинок наповнювача, зміна відстані між ними, часткове руйнування, що можуть відбуватись внаслідок пластичних та пружних деформацій, термічного розширення зразків, впливають на процеси електротранспорту в КМ і призводять до змін ефективного електроопору зразків композитів $R_{KM}(\theta, \phi)$. В рамках моделі зміни електроопору анізотропних зразків композитів під дією механічного навантаження є результатом зміни як контактного електроопору між частинками графіту, так і їх орієнтування в площині зразка, і залежать від напрямку дії механічного навантаження:

Стиснення в площині анізотропних зразків (напрямок a або b , \perp вісі C):

$$\frac{R_{KM(ab)}(\sigma_p)}{R_{KM(ab)}(0)} \approx \frac{\sin^2 \theta(0)}{\sin^2 \theta(\sigma_p)} \cdot \frac{R_{k(ab)}^*(\sigma_p)}{R_{k(ab)}^*(0)}. \quad (11)$$

Результат - значні зміни θ при розвороті пластинок графіту, $\sin^2 \theta \downarrow$ і $R_{KM(ab)} \uparrow$

Стиснення вздовж вісі пресування C :

$$\frac{R_{KM(c)}(\theta, \phi, \sigma_p)}{R_{KM(c)}(\theta, \phi, 0)} \approx \frac{\cos^2 \theta(0)}{\cos^2 \theta(\sigma_p)} \cdot \frac{R_{k(c)}(\sigma_p)}{R_{k(c)}(0)}. \quad (12)$$

Результат - невелике збільшення θ , $\cos^2 \theta \downarrow$ і зменшення $R_{k(c)}^*$ під навантаженням σ_p , $R_{KM(c)} \downarrow$.

Як видно із рис. 9, найбільші зміни електроопору $R_{KM(ab)}$ (а саме збільшення в 4-5 разів, причому, більшою мірою незворотно), спостерігались для зразків пресованого ТРГ при одноосьовому стисненні вздовж вісі a , що пов'язано із великими залишковими деформаціями зразків за рахунок розвороту графітових пластинок під дією навантаження σ_p , кут θ зменшується.

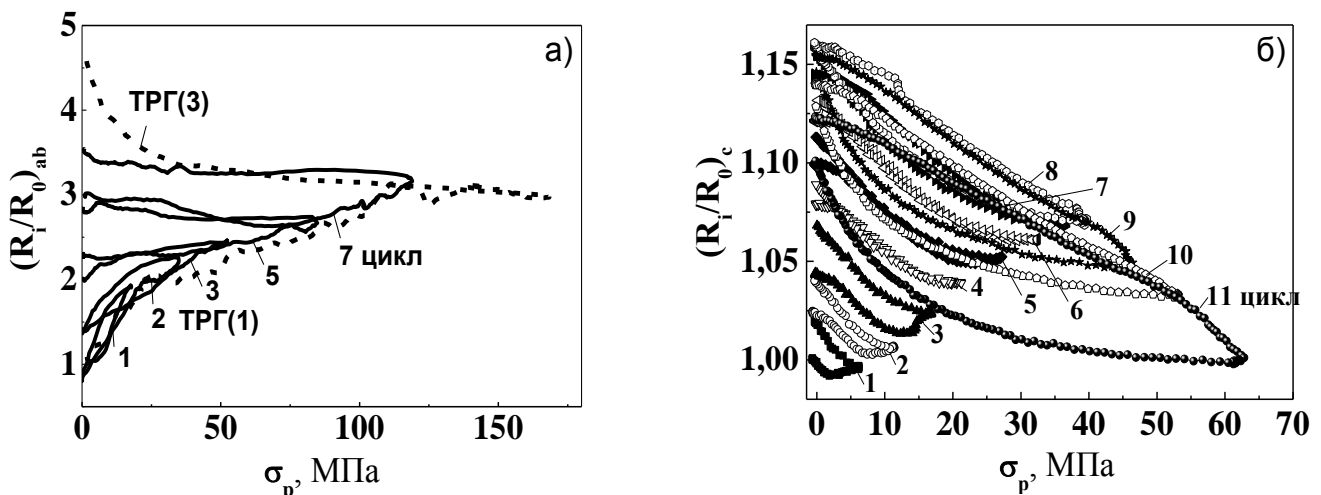


Рис. 9. Відносний електроопір компактованого ТРГ при стисненні вздовж вісі a (а) і вздовж вісі C (б)

Зміни електроопору ТРГ $R_{KM(c)}$, $R_{KM(ab)}$ (див. рис. 9б), при стисненні вздовж вісі C є невеликими і практично зворотними, оскільки значних змін мікроструктури зразків

не відбувається і зменшення R_{KM} в межах 15-20% є результатом зменшення контактного електроопору між частинками графіту R_k^* під дією навантаження σ_p .

В ізотропних композитах вуглець-епоксидна смола в рамках запропонованої моделі відносні зміни електроопору зразків під дією механічного навантаження є результатом зміни контактного електроопору між частинками і кількості струмопровідних ланцюжків в КМ:

$$\frac{R(\sigma_p)}{R(0)} \approx \frac{N_{f-c}(\phi(0), \phi_c, \theta_0)}{N_{f-c}(\phi(\sigma_p), \phi_c, \theta_\sigma)} \cdot \frac{R_k(\sigma_p)}{R_k(0)}; \quad N_{f-c} \uparrow, R_k \downarrow \Rightarrow R_{KM} \downarrow \quad (13)$$

Характер деформації і зміни електроопору в цих композитах при одновісному стисненні залежить від вмісту наповнювача і типу утворюваної ним просторової структури в КМ (рис. 10). Найбільші зміни, а саме зменшення електроопору (як зворотне, так і незворотне) спостерігалось в КМ із пластинчастими частинками графіту (ГНП та Гр.) при концентраціях наповнювача, близьких до області перколяційного переходу ($\phi \geq \phi_c$), коли є велика кількість непрямих контактів між частинками і реалізується тунельний механізм електропровідності.

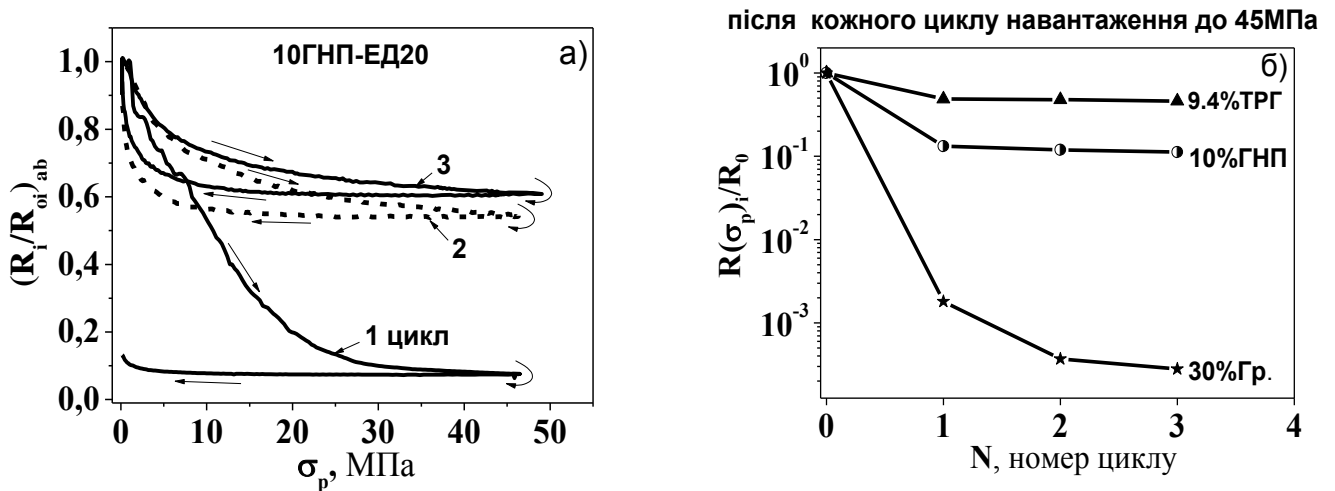


Рис. 10. Відносний електроопір зразка КМ з 10ваг.%ГНП-ЕД20 (а) та незворотні зміни електроопору відносно початкового R_0 (до першого циклу навантаження) для КМ із різними наповнювачами ТРГ, ГНП та Гр. при стисненні вздовж вісі C

Для контактів через полімерний прошарок δ відносна зміна $R_{k(tunnel)}$ при зміні δ при стисненні до навантажень σ_p на величину $\Delta\delta(\sigma_p) = \delta(0) - \delta(\sigma_p)$ може бути записана наступним чином:

$$\frac{R_{k(tunnel)}(\sigma_p)}{R_{k(tunnel)}(0)} \approx \exp(-A_k \cdot \Delta\delta(\sigma_p)) \quad (14)$$

В рамках моделі проведено оцінку зміни параметру δ при механічних навантаженнях в КМ із дисперсним графітом і графітовими нанопластинками, для яких найбільш проявляється тунельний механізм електротранспорту і показано, що

при навантаженнях до 45МПа δ зменшується до 0,5 нм, що може свідчити як про утворення прямих контактів між частинками наповнювача, так про утворення нових струмопровідних шляхів в КМ. Значне зменшення електроопору при стисненні в зразках КМ із ГНП і дисперсним графітом (на 2-3 порядки) пов'язано із зменшенням відстані між частинками графіту на 0,45-0,6 нм.

Досліджено вплив типу і вмісту вуглецевих наповнювачів на характер температурних залежностей електропровідності композитів вуглець-епоксидна смола (рис. 11), які в рамках моделі електропровідності описуються наступним чином для $R_k \gg r_f$ при $\phi \leq 0,05$ об.ч.:

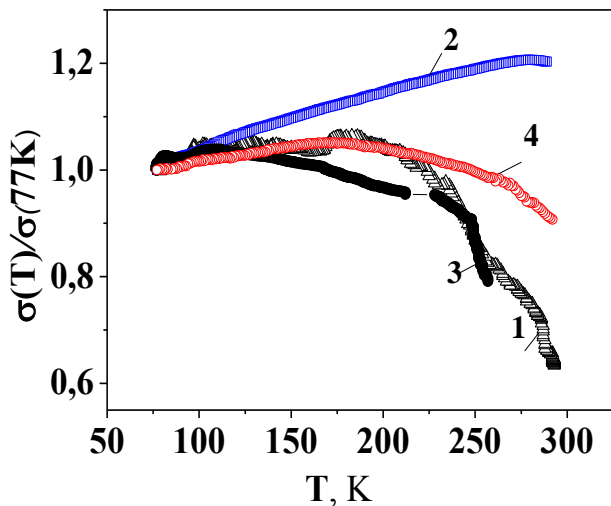


Рис. 11. Температурні залежності електропровідності $\sigma(T)/\sigma(77K)$ КМ графіт-ЕД20: 1 - 30ваг.% Гр.; 2 - 7,8 ваг.%ТРГ; 3 - 5ваг.%ГНП; 4 - 10ваг.%ГНП

Таким чином, температурні зміни електропровідності КМ є результатом зміни із температурою як власної електропровідності вуглецевого наповнювача, так і величини контактного електроопору між ними. Проведений в рамках моделі аналіз температурних залежностей електропровідності епоксидних композитів показав, що в КМ, в яких велика кількість непрямих контактів між частинками наповнювача (через полімерний прошарок δ), зменшення електропровідності при нагріванні вище за ~ 150 К обумовлено збільшенням контактного електроопору між частинками наповнювача за рахунок збільшення δ при термічному розширенні композиту і частковим руйнуванням струмопровідних ланцюжків, по яких здійснювався електротранспорт.

В *четвертому розділі* представлено результати проведених досліджень теплових властивостей (теплопровідність вздовж вісі C , теплоємність) ізотропних епоксидних КМ з різними вуглецевими наповнювачами (вміст до 10 ваг.%) і анізотропних пресованих зразків ТРГ та КМ ТРГ(ТРГ-Ni)-полімер (ЕД20, КО).

Як видно з рис. 12, для всіх КМ величина теплопровідності зростає зі збільшенням вмісту вуглецевого компонента, причому найбільші зміни

$$\frac{\sigma_{KM}(T)}{\sigma_{KM}(T_1)} \approx \frac{R_k(T_1)}{R_k(T)} \cdot \frac{N_{f-c}(T)}{N_{f-c}(T_1)} \cdot \frac{n^*(T_1)}{n^*(T)} \quad (15)$$

У випадку прямих контактів:

$$\frac{R_{k(a)}(T_1)}{R_{k(a)}(T)} \approx \frac{\rho_f(T_1)}{\rho_f(T)} \cdot \frac{a(T)}{a(T_1)} \quad (16)$$

де $\rho_f(T)$ - питомий електроопір вуглецевого наповнювача, $a(T)$ - радіус контакту.

У випадку контактів через полімерний прошарок δ :

$$\frac{R_{k(tunnel)}(T_1)}{R_{k(tunnel)}(T)} \approx \frac{\rho_f(T_1)}{\rho_f(T)} \cdot \exp(-B_k \cdot \Delta\delta(T)) \quad (17)$$

де B_k - незалежний від температури множник, $\Delta\delta(T) = \delta(T) - \delta(T_1)$.

спостерігаються для КМ із ТРГ. Для опису теплопровідності композитів вуглець-полімер розвинуто модель суміші, де враховано анізотропію фононної теплопровідності частинок вуглецевого наповнювача, контактний тепловий опір між частинками наповнювача та їх просторову орієнтацію в композиті:

$$\lambda_{KM(C)}(\phi, \theta) = \frac{1}{P_{ef(C)}(\theta, \phi)} + (1 - \phi) \cdot \lambda_p = \frac{\phi \cdot \cos^2 \theta}{\gamma^2} \cdot \frac{L^2}{V_f} \cdot \frac{1}{P_f + P_k^*} + (1 - \phi) \cdot \lambda_p, \quad (18)$$

де перший доданок - це теплопровідність вуглецевої фази, яка є функцією теплового опору індивідуальних частинок наповнювача $P_f \sim 1/\lambda_f$ та їх вмісту ϕ , контактного

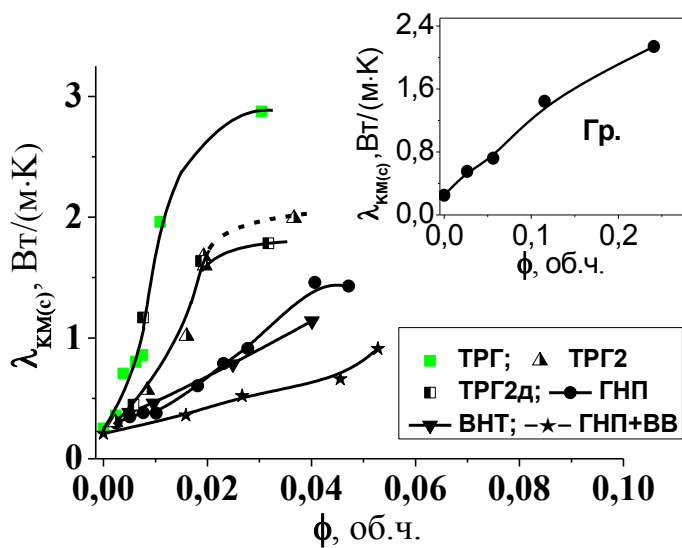


Рис. 12. Концентраційні залежності теплопровідності КМ вуглець-епоксидна смола

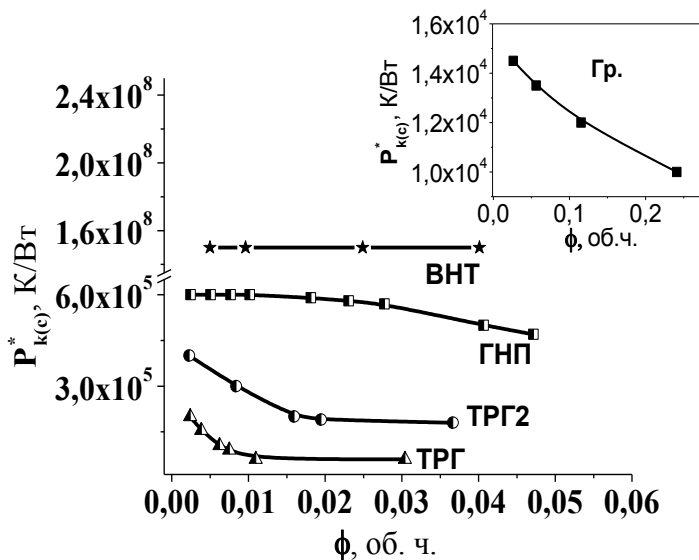


Рис. 13. Тепловий контактний опір $P_{k(c)}$ в залежності від вмісту наповнювачів різних типів в системах вуглець-ЕД20, визначені із експериментальних даних з $\lambda_c(\theta, \phi)$

теплового опору P_k^* як між частинками наповнювача, так і на границі поділу двох фаз – полімер-вуглець і залежить від характеру просторового розподілу частинок наповнювача (що суттєво для частинок з високим коефіцієнтом форми $AR(100-1000)$ та анізотропією теплових властивостей). Тепловий контактний опір можна представити як $P_{k(c)}^* = x \cdot P_{k1(c)}^* + (1 - x) \cdot P_{k2(c)}^*$, де x - частка прямих контактів між частинками наповнювача - $P_{k1}^* \sim 1/(a \cdot \lambda_f)$, a - радіус контактної плями; $(1 - x)$ - частка контактів між частинками наповнювача через полімерний прошарок δ - $P_{k2}^* \sim \delta/\lambda_p$. Другий доданок визначається вмістом і теплопровідністю полімерної матриці λ_p .

Розрахунок в рамках моделі величини теплового контактного опору P_k^* залежно від вмісту наповнювачів в системах вуглець-ЕД20 показав, що тепловий контактний опір між частинками наповнювача є мінімальним для КМ із ТРГ (близько $1 \cdot 10^5$ К/Вт), зростає при диспергуванні ТРГ на більш дрібні частинки, дорівнює

$6 \cdot 10^5$ К/Вт для КМ із ГНП, є максимальним для КМ із вуглецевими нанотрубками і зменшується із підвищенням концентрації наповнювача (див. рис. 13).

Для анізотропних пресованих зразків КМ ТРГ і ТРГ-полімер концентраційні залежності теплопровідності $\lambda_{\text{КМ}(C)}(\phi)$ мають складний характер (див. рис. 14), що визначається зміною наступних основних параметрів: 1) збільшення вмісту графітової фази, $\lambda_{\text{КМ}(C)}(\phi)$ зростає; 2) орієнтування анізотропних пластинок графіту перпендикулярно вісі пресування при збільшенні вмісту ТРГ в КМ, $\lambda_{\text{КМ}(C)}(\phi)$ зменшується; 3) зменшення контактного теплового опору між частинками ТРГ при збільшенні їх вмісту в КМ, $\lambda_{\text{КМ}(C)}(\phi)$ зростає.

Розрахунок величини теплового контактного опору P_k^* між частинками графіту в рамках моделі з використанням експериментальних даних з теплопровідності і концентраційної залежності кута орієнтації пластинок графіту $\theta(\phi)$ (із рис. 8б), показав, що P_k^* зменшується на порядок (від $7,6 \cdot 10^4$ К/Вт для ТРГ і від $7,3 \cdot 10^5$ К/Вт для КМ ТРГ-полімер) при збільшенні вмісту ТРГ за рахунок збільшення площі контакту між частинками графіту в пресованих ТРГ і зменшення товщини полімерного шару на частинках ТРГ в КМ ТРГ-полімер.

Моделювання температурних залежностей теплопровідності пресованих композитів ТРГ, ТРГ-полімер з врахуванням температурних залежностей теплопровідності компонентів і різної частки прямих і непрямих контактів між вуглецевими частинками показало, що при збільшенні вмісту наповнювача ТРГ в КМ зростає частка прямих контактів між частинками графіту ($x \rightarrow 1$), що призводить до прояву температурної залежності фоновної теплопровідності самих частинок графіту. Дані розрахунків наведено на рис. 15, із якого видно задовільне узгодження експериментальних (точки) і розрахованих (суцільні лінії) температурних залежностей теплопровідності $\lambda_{\text{КМ}(C)}$ пресованих зразків ТРГ-ЕД20.

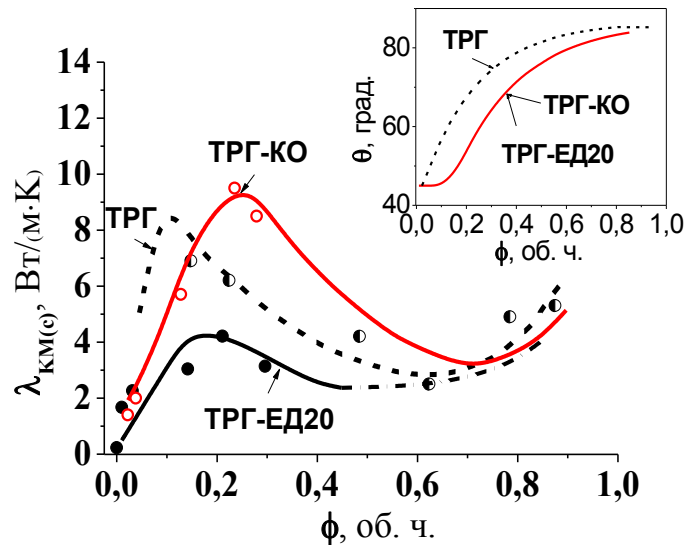


Рис. 14. Теплопровідність $\lambda_{\text{КМ}(C)}(\theta, \phi)$ пресованих КМ ТРГ, ТРГ-полімер: маркери – експеримент, лінії – розрахунок за (18) із використанням визначених $P_{k(C)}^*$ та $\theta(\phi)$

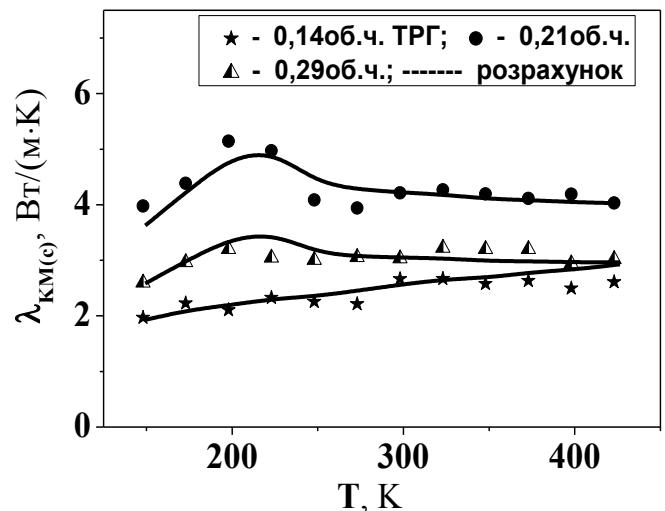


Рис.15. Теплопровідність КМ ТРГ-ЕД20

У *п'ятому розділі* представлено результати дослідження композитів на основі ТРГ та вуглець-полімер з точки зору використання їх як матеріалів для екранування електромагнітного випромінювання (ЕМВ) мікрохвильового діапазону, а також дослідження впливу типу та концентрації вуглецевих наповнювачів на характеристики екранування ЕМВ, електродинамічні параметри композитів та характер їх взаємодії з електромагнітним випромінюванням.

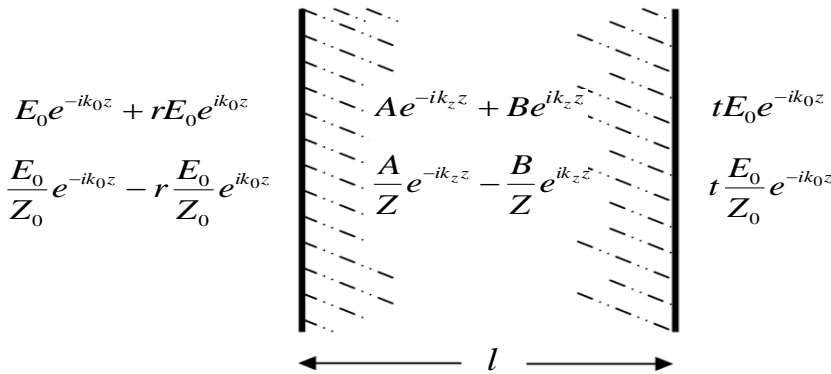
При поширенні електромагнітного випромінювання через зразок матеріалу у вигляді пластини відбуваються два процеси - відбиття та поглинання електромагнітних хвиль, які ослаблюють електромагнітне випромінювання. Рівняння енергетичного балансу дає зв'язок між коефіцієнтами відбиття R , поглинання A і проходження T ЕМВ [4*]:

$$A + T + R = 1; \quad R = |r|^2 = |E_1' / E_1|^2; \quad T = |t|^2 = |E_T / E_I|^2 \quad (19)$$

де E_I , E_1' , E_T - значення електричного поля падаючої, відбитої хвилі та хвилі, що пройшла крізь екран, відповідно.

Розрахунок ефективності екранування ЕМВ (SE_T) плоским екраном в наближенні дальнього поля проводиться в рамках класичної електродинаміки для суцільних середовищ шляхом розв'язку рівнянь Максвелла, що описують зменшення амплітуди електромагнітних хвиль, які розповсюджуються при наявності екрану (рис. 16). Вирази для коефіцієнтів відбиття r і ослаблення t ЕМВ в екрані товщиною l мають наступний вигляд [5*]:

$$r = \frac{(r_{12} - r_{12} \cdot e^{-2\gamma \cdot l})}{(1 - r_{12} \cdot e^{-2\gamma \cdot l})} \quad \text{та} \quad t = \frac{(1 - r_{12}^2) \cdot e^{-\gamma \cdot l}}{(1 - r_{12}^2 \cdot e^{-2\gamma \cdot l})}, \quad (20)$$



де $r_{12} = (1 - n)/(1 + n)$ - коефіцієнт відбиття від границі поділу вакуум-речовина; $n = k_z / k_0$ - комплексний показник заломлення; $k_0 = 2\pi / \lambda_0$ - хвильовий вектор, $\lambda_0 = C_0 / f$; λ_0 та f - довжина та частота ЕМВ хвилі; $C_0 = 3 \cdot 10^8$ м/с;

Рис. 16. Схематичне зображення розповсюдження ЕМВ через екран товщиною l

$k_z = k_0 \cdot \sqrt{\varepsilon_r^* \mu_r^*}$, $\gamma = \alpha + i\beta$ - постійна розповсюдження

ЕМВ хвилі; β - фазова постійна, α - коефіцієнт поглинання ЕМВ; $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$ та $\mu_r^* = \mu_r' - i\mu_r''$ - відносна комплексна діелектрична проникність та магнітна проникність середовища, відповідно.

Коефіцієнти відбиття і проходження ЕМВ залежать як від характеристик матеріалу зразка – електропровідності, комплексної діелектричної та магнітної проникностей, так і від товщини зразка і частоти ЕМВ.

Ефективність екранування ЕМВ SE_T (в дБ) описується наступним виразом [6*]:

$$SE_T = 20\lg|t| = -20\lg|e^{\gamma l}| - 20\lg\left|\frac{(1+n)^2}{4|n|}\right| - 20\lg\left|1 - \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2} \cdot e^{-2\gamma l}\right| = \quad (21)$$

$$= SE_A + SE_R + SE_I$$

де SE_A - екранування за рахунок поглинання ЕМВ, а SE_R , SE_I - екранування ЕМВ за рахунок відбиття ЕМВ і багаторазового відбиття, відповідно. SE_A за абсолютною величиною лінійно зростає із частотою ЕМВ f , SE_R зменшується із частотою f , а SE_I є осцилюючою функцією від f і не враховується, коли $SE_A \geq 10-15$ дБ.

Для матеріалів із високим вмістом наповнювачів, таких як, пресовані зразки ТРГ та ТРГ-метал із електропровідністю $\sigma_{dc} = (2 \div 6) \cdot 10^5$ См/м, в досліджуваному діапазоні частот виконується наближення гарних електричних провідників $\sigma/(\omega\epsilon_0\epsilon_r') \gg 1$, $\epsilon_r' \ll \epsilon_r''$, де $\epsilon_r'' = \sigma/(\omega\epsilon_0)$. В цьому випадку тангенс кута діелектричних втрат високий і $\alpha \approx \beta$. Для цих матеріалів спостерігається значне ослаблення ЕМВ (в 20-30 дБ при товщині екрану 0,25 мм) (рис. 17, табл. 3), що пов'язано із ефективними процесами як відбиття, так і поглинання ЕМВ за рахунок великої кількості вільних носіїв заряду в матеріалі, що взаємодіють із електромагнітним випромінюванням. Розраховані в рамках класичної електродинаміки для суцільних середовищ в наближенні гарних провідників частотні залежностей ефективності екранування ЕМВ в цих матеріалах (пунктирні лінії на рис. 17) задовільно узгоджуються із експериментальними при значеннях електропровідності σ^* (табл. 3), які є меншими значень електропровідності, виміряної для цих матеріалів на постійному струмі. Це пов'язано з тим, що досліджувані компактовані зразки ТРГ та ТРГ-Ме є поруватими, гетерогенними структурами, які, строго кажучи, не можна вважати суцільним середовищем.

Тим не менш, використання моделі екранування ЕМВ для суцільних середовищ дозволяє задовільно описувати частотні залежності характеристик екранування досліджуваних матеріалів ТРГ та ТРГ-Ме.

Модифікування ТРГ нанорозмірними частинками металу (Ni, Co, Cu) до концентрацій 20 ваг.% дозволяє збільшити коефіцієнти відбиття і поглинання, що призводить до більшого ослаблення ЕМВ при проходженні крізь екран. Так, найбільший коефіцієнт α спостерігається для КМ ТРГ-Cu, що пояснюється високою електропровідністю частинок міді і ефективною взаємодією великої кількості вільних носіїв заряду з електромагнітним випромінюванням.

З використанням визначених значень постійної розповсюдження ЕМВ $\gamma = \alpha + i\beta$, і, відповідно, тангенсу кута діелектричних втрат $\tan\delta$ для досліджених матеріалів розраховано ефективність екранування ЕМВ плоским екраном довільної товщини, результати наведено на рис. 18. Як видно із рисунків, ефективність

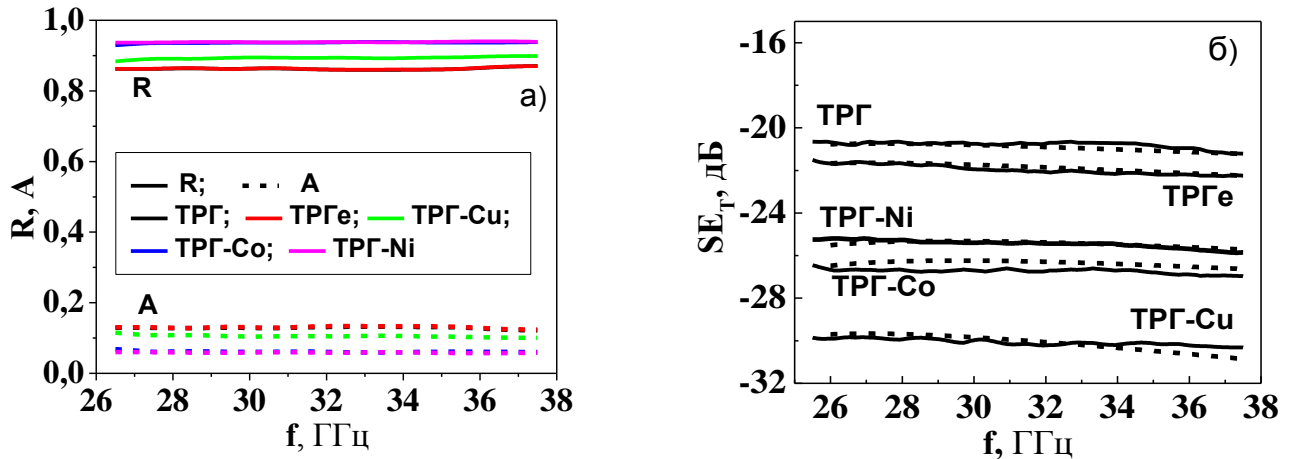


Рис. 17. Коефіцієнти відбиття R та поглинання A ЕМВ (а) та коефіцієнт екранування SE_T ЕМВ (б) для пресованих зразків ТРГ та ТРГ-Ме (Ni, Co, Cu) товщиною $l=0,25$ мм. Суцільні лінії на рис. (б) - експеримент; пунктирні лінії – розрахунок за (21) при визначених значеннях ε_r^* , σ^* та $tg\delta$

Таблиця 3. Електропровідність та характеристики екранування ЕМВ в КМ ТРГ-Ме

Зразок	l , мм	σ_{ab} / σ_c , См·м ⁻¹	r	SE_T , (-дБ)	$\alpha \approx \beta$, Нп/мм	σ^* , См/м	$tg\delta$
	експеримент, $f=27$ ГГц				розрахунок, $f=27$ ГГц		
ТРГ	0,25	$1,25 \cdot 10^5 / 2,8 \cdot 10^3$	0,929	20,7	3,70	$2,15 \cdot 10^2$	95
ТРГ _е	0,26	$1,05 \cdot 10^5 / 3,0 \cdot 10^3$	0,928	21,5	3,83	$2,30 \cdot 10^2$	102
ТРГ-Cu (30 ваг.%)	0,25	$1,15 \cdot 10^5 / 2,7 \cdot 10^3$	0,945	29,9	6,10	$5,20 \cdot 10^2$	193
ТРГ-Co (20 ваг.%)	0,23	$1,30 \cdot 10^5 / 1,0 \cdot 10^4$	0,967	26,5	5,36	$3,95 \cdot 10^2$	139
ТРГ-Ni (20 ваг.%)	0,23	$1,32 \cdot 10^5 / 4,2 \cdot 10^3$	0,968	25,3	5,10	$3,65 \cdot 10^2$	135

екранування ЕМВ SE_T лінійно зростає із збільшенням товщини екрану l і вже при товщині екрану в 1 мм ослаблення ЕМВ складає 60-80 дБ. Це зростання зумовлене, в основному, збільшенням складової за рахунок поглинання ЕМВ, яка пропорційна величині коефіцієнта поглинання ЕМВ α (див. спів. (21)) і найвища для КМ ТРГ-Сu.

Значне зниження електропровідності в полімерних КМ із електропровідним наповнювачем порівняно із чистим матеріалом наповнювача (ТРГ, ТРГ-Ме) дає можливість знизити коефіцієнт відбиття ЕМВ за рахунок зменшення неузгодженості хвильових опорів на границі повітря-екран, а наявність великої кількості міжфазних границь матриця-наповнювач всередині матеріалу сприяє підвищенню ефективного коефіцієнта поглинання ЕМВ за рахунок розсіювання електромагнітних хвиль.

На рис. 19 наведено експериментальні результати з коефіцієнту ослаблення

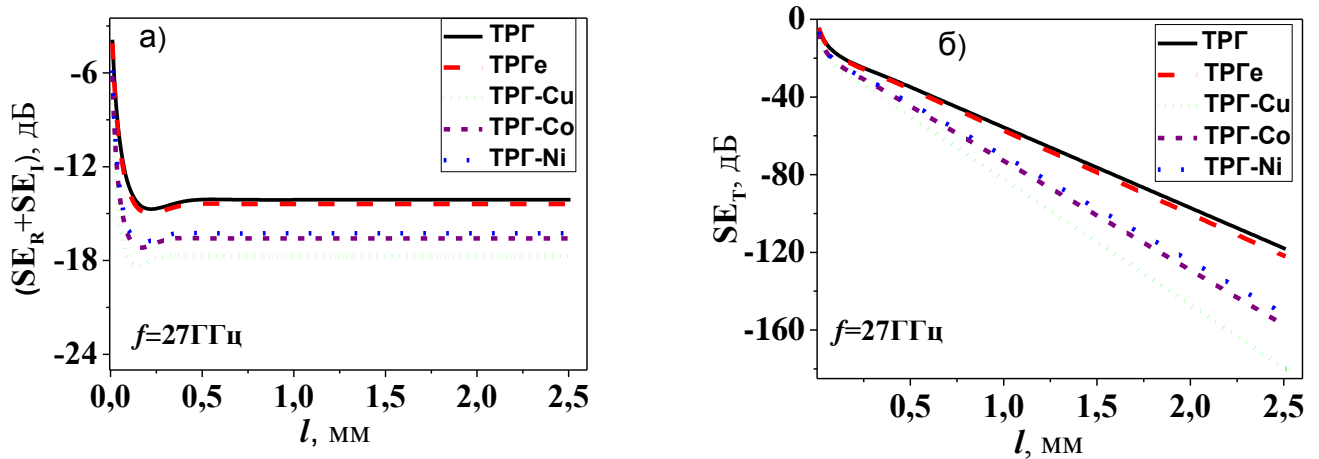


Рис. 18. Розраховані величини $SE_R + SE_I$ (а) та SE_T (б) в залежності від товщини нескінченного плоского екрану із ТРГ та ТРГ-метал

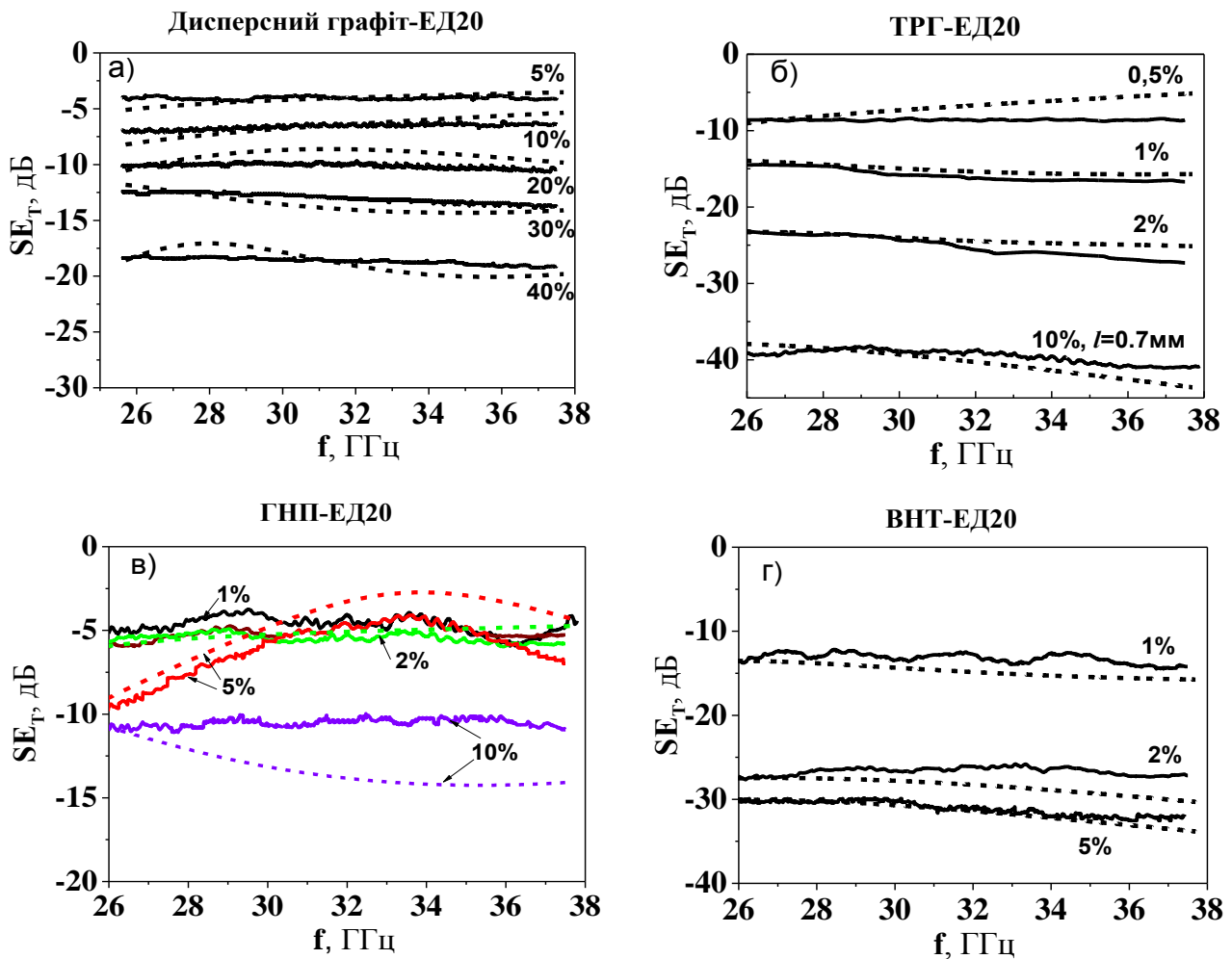


Рис. 19. Частотні залежності ослаблення ЕМВ для екранів (товщина 1мм) із епоксидних КМ з різними вуглецевими наповнювачами: а) дисп. графіт Гр.; б) ТРГ; в) ГНП; г) ВНТ; суцільні лінії - експеримент, пунктирні - розрахунок

SE_T ЕМВ, а в таблиці 4 - дані із постійної розповсюдження ЕМВ $\alpha + i\beta$, діелектричної проникності ε_r та тангенса кута втрат $\tan \delta$ в епоксидних КМ із

Таблиця 4. Електропровідність σ_{ab} , постійна розповсюдження $\alpha + i\beta$, діелектрична проникність та тангенс кута втрат в епоксидних КМ із вуглецевими наповнювачами

Вміст нап.		σ_{ab} (293K), См/м	$\alpha \cdot 10^{-3}$, Нп/м	$\beta \cdot 10^{-3}$, рад/м	$\varepsilon_r'(екс.)/\varepsilon_r'(p.)$	$tg\delta(екс.)/tg\delta(p.)$
С, ваг%	ϕ , об.ч.		$f=27$ ГГц			
Дисперсний графіт-ЕД20						
5	0,022	$1,70 \cdot 10^{-11}$	0,05	1,14	4,6/4,7*	0,125/0,097
10	0,040	$1,07 \cdot 10^{-9}$	0,14	1,50	7,6/7,6*	0,22/0,22
20	0,070	$5,01 \cdot 10^{-6}$	0,40*	-	- /18*	- /0,30
30	0,14	$1,06 \cdot 10^{-1}$	0,46*	-	- /44*	- /0,20
40	0,24	1,98	0,52	5,06	80/125*	0,207/0,21
ТРГ-ЕД20						
0,5	0,0024	$5,00 \cdot 10^{-9}$	0,15	1,71	9,9/9,9*	0,18/0,18
1,0	0,0038	$3,33 \cdot 10^{-3}$	0,61	3,58	27/40*	0,35/0,35
2,0	0,0075	13,16	0,92	5,89	53/107*	0,32/0,38
10	0,030	370,7	3,6*	-	-	- /1,35
ГНП-ЕД20						
1	0,005	$1,00 \cdot 10^{-11}$	0,01	1,16	4,9/4,9*	0,017/0,016
2	0,016	$1,66 \cdot 10^{-11}$	0,022	1,42	6,1/6,9*	0,036/0,30
5	0,019	$1,78 \cdot 10^{-9}$	0,081	2,48	15/20*	0,060/0,80
10	0,047	0,117	0,35	4,10	52/53*	0,175/0,175
(ГНП+ВВ)-ЕД20						
3	0,015	$1,53 \cdot 10^{-11}$	0,048	1,36	6,8/6,8*	0,069/0,069
5	0,025	$3,66 \cdot 10^{-7}$	0,058	2,63	22/22*	0,042/0,042
10	0,051	$6,54 \cdot 10^{-4}$	0,127	5,28	93/90*	0,048/0,074
ВНТ-ЕД20						
1	0,0054	$5,37 \cdot 10^{-3}$	0,64*	-	16,3/35*	0,249/ -
2	0,011	0,12	1,72*	-	27/67*	0,240/ -
5	0,026	5,98	1,94*	-	39/85*	-

* - значення величин, при яких є узгодження експерименту по SE_T і r та розрахунку.

різними типами вуглецевих наповнювачів. Як видно із рисунків та таблиці, показники коефіцієнтів відбиття і ослаблення електромагнітного випромінювання можуть змінюватись в широких межах і сильно залежать як від вмісту, так і від морфології частинок вуглецевих наповнювачів в КМ. Найкращими за ефективністю екранування ЕМВ виявилися епоксидні композити із каркасною структурою із

частинок наповнювача (ТРГ) і композити із взаємопроникними компонентами (ВНТ), для яких ослаблення ЕМВ вже при вмісті наповнювача 2 ваг.% і товщині зразка в 1 мм складає 25-30 дБ і майже не змінюється в широкому діапазоні частот. При збільшенні вмісту вуглецевих наповнювачів в КМ відбувається зростання ефективності екранування ЕМВ, що пояснюється зростанням електропровідності КМ і збільшенням кількості делокалізованих носіїв струму в КМ, що взаємодіють із ЕМВ, зростають коефіцієнти поглинання α і відбиття ЕМВ (див. табл. 4). Цей висновок підтверджується даними, наведеними на рис. 20, на якому представлено залежність SE_T від величини електропровідності КМ різних типів і для них встановлено емпіричний зв'язок $SE_T \approx a \cdot \exp(\lg \sigma_{dc}/4) + b$.

В рамках моделі екранування ЕМВ з використанням виразу (21) і визначених методом короткозамкнутої лінії значень α , β , ε_r' та $\lg \delta$ при $f=27$ ГГц в припущенні, що $\varepsilon_r' \sim \omega^{-0.2}$ [7*], а $\lg \delta$ практично незалежний від частоти в інтервалі (25,5-37,5) ГГц, були розраховані залежності $SE_T(f)$ для зразків товщиною в 1 мм (вказано на рис. 19 пунктирними лініями), які гарно узгоджуються із експериментальними залежностями. На рис. 21 представлено розраховані залежності величини SE_T від товщини екрану для різних типів КМ, із якого видно, що величина SE_T є осцилюючою функцією практично для всіх композитів, і амплітуда цих осциляцій зменшується при збільшенні товщини екрану і зростанні коефіцієнта поглинання ЕМВ α (див. спів. (20), (21) і дані табл. 4).

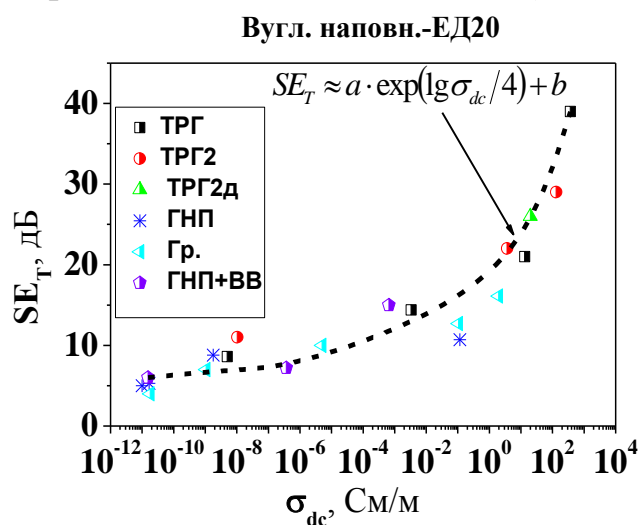


Рис. 20. Ефективність екранування ЕМВ залежно від електропровідності КМ вуглець-епоксидна смола ($f=27$ ГГц)

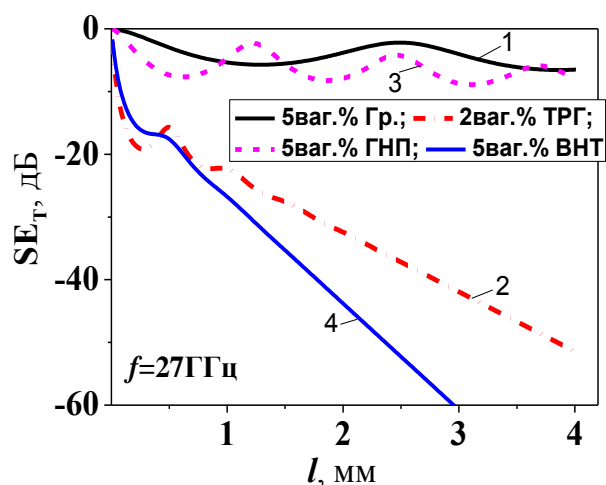


Рис. 21. Розраховані залежності ефективності екранування ЕМВ від товщини плоского екрану із КМ вуглець-епоксидна смола

Таким чином, можна зробити висновок, що модель екранування ЕМВ для суцільних середовищ може бути застосована для композитних матеріалів, які є гетерогенними структурами із великою кількістю міжфазних границь, при використанні показників ефективної діелектричної проникності, яка залежить як від

об'ємного вмісту електропровідного наповнювача, так і від його структурно-морфологічних характеристик і розподілу в полімерній матриці.

Врахування структурно-морфологічних параметрів наповнювача було здійснено в рамках моделі Максвелла-Гарнетта, що використовується для опису діелектричної проникності КМ із вмістом наповнювачів, меншим за поріг перколяції $\phi \leq \phi_c$ (наскрізної електропровідності ще не існує), яка враховує діелектричну проникність компонентів КМ, об'ємний вміст і форму частинок наповнювача [8*]. В рамках цієї моделі діелектрична проникність КМ з ізотропно розподіленими ізольованими частинками наповнювача описується наступними виразами:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_p + \varepsilon_p \frac{\frac{\phi}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_p}{\varepsilon_p + N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_p)}}{1 - \frac{\phi}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p + N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_p)}}, \quad \varepsilon_{eff} = \varepsilon_{eff\infty} + \frac{\varepsilon_{effs} - \varepsilon_{eff\infty}}{1 - i\omega\tau_{eff}}, \quad (22)$$

де ε_{eff} - діелектрична проникність композиту, ε_i та ε_p - діелектричні проникності наповнювача та матриці, відповідно, ϕ - об'ємна частка наповнювача в КМ, N_j - фактор деполяризації частинок у вигляді еліпсоїдів в напрямках x, y, z ; ε_{effs} та $\varepsilon_{eff\infty}$ - статична та оптична діелектричні проникності композиту, відповідно, τ_{eff} - дебаєвський час релаксації, який обернено пропорційний величині електропровідності частинок наповнювача $\tau_{eff} \sim 1/\sigma_i$.

У випадку дископодібних частинок наповнювача діаметром D товщиною h фактори деполяризації частинок описуються наступними виразами:

$$N_x = \frac{(1 + e^2)}{e^3} \cdot (e - \text{Arctg}(e)), \quad N_y = N_z = \frac{(1 - N_x)}{2}, \quad e = \sqrt{D^2/h^2 - 1}. \quad (23)$$

Анізотричні частинки наповнювача в композиті розглядаються як „штучні диполі” і в електричному полі сильно проявляється ефект поляризації Максвелла-Вагнера-Сілларса [9*], що призводить до високих значень діелектричної проникності в таких КМ. З використанням співвідношень (22), (23) і вихідних параметрів компонентів композиту, проведено розрахунки концентраційних і частотних залежностей величин діелектричної проникності для КМ із дисперсним графітом Гр. і графітовими нанопластинками ГНП, які суттєво відрізняються за величиною аспектного відношення AR , дані наведено на рис. 22.

Як видно із рис. 22 а, б, розраховані залежності задовільно співпадають із експериментальними в інтервалі концентрацій наповнювача $\phi \leq \phi_c$, коли умовно, частинки наповнювача можна вважати ізольованими і використання моделі Максвелла-Гарнетта є коректним. Отже, чим вище AR , тим більш швидко зростають за величиною ε'_r та ε''_r при збільшенні вмісту наповнювача, і, відповідно, зростає ефективність екранування ЕМВ.

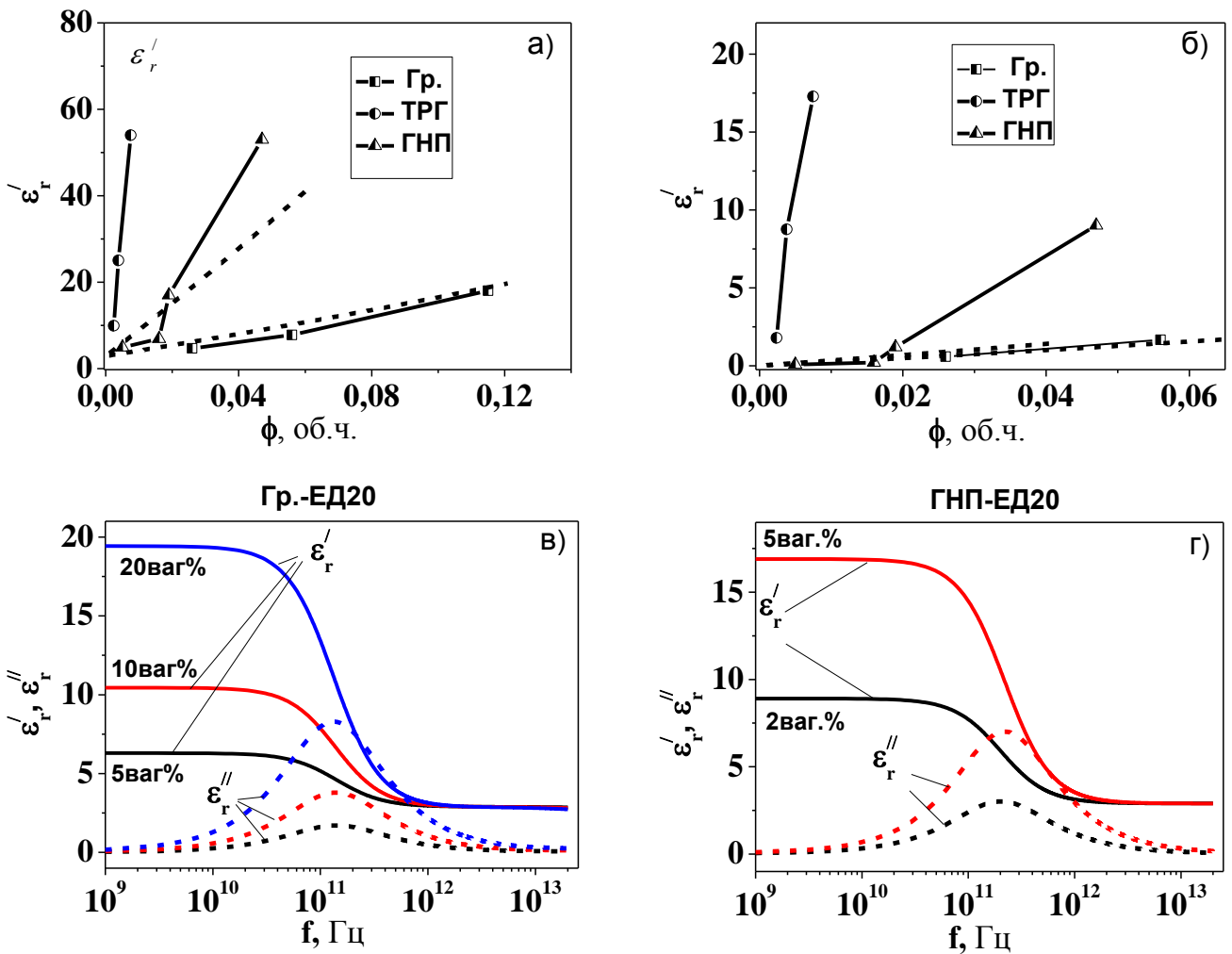


Рис. 22. Концентраційні (а, б) та частотні (в, г) залежності діелектричної проникності (ϵ_r' та ϵ_r'') для досліджених КМ: точки – експеримент, пунктирні та суцільні лінії – розрахунок: для Гр.-ЕД20, $AR=50$, $\sigma(\text{Гр.})=1,5 \cdot 10^3$ См/м; для ГНП-ЕД20, $AR=240$, $\sigma(\text{ГНП})=1,0 \cdot 10^4$ См/м

В *шостому розділі* представлено результати дослідження характеристик взаємодії електромагнітного випромінювання із композитними структурами із заданим розподілом вуглецевого наповнювача в полімерній матриці, включаючи багатошарові композитні структури і КМ із градієнтним розподілом наповнювача, в яких величини електропровідності, діелектричної проникності збільшуються в напрямку поширення електромагнітних хвиль. На прикладі шаруватої структури ТРГ-ЕД20 (шари ТРГ чергуються із шарами ЕД20) показано (рис. 23), що екрануючі властивості багатошарових структур залежать від взаємної орієнтації шарів відносно напрямку розповсюдження хвилі ЕМВ і вектору електричного поля \vec{E} хвилі. При орієнтації $\vec{E} \parallel$ шарам ТРГ ослаблення ЕМВ зростає порівняно із однорідним зразком пресованого ТРГ такої ж товщини, як сумарна товщина шарів ТРГ в шаруватій структурі. При цьому коефіцієнт відбиття ЕМВ зменшується, а коефіцієнт поглинання зростає завдяки багаторазовому внутрішньому відбиттю ЕМВ від додаткових границь поділу шарів і поглинання ЕМВ в кожному шарі структури.

Багатошарові структури та тонкі композитні покриття на підкладках розглянуто

в рамках моделі шаруватого середовища з параметрами ε_r^* і μ_r^* , які є функціями від z (по товщині екрану) і запропоновано алгоритм розрахунку характеристик екранування ЕМВ багат шаровими структурами, який дає можливість шляхом підбору матеріалу шарів екрану (із певними характеристиками σ , ε_r^* , μ_r^*) та їх товщин варіювати коефіцієнти відбиття та поглинання ЕМВ.

Показано, що використання градієнтних композитних структур нановуглець-ЕД20 дозволяє мінімізувати коефіцієнт відбиття ЕМВ R шляхом зменшення рівня неузгодженості хвильових імпедансів на границі поділу повітря-екран і збільшити коефіцієнт поглинання ЕМВ всередині екрану.

Результати дослідження взаємодії ЕМВ (в діапазоні частот від 53,5 до 78,3 ГГц) із структурою з просторово-упорядкованим розташуванням самого наповнювача на прикладі масивів вертикально орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок, заповнених магнітними частинками Fe_3C , показали (рис. 24), що величина ослаблення ЕМВ залежить від взаємної орієнтації вектора напруженості електричного поля хвилі \vec{E} і осей вуглецевих нанотрубок \vec{I} і є максимальною при паралельній орієнтації \vec{E} і осі ВНТ \vec{I} . При ортогональній орієнтації $\vec{E} \perp \vec{I}$ в масиві спостерігалось резонансне зменшення коефіцієнту відбиття і, відповідно,

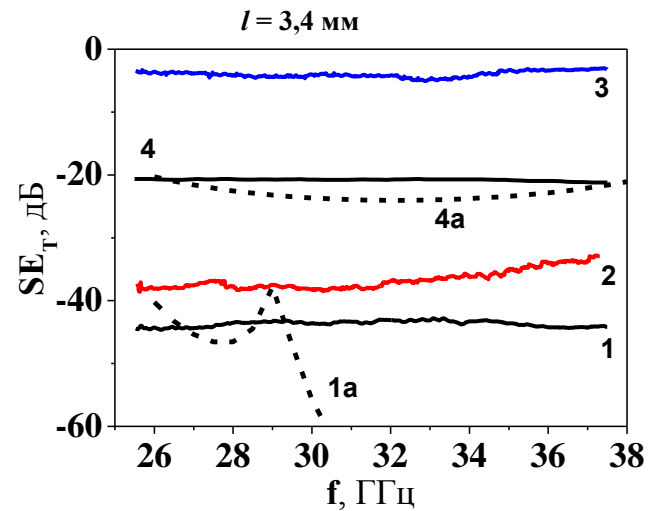


Рис. 23. Ефективність екранування ЕМВ SE_T шаруватим КМ 2,9ваг%ТРГ-ЕД20 (сумарна товщина шарів ТРГ – 0,28 мм): 1, 2 – $\vec{E} \parallel$ шарам ТРГ, 3 – $\vec{E} \perp$ шарам ТРГ; 4 – об'ємний пресований ТРГ ($l=0,25$ мм); суцільні криві – експеримент, пунктирні – розрахунок

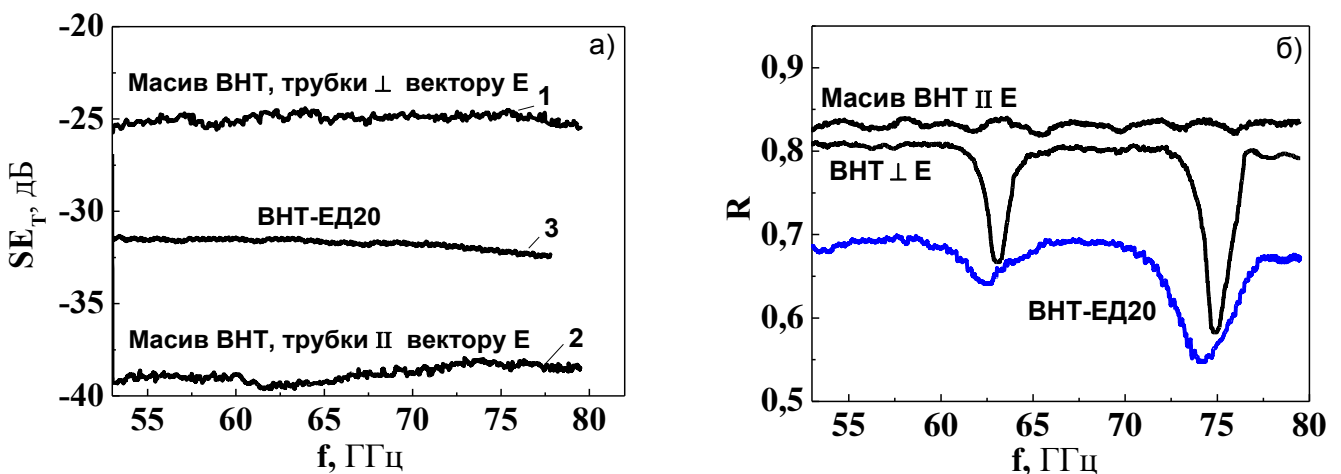


Рис. 24. Ефективність екранування (а) і коефіцієнт відбиття (б) для масиву орієнтованих ВНТ і епоксидного композиту із ВНТ: 1 – $\vec{E} \perp \vec{I}$; 2 – $\vec{E} \parallel \vec{I}$; 3 – КМ з ізоотропним розподілом фрагментів масиву ВНТ, розмір зразків $3,6 \times 1,8 \times 1,0$ мм³

резонансне поглинання ЕМВ. Спостережувані піки поглинання ЕМВ в цих матеріалах можуть бути пов'язані з природним феромагнітним резонансом (ПФМР) у внутрішньому ефективному полі магнітної анізотропії H_a феромагнетика Fe_3C , інкапсульованого у ВНТ, коли частота ПФМР збігається з частотою ЕМВ.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що варіювання режимів та послідовності хімічної, термічної та ультразвукової обробки природного дисперсного графіту дозволяє отримати як високопоруваті вуглецеві матеріали, так і графітові нанопластинки товщиною від 10 нм, а також матеріали графіт-метал, в яких метал закріплений як на поверхні нановуглецю у вигляді нанорозмірних частинок, так і у вигляді атомно-розподіленого металу між графеновими шарами. Визначено взаємозв'язок між структурою, морфологією, фазовим складом нановуглецевих матеріалів та режимами методу отримання.

2. Встановлено закономірності утворення неперервного кластеру в композиті і показано, що в залежності від морфології вуглецевого наповнювача формуються композитні матеріали з наступними типами просторової структури наповнювача:

- ланцюгова структура наповнювача при використанні пластинчастих частинок (дисперсний графіт, графітові нанопластинки);
- каркасна структура наповнювача при використанні частинок із комірчастою структурою (терморозширений графіт (ТРГ) різного ступеню дисперсності);
- структура з взаємопроникними компонентами у випадку наповнювачів циліндричної форми (вуглецеві нанотрубки).

3. Тривимірні (3-D) Монте-Карло розрахунки порогу перколяції електропровідності полімерних композитів, заповнених випадково орієнтованими електропровідними частинками, показали, що величина критичної концентрації є обернено пропорційною коефіцієнту форми частинок наповнювача і залежить від їх морфології. Встановлено, що для частинок терморозширеного графіту, які представлено як ланцюжки, що складаються із з'єднаних між собою під певним кутом графітових дисків, поріг перколяції зменшується із збільшенням числа дисків, коефіцієнта форми дисків і залежить від їх взаємної орієнтації в частинці ТРГ.

4. Запропоновано модель ефективної електропровідності композиту, яка враховує структурно-морфологічні особливості частинок наповнювачів, їх власну електропровідність, просторову орієнтацію в композиті і величину контактного електроопору між ними при утворенні неперервних струмопровідних шляхів. Показано, що зміни електропровідності залежно від вмісту наповнювача, температури, дії механічних навантажень пов'язані із зміною як орієнтування анізотричних частинок наповнювача, так і величини контактного електроопору між ними. Механізм електропровідності змінюється від тунельного (перенесення делокалізованих носіїв заряду по великих ділянках із високою електропровідністю (частинки наповнювача), які розділені невеликими тунельними бар'єрами, до звичайного дифузного електротранспорту делокалізованих носіїв заряду при прямих контактах при зменшенні товщини полімерного прошарку між частинками наповнювача від 2 до 0,4 нм.

5. Розвинуто модель суміші для опису теплопровідності композитів вуглець-полімер, де враховано морфологію і орієнтацію дисперсного компонента в композиті, анізотропію його фононної теплопровідності, контактний тепловий опір як між вуглецевими частинками, так і на міжфазних границях матриця-наповнювач. Показано задовільне узгодження експериментальних концентраційних і температурних залежностей теплопровідності із розрахованими в рамках моделі при зміні вмісту частинок наповнювача, їх морфології, орієнтування та температури.

6. Вперше встановлено характеристики екранування (коефіцієнти відбиття та поглинання) електромагнітного випромінювання (ЕМВ) мікрохвильового діапазону (25,5-37,5 ГГц) пресованими зразками ТРГ та ТРГ-метал (Ni, Co, Cu). Показано, що характеристики екранування ЕМВ залежно від частоти ЕМВ та товщини екранів із таких матеріалів з високим рівнем гетерогенності можуть бути описані в рамках теорії екранування для суцільних середовищ при використанні електропровідності як параметра моделі.

7. Вперше визначено закономірності зміни електропровідності, діелектричної проникності, коефіцієнту поглинання ЕМВ в епоксидних композитах залежно від вмісту і морфології частинок вуглецевих наповнювачів. Встановлено емпіричний зв'язок між величиною коефіцієнту екранування ЕМВ і величиною ефективної електропровідності композитів і показано, що $SE_T \approx a \cdot \exp(\lg \sigma_{dc}/4) + b$.

8. Встановлено кореляцію між структурно-морфологічними особливостями частинок вуглецевого наповнювача і величиною ефективної діелектричної проникності епоксидних композитів, яка полягає у збільшенні діелектричної проникності при збільшенні коефіцієнту форми частинок і їх вмісту і задовільно описується в рамках моделі Максвелла-Гарнетта, яка враховує фактор деполаризації частинок наповнювача та сильну міжфазну поляризацію в КМ при концентраціях наповнювача, менших за поріг перколяції.

9. Показано, що коефіцієнти відбиття та поглинання мікрохвильового випромінювання (25,5-37,5 ГГц) композитами вуглець-епоксидна смола залежно від частоти ЕМВ та товщини екрану добре описуються в рамках теорії екранування для суцільних середовищ при використанні параметрів ефективної електропровідності та діелектричної проникності КМ, що дає можливість прогнозувати параметри екранування ЕМВ розробленими матеріалами.

10. Встановлено вплив характеру розподілу вуглецевого наповнювача в епоксидній матриці на характеристики екранування ЕМВ багатошаровими та градієнтними композитними структурами. Запропоновано алгоритм розрахунку характеристик екранування ЕМВ для багатошарових структур, який дозволяє шляхом варіювання вмісту наповнювачів в шарах та їх товщини варіювати коефіцієнти відбиття та поглинання електромагнітного випромінювання.

11. Вперше виявлено ефект резонансного поглинання ЕМВ для масивів вертикально орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок, який може бути пов'язаний із проявом природного феромагнітного резонансу (ПФМР) у внутрішньому ефективному полі магнітної анізотропії феромагнетика Fe_3C , інкапсульованого у ВНТ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1*. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory / D. Stauffer, A. Aharony. – London: Taylor&Francis, 1992. – 91p.
- 2*. Yi X.S. Properties and applications of filled conductive polymer composites / X. S.Yi, G. Wu, Y. Pan // Polym Int. - 1997. – V.44(2). – P. 117-124.
- 3*. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor / N. Hu, Y.i Karube, M. Arai [et al.] // Carbon. – 2010. – V.48. – P. 680–687.
- 4*. Wang Z. Microwave Absorption Properties of Carbon Nanotubes-Epoxy Composites in a Frequency Range of 2 - 20 GHz / Z. Wang, G.-L. Zhao // Open Journal of Composite Materials. – 2013. – V. 3. – P. 17-23
- 5*. Диэлектрические характеристики рудных минералов в диапазоне частот 10-40 ГГц / О.Н.Полякова, В.В.Тихонов, А.Л.Дзарданов [и др.] // ПЖТФ. – 2008. – Т.34, в.22. – С. 36-43.
- 6*. Joo J. High frequency electromagnetic interference shielding response of mixtures and multilayer films based on conducting polymers / J. Joo, C.Y. Lee // Journ. of Applied Physics. – 2000. – V.8(1). – P. 513-518.
- 7*. High Dielectric Permittivity and Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Poly(vinylidene fluoride) and Exfoliated Graphite Nanoplates F. He, S. Lau, H. L. Chan [et al.] // Adv. Mater. – 2009. – V.21. – P. 710.
- 8*. Koledintseva M.Y. Maxwell Garnett rule for dielectric mixtures with statistically distributed orientations of inclusions / M.Y. Koledintseva, R.E. DuBroff, R.W. Schwartz // Progress In Electromagnetics Research, PIER. – 2009. – V.99. – P. 131–148.
- 9*. DC conductivity and interfacial polarization in PMMA/nanotube and PMMA/soot composites / L.M. Clayton, B. Knudsen, M. Cinke [et al.] // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2007. – V.7(10). – P. 3572-9.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Matzui L. Investigation of the thermoexfoliation process in different acceptor GICs / L. Matzui, L.Vovchenko, I.Ovsienko // Mol. Cryst. Liq.Cryst. – 2000. – V.340. – P.197-202.
2. New prospective Ni-catalytic materials / V.L. Budarin, V. Diyuk, L. Matzui, L. Vovchenko, T. Tsvetkova and M. Zakharenko // J. Therm. Anal. Cal. – 2000. – V.62. – P. 345-348.
3. Електроопір терморозширеного графіту, модифікованого металами / Л.Ю. Мацуй, І.В. Овсієнко, Л.Л. Вовченко, В.І. Лисов, Н.М. Щербань // Вісник Київського університету, серія: фіз.-мат. науки. – 2000. – в.1. – С.441-450.
4. Influence of the temperature, type and concentration of intercalant on characteristics of thermoexfoliated graphite / L.Yu. Matsuj, L. Vovchenko, I. Ovsienko, E. Kharkov// Met. Phys. Adv. Tech. – 2001. – V.19. – P.1515-1520.
5. Мацуй Л.Ю. Механизмы возникновения термоэдс в углеграфитовых материалах с различной кристаллической структурой / Л.Ю. Мацуй, И.В. Овсиенко, Л.Л. Вовченко // ФНТ. – 2001. – Т.27(1). – С.68-72.
6. The effect of preparation method on the structure and phase composition of thermoexfoliated graphite modified with metals / L.Matzui, I.Ovsienko, L.Vovchenko, A.Brusilovetz, M. Thurule // Func. Mater. – 2001. – V.8(2). – P. 345-350.

7. Мацуй Л.Ю. Влияние температуры на прочностные характеристики композиционных материалов на основе терморасширенного графита / Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко, А.В. Журавков // *Металлофиз. и новейшие технологии*. – 2001. т.23(12). – С. 1677-1686.
8. Механические свойства композиционных материалов на основе терморасширенного графита / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, А.В. Журавков, О.И. Стельмах // *Перспективные материалы*. – 2002. – №6 – С. 67-70.
9. Influence of graphite type on electrical and thermal properties of composite materials graphite-organic compound / L. Vovchenko, L. Matzui, T. Tzaregradska, O. Stelmakh // *Compos. Sci. and Techn.* – 2003. – V.63. – P. 807-812.
10. Исследование наноконпозиционных материалов системы С-Со / Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко, Л.М. Капитанчук, Н.И. Захаренко, Н.Г. Бабич / *Неорг. матер.* – 2003. – V. 39(11). – С. 1329-1336.
11. Vovchenko L.L. Synthesis of graphite-metal composite materials by salt thermolysis / L.L. Vovchenko, L.Yu. Matzui, A.I. Brusilovets // *Func. mater.* – 2003. – V.10(4). – P. 747-753.
12. Stelmakh O.I. Electrical and thermal conductivity of composite materials graphite-metal / O.I. Stelmakh, L.L. Vovchenko, V.I. Matzui // *Func. Mater.* – 2004. – V.11(3). – P. 546-550.
13. Thermoexfoliated graphite as support for production of metal-graphite nanocomposites / L. Vovchenko, M. Zakharenko, M. Babich, A. Brusilovetz // *Journ. of Chem. and Phys. of Solids*. – 2004. – V.65. – P. 171-175.
14. The influence of heat treatment on the morphology and phase composition of TEG-Co composite material / L. Matzui, M. Babich, M. Zakharenko, O. Nakonechna, L.Vovchenko // *Func. Mater.* – 2004. – V.11, N1. – P. 50-56.
15. Electric and magneto-resistance of nanocomposite material graphite-cobalt / L. Vovchenko, L. Matzui, O. Stelmakh, M. Zakharenko // *Journal of Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2005. – V.13, Suppl. 1. – P. 491-495.
16. Thermal stability of Graphite-Cobalt Nanocomposite Materials / L.L. Vovchenko, L.Yu. Matzui, N.I. Zakharenko, L.M. Kapitanchuk and A.I. Brusilovets // *Inorg. Mater.* – 2006. – V. 42(1). – P. 19-23.
17. Electromagnetic loss in carbon based materials / L. Vovchenko, L. Matzui, I. Korotash, O. Rzheshchevska // *Func. Mater.* – 2006. – V.13(3). – P. 485-489.
18. Electrical resistivity of compacted TEG and TEG-Fe under compression / L. Vovchenko, L. Matzui, A. Zhuravkov, A. Samchuk // *Journal of Phys. and Chem. of Solids*. – 2006. – V.67(5-6). – P. 1168–1172.
19. Вовченко Л.Л. Тепловые характеристики терморасширенного графита и композитов на его основе / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, А.А. Куличенко // *Неорг. матер.* – 2007. – Т. 43, №.6. – С. 1-5.
20. Стельмах О.І. Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту / О.І. Стельмах, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2007. – Т.8, №2. – С. 408-413.
21. Electromagnetic losses in carbon-epoxy composites / L. Matzui, L. Vovchenko, Yu. Prylutskyu, I. Korotash, V. Matzui, P. Eklund, Uwe Ritter and P. Scharff // *Mater. Sci. and Eng. C*. – 2007. – V.27(5-8). – P. 1007-1009.

22. Thermomagnetic studies of thermoexfoliated graphite-transition metal composites / L.L. Vovchenko, M.G. Babich, N.I. Zakharenko, A.I. Brusilovets and L.M. Kapitanchuk // *Func. Mater.* – 2007. – V.14(3). – P. 378-381.
23. Вовченко Л.Л. Тепловые свойства полимерных композитов с анизотропным графитовым наполнителем / Л.Л. Вовченко, А.А. Куличенко, Л.Ю. Мацуй // *Перспективные материалы.* – 2008. – №3. – С.71-77.
24. Electrical and Thermal Conductivity of Polymer-Nanocarbon Composites./ O. Lazarenko, L. Vovchenko, D. Matsui, Yu. Prylutsky, L. Matzuy, U. Ritter and P. Scharff // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – V. 497. – P. 65/[397] - 75/[407].
25. Modified Exfoliated Graphite as a Material for Shielding Against Electromagnetic Radiation / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz, Yu. Prylutsky, D. Hui, Yu.M. Strzhemechny // *Int. Journal of Nanoscience.* – 2008. – V.7(4-5). – P. 263–268.
26. Mechanisms of thermal and electrical conductivity in polymer-nanocarbon composites / O. Lazarenko, L. Vovchenko, Yu. Prylutsky, L. Matzuy, U. Ritter and P. Scharf // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* – 2009. – V.40, No.4. – P. 268-272.
27. Attenuation of electromagnetic radiation by graphite-epoxy composites / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz // *Phys. Status Solidi C.* – 2010. – V.7, No. 3–4. – P. 1260–1263.
28. Thermo-Exfoliated Graphite Containing $\text{CuO/Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3:(\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ Composites: Preparation, Characterization and Catalytic Performance in CO Conversion / E.V. Ischenko, L.Yu. Matzui, S.V. Gayday, L.L. Vovchenko, T.V. Kartashova and V.V. Lisnyak // *Materials.* – 2010. – V.3(1). – P. 572-584.
29. Thermal diffusivity of nanocarbon composites / A. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matzui, V. Kozachenko, Yu. Prylutsky, P. Scharff, Uwe Ritter // *Polymer Composites.* – 2011. – V.32(1). – P. 14-17.
30. The effect of filler morphology and distribution on electrical and shielding properties of graphite-epoxy composites / L.L. Vovchenko, L.Yu. Matzui, V.V. Oliynyk, V.L. Launetz // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – V.535. – P. 179–188.
31. The Electronic Transport Properties of the Composites with Nanosized Carbon Fillers / O. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matzui, Ju. Perets // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 536. – P. 72/[304]–80/[312].
32. Vovchenko L.L. Simulation of percolation threshold in composites filled with conducting particles of various morphology / L.L. Vovchenko, V.Yu. Vovchenko // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* – 2011. – V.42(1). – P. 70-74.
33. Резонансный характер взаимодействия многослойных углеродных нанотрубок с излучением миллиметрового диапазона волн / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, В.В. Олейник, В.Л. Лаунец, В.В. Загородний, Ф.Ле Норманд // *Наносистемы, наноматериали, нанотехнології. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies.* – 2011. – т. 9(4). – С. 759—769.
34. Пат. 64687U Україна, МПК (2011.01) H05K 9/00. Пристрій для захисту від електромагнітного випромінювання / Л.Л. Вовченко, В.В. Козаченко, С.Ю. Ларкин, В.Л. Лаунець, Л.Ю. Мацуй; В.В. Олійник; заявник і патентовласник Львівська філія закритого акціонерного товариства „Науково-виробничий концерн "НАУКА", „державне підприємство "Державний науково-дослідний центр "ФОНОН", – №u201106006; заявл. 13.05.2011; опубл. 10.11.2011, Бюл. №21.

35. Shielding coatings based on carbon-polymer composites / L. Vovchenko, Yu. Perets, I. Ovsienko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – V.211. – P. 196–199.
36. The effect of mechanical stress on electric resistance of nanographite-epoxy composites / L. Vovchenko, A. Lazarenko, L. Matzui, A. Zhuravkov // *Physica E*. – 2012. – V.44. – P. 940–943.
37. Electrical and shielding properties of epoxy composites containing hybrid carbon fillers / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz, O. Zhuravkov // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* – 2013. – V.44(2–3). – P. 249–253.
38. Перец Ю.С. Исследования характера гранулометрического состава графитовых нанопластинок / Ю.С. Перец, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко // *Перспективные материалы*. – 2013. – №5. – С. 68–73.
39. Mechanical and electrical properties of the epoxy composites with graphite nanoplatelets and carbon nanotubes / L. Vovchenko, O. Lazarenko, L. Matzui, Yu. Perets, A. Zhuravkov, V. Fedorets, F. LE Normand // *Phys. Status Solidi A*. – 2014. – V.211, No 2. – P. 336–341.
40. Transport Properties of Epoxy-Binary Filler Composites / Yu.S. Perets, L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, V.S. Serdyuk // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2014. – V.589(1). – P. 195–201.
41. The effect of boron nitride on electrical conductivity of nanocarbon-polymer composites / Yu.S. Perets, L.Yu. Matzui, L. L. Vovchenko, Yu.I. Prylutsky, P. Scharff, U. Ritter // *J. Mater. Sci.* – 2014. – V.49(5). – P. 2098–2105.
42. Magnetic properties of nanostructured Ni deposited on graphite supporter / N.G. Babich, T.A. Len, L.Yu. Matzui, M.P. Semen'ko, L.L. Vovchenko, M.I. Zakharenko // *Сб. трудов XIX международной школы-семинара “Новые магнитные материалы микроэлектроники”*. – Москва, 2004. – С. 886–888.
43. Анизотропия упругих свойств композиционных материалов на основе терморасширенного графита / Л.Л. Вовченко, А.В. Журавков, А.И. Самчук, Л.Ю. Мацуй // *Труды 3-ой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях»*. – Крым, Украина – 2004. – С.407–408.
44. Comparative study of structure, electric and magnetic properties of graphite Co materials / L.Vovchenko, M. Zakharenko, L. Kapitanchuk, V. Matzui // *Abstr. of int. conf. Nanotech&GDR-E. - Batz-sur-Mer, France. - 2004.* - P.172.
45. Теплофизические свойства терморасширенного графита / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, А.А. Куличенко // *Труды 26-ой международной конференции «Композиционные материалы в промышленности»*, – Ялта, – 2006, – С.42–44.
46. Thermal Properties of Nanographite-Epoxy Composites in the Percolation Threshold Region / O. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matzui, Yu. Perets // *1st Ukr-French. School “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties”*. –Crimea.–2009. –P.61–62.
47. Резонансный характер взаимодействия многослойных углеродных нанотрубок с излучением миллиметрового диапазона волн / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, В.В. Олейник, В.Л. Лаунец, В.В. Загородний // *Тезисы докл. II междунар. научной конф. «Наноструктурные материалы -2010»*. – Киев. – 2010. - С.48.

48. Vovchenko L. Percolation in composite materials with mixture of carbon fillers / L. Vovchenko, V. Vovchenko // Abstracts of International Symposium "ISIC16". – Sec-Ustupky, Czech Republic. – 2011. – P.92.
49. Magnetic composites for high frequency application / L.Vovchenko, V. Zagorodnii, L.Matzui, V.Launets, V.Oliynik // Proc. of 20-th Int.Crimean Conf.“Microwave & Telecommunication Technology” CriMiCo, Sevastop., September 10 – 14, 2012. – P. 681-682.
50. Electric resistance of epoxy-nanocarbon composites under high pressure / L.L.Vovchenko, L.Yu.Matzui, A.V.Zhuravkov // Abstr. of Int. Conf. “Clusters and Nanostructured Materials” (CNM-3), Uzhgorod, Vodohraj, Ukraine, 14-17 October 2012. – P.202.
51. Piezoresistive properties of the epoxy composites filled with graphite nanoplatelets and carbon fibers / L.L. Vovchenko, L.Yu. Matzui, A.V. Zhuravkov, V.S. Fedorets // Abstr. Of Int. Conf. ICEPOM-9, Lviv, Ukraine, May 20-24 2013. – P.120-121.

АНОТАЦІЯ

Вовченко Л.Л. Вплив структурно-морфологічного стану нановуглецевого компонента на теплові та електрофізичні властивості вуглецевих композитів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2014.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню структури композитів вуглець-полімер, їх електричних, теплових властивостей і характеру взаємодії з електромагнітним випромінюванням (ЕМВ) мікрохвильового діапазону (25,5-37,5 ГГц). Проведено моделювання методом (3-D) Монте-Карло порогу перколяції електропровідності полімерних композитів, заповнених електропровідними частинками різної морфології – графітові нанопластинки, вуглецеві нанотрубки, терморозширений графіт (ТРГ). Запропоновано модель ефективної електропровідності та розвинуто модель сумішей для теплопровідності композитів вуглець-полімер, в яких враховано структурно-морфологічні особливості частинок наповнювачів, їх власну електропровідність (теплопровідність), просторову орієнтацію в композиті і контактний електричний (тепловий) опір між ними при утворенні неперервних ланцюжків. Для пресованих зразків ТРГ, ТРГ-метал (Co, Ni, Cu) і епоксидних композитів із вуглецевими наповнювачами різної морфології визначено електропровідність, комплексну діелектричну проникність, коефіцієнти відбиття та поглинання ЕМВ. Встановлено вплив характеру розподілу вуглецевого наповнювача в епоксидній матриці на ефективність взаємодії композитів з електромагнітним випромінюванням.

Ключові слова: графітові нанопластинки, вуглецеві нанотрубки, композити вуглець-полімер, електропровідність, теплопровідність, комплексна діелектрична проникність, електромагнітне випромінювання, коефіцієнт відбиття ЕМВ, коефіцієнт поглинання ЕМВ.

АННОТАЦИЯ

Вовченко Л.Л. Влияние структурно-морфологического состояния наноуглеродного компонента на тепловые и электрофизические свойства углеродных композитов. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, МОН Украины, Киев, 2014.

Диссертационная работа посвящена исследованию структуры композитов углерод-полимер (эпоксидная смола ЭД-20, кремнийорганический лак), их электрических, тепловых свойств и характера взаимодействия с электромагнитным излучением (ЭМИ) микроволнового диапазона (25,5-37,5 ГГц). Определены типы формируемых непрерывных электропроводящих кластеров в композитах наноуглерод-эпоксидная смола в зависимости от морфологии углеродного наполнителя. Проведено моделирование методом (3-D) Монте-Карло порога перколяции электропроводности полимерных композитов, заполненных случайно ориентированными электропроводящими частицами различной морфологии - графитовые нанопластинки, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит (ТРГ). Показано, что порог перколяции уменьшается при увеличении коэффициента формы частиц (их анизотропии), а в случае частиц ТРГ, смоделированных в виде соединенных между собой дископодобных частиц, порог перколяции уменьшается при увеличении числа графитовых дисков и их коэффициента формы, а также зависит от их ориентации в частице ТРГ.

Предложена модель эффективной электропроводности и развита модель смесей для теплопроводности композитов углерод-полимер, которые учитывают структурно-морфологические особенности частиц наполнителя, их собственную электропроводность (теплопроводность), пространственную ориентацию в композите и контактное электрическое (тепловое) сопротивление между ними при образовании непрерывных цепочек. Установлены основные механизмы электро- и теплотранспорта в композитах наноуглерод-полимер в зависимости от содержания и морфологии углеродных наполнителей и в рамках моделей показано, что анизотропия эффективной электропроводности (теплопроводности) композита связана как с анизотропией электропроводности (теплопроводности) самих анизотропичных углеродных частиц, так и с их ориентированием в матрице КМ.

Для прессованных образцов ТРГ, ТРГ-металл (Co, Ni, Cu) и эпоксидных композитов с углеродными наполнителями различной структуры и дисперсности определены электропроводность, комплексная диэлектрическая проницаемость, коэффициенты отражения и поглощения ЭМИ. Показано, что увеличение диэлектрической проницаемости при увеличении коэффициента формы углеродных частиц и их содержания в композите удовлетворительно описывается в рамках модели Максвелла-Гарнетта при концентрациях наполнителя меньше порога перколяции. Показано, что коэффициенты отражения и поглощения микроволнового излучения композитами углерод-эпоксидная смола в зависимости от частоты ЭМИ и толщины экрана хорошо описываются в рамках теории экранирования для сплошных сред при использовании параметров эффективной

электропроводности и диэлектрической проницаемости КМ, что позволяет прогнозировать параметры экранирования ЭМИ разработанными материалами. Установлено влияние характера распределения наполнителя в эпоксидной матрице на эффективность взаимодействия КМ с электромагнитным излучением. Впервые обнаружен эффект резонансного поглощения ЭМИ (диапазон частот 53,5-75,5 ГГц) для массива вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок с инкапсулированным ферромагнетиком Fe_3C .

Ключевые слова: графитовые нанопластины, углеродные нанотрубки, композиты углерод-полимер, электропроводность, теплопроводность, комплексная диэлектрическая проницаемость, электромагнитное излучение, коэффициент отражения ЭМИ, коэффициент поглощения ЭМИ.

ABSTRACT

Vovchenko L.L. The influence of structure and morphology of nanocarbon component on thermal and electrical properties of carbon composites. – The manuscript.

Thesis for a Doctor's of Science Degree (Physics and Mathematics) by 01.04.07 – Solid-state Physics. - Kyiv National Taras Shevchenko University, MES of Ukraine, Kyiv, 2014.

The thesis is devoted to study of structure, thermal and electrical properties of carbon-polymer composites and the parameters of the interaction with electromagnetic radiation (EMR) of microwave range (25.5-37.5 GHz). Three-dimensional (3-D) Monte Carlo simulation has been performed for predicting the percolation threshold in electrical conductivity of polymer composites filled with conductive particles of various morphologies - graphite nanoplatelets, carbon nanotubes, thermoexfoliated graphite (TEG). The model of effective electrical conductivity and extended mixture model for thermal conductivity have been developed for carbon-polymer composites. These models take into account the morphology of the carbon filler, its own electrical (thermal) conductivity, the spatial orientation of the carbon particles in composite and the electrical (thermal) contact resistance between them in formed continuous fillers chains. The electrical conductivity, complex dielectric permittivity, EMR reflection and absorption indexes have been defined for the pressed samples of TEG, TEG-metal (Co, Ni, Cu) and epoxy composites with carbon fillers of different structure and morphology. The effect of filler distribution in epoxy matrix on the efficiency of interaction with EMR has been established.

Key words: graphite nanoplatelets, carbon nanotubes, carbon-polymer composites, electrical conductivity, thermal conductivity, complex dielectric permittivity, electromagnetic radiation, EMR reflection index, EMR absorption index.