

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

дисертація на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Науковий консультант:
Мацуй Людмила Юріївна,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2014

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	06
ВСТУП	08
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ І КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	18
1.1. Вступ. Структура вуглецевих матеріалів і КМ вуглець-полімер	18
1.2. Отримання та структурні характеристики нанорозмірних вуглецевих матеріалів	29
1.2.1. Отримання терморозширеного графіту	29
1.2.2. Отримання нанорозмірних вуглецевих частинок.....	36
1.3. Модифікація ТРГ наноструктурними металами.....	46
1.3.1. Методи отримання та структурно-морфологічні характеристики.....	46
1.3.2. Дослідження феромагнітних характеристик матеріалів ТРГ-Ме.....	53
1.4. Компактований терморозширений графіт. Пружні та міцністні властивості	56
1.5. Характеристики та принципи будови наноструктурних композитів вуглець-полімер	68
1.5.1. Отримання та структурно-фазові характеристики КМ.....	68
1.5.2. Характер розподілу наповнювачів в полімерній матриці. Моделі опису структури композитів.....	71
1.5.3. Низькотемпературна стабільність, пружні та міцністні характеристики епоксидних композитів з вуглецевим наповнювачем.....	78
Висновки по розділу 1	80
РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТІВ ВУГЛЕЦЬ-ПОЛІМЕР	82

2.1. Вступ. Електричні властивості композитів вуглець-полімер.....	82
2.2. Електропровідність композитних матеріалів з вуглецевими наповнювачами	93
2.2.1. Концентраційні залежності електропровідності КМ вуглець-полімер.....	93
2.2.2. Моделювання порогу перколяції в КМ із наповнювачами різної морфології методом Монте Карло.....	103
2.3. Моделювання електропровідності КМ із різними типами наповнювачів.....	115
2.3.1. Модель ефективної електропровідності композитних матеріалів	115
2.3.2. Ізотропні композити вуглець-полімер в рамках моделі ефективної електропровідності.....	118
2.3.3. Електропровідність пресованих зразків ТРГ та ТРГ(ТРГ-Ме)-полімер в рамках моделі.....	127
Висновки по розділу 2.....	139
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЕЛЕКТРООПОРУ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ХАРАКТЕРУ ЙОГО ЗМІНИ ПРИ ДІЇ МЕХАНІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ	141
3.1. Зміни електроопору композитних матеріалів під дією механічного навантаження.....	141
3.1.1. Дослідження характеру структурно-фазових перетворень в компактованих зразках ТРГ та моделювання процесів зміни електроопору при дії механічного навантаження	141
3.1.2. Зміни електроопору композитів вуглець-полімер під дією механічного навантаження	152
3.2. Температурні залежності електропровідності композитних матеріалів.....	163
3.2.1. Температурні залежності електропровідності пресованих зразків ТРГ.....	163

3.2.2. Температурні залежності електропровідності композитів вуглець-полімер	170
Висновки по розділу 3.....	181
РОЗДІЛ 4. ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ВУГЛЕЦЬ-ПОЛІМЕР.....	183
4.1. Вступ. Теплопровідність композитів вуглець-полімер	183
4.2. Теплові властивості композитів з різними типами вуглецевих наповнювачів	190
4.2.1. Температурні та концентраційні залежності теплопровідності полімерних КМ при малих концентраціях наповнювача	190
4.2.2. Теплові властивості пресованих зразків ТРГ та ТРГ(ТРГ-Ме)-полімер.....	196
4.3. Моделювання теплопровідності композитних матеріалів.....	202
4.3.1. Теплопровідність композитів вуглець-епоксидна смола та роль контактного теплового опору.....	202
4.3.2. Аналіз теплопровідності пресованих зразків ТРГ та ТРГ-полімер.....	206
Висновки по розділу 4.....	214
РОЗДІЛ 5. ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАЄМОДІЇ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З КОМПОЗИТАМИ НАНОВУГЛЕЦЬ- ПОЛІМЕР	215
5.1. Вступ. Екранування електромагнітного випромінювання.....	215
5.2. Взаємодія електромагнітного випромінювання з композитами ТРГ, ТРГ-метал (Ni, Co, Cu).....	227
5.3. Дослідження характеристик екранування електромагнітного випромінювання епоксидними композитами з різними типами вуглецевих наповнювачів.....	234
5.4. Моделювання діелектричної проникності КМ з нанорозмірними вуглецевими наповнювачами.....	251
5.5. Моделювання електропровідності при змінному струмі.....	258
Висновки по розділу 5.....	261

РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТО-КОМПОНЕНТНИХ СТРУКТУР ІЗ ЗАДАНИМ ПРОСТОРОВИМ РОЗПОДІЛОМ КОМПОНЕНТІВ.....	263
6.1. Композитні структури з градієнтним розподілом наповнювача для екранування ЕМВ.....	264
6.2. Електродинамічні характеристики шаруватих структур ТРГ-епоксидна смола	270
6.3. Дослідження екрануючих характеристик тонких покріттів на підкладках.....	277
6.4. Резонансний характер взаємодії багатостінних вуглецевих нанотрубок з випромінюванням міліметрового діапазону хвиль.....	282
Висновки по розділу 6.....	292
ВИСНОВКИ.....	294
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	298
ДОДАТКИ.....	342

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

КМ	– композитний матеріал
ТРГ	– терморозширений графіт
ГНП	– графітові нанопластиинки
ВНТ	– вуглецеві нанотрубки
Гр	– дисперсний графіт
ВВ	– вуглецеве волокно
ІСГ	– інтеркальована сполука на основі графіту
Q	– тепловий потік
ЕД20	– епоксидна смола типу ЕД-20
ПЕПА	– поліетиленополіамін
ДБФ	– дібутилфталат
КО	– кремнійорганічний лак
УЗД	– ультразвуковий диспергатор
АЦП	– аналого-цифровий перетворювач
T_{KO}	– температурний коефіцієнт електроопору
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія
AR	– коефіцієнт форми частинки (аспектне відношення)
d_{002}	– відстань між шарами графіту
d_{KM}	– густина композиту
P	– поруватість
χ	– магнітна сприйнятливість
ρ	– питомий електроопір
ϕ	– об'ємна частка
ϕ_c	– об'ємна частка, що відповідає значенню перколоційного переходу
t	– критичний індекс
F	– параметр пакування
σ	– електропровідність
R_k	– контактний електроопір

σ_p	– одновісне механічне навантаження
ε_{pl}	– залишкова деформація
ε_{el}	– пружна деформація
E_{ef}	– ефективний модуль Юнга
λ	– теплопровідність
α_c	– температуропровідність
α_T	– коефіцієнт лінійного термічного розширення
C_p	– теплоємність при сталому тиску
P_k	– контактний тепловий опір
EMB	– електромагнітне випромінювання
R	– коефіцієнт відбиття ЕМВ
A	– коефіцієнт поглинання ЕМВ
T	– коефіцієнт проходження ЕМВ
SE_T	– ефективність екранування ЕМВ
ε'_r	– дійсна частина діелектричної проникності
$\varepsilon_r^{\parallel}$	– уявна частина діелектричної проникності
$tg\delta$	– тангенс кута втрат
α	– коефіцієнт поглинання ЕМВ

ВСТУП

Актуальність теми. Важливим об'єктом досліджень у світі є цілий комплекс матеріалів конструкційного та функціонального класів, наноматеріалів електронної техніки, біотехнології та медицини і т.д., які відносяться до групи нанокомпозитних 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 різномірних 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. Одними з таких перспективних матеріалів є композитні електропровідні полімерні матеріали, що складаються з непровідної полімерної матриці і дисперсного електропровідного наповнювача (металеві частинки, металеві і вуглецеві волокна, сажа і т.д.). Ці матеріали є конкурентноздатними завдяки низькій густині, технологічності (здатність до формування і можливість виготовлення виробів будь-якої форми), корозійній стійкості, екологічній чистоті і низькій собівартості.

Використання в якості наповнювачів нанорозмірних вуглецевих матеріалів (графітові нанопластиинки, графени, вуглецеві нанотрубки, вуглецеві нановолокна, цибуле-подібний вуглець (onion-like carbon) має ряд переваг в порівнянні з традиційними вуглецевими наповнювачами при створенні нанокомпозитів. Так, завдяки високим значенням питомої поверхні і характеристичного співвідношення геометричних розмірів частинок AR (аспектне відношення або коефіцієнт форми) анізометричні нанорозмірні вуглецеві частинки легко формують неперервні електропровідні кластери в полімерній матриці при досить низькому вмісті нанорозмірного наповнювача. Нанокомпозитні матеріали є гетерогенними структурами завдяки наявності

великої кількості границь поділу різних фаз, із яких складається композит. Електричні, теплові параметри та переколяційні ефекти в гетерогенних композитних системах визначаються механізмами електротранспорту (теплотранспорту), які суттєво відрізняються від електро- та теплотранспорту в суцільних середовищах. Різноманіття типів наповнювачів, полімерних матриць обумовлює постійний науковий інтерес до розробки нових матеріалів з унікальними властивостями, що відображається у великій кількості робіт, присвячених нанокомпозитним матеріалам. Проте, більшість моделей, що пропонуються для опису електричних, теплових, механічних характеристик НКМ зазвичай можуть бути застосовані лише для конкретного типу 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.

З розвитком електронних технологій, спеціальна увага фокусується на розробці нових матеріалів та їх композитів для застосування їх як захисних від електромагнітного випромінювання (ЕМВ) матеріалів. В зв'язку з цим є невпинно зростаючими вимоги до розробки тонких поглиначів з широкою смugoю поглинання ЕМВ. Енергія електромагнітної хвилі може бути повністю поглинута і розсіяна в тепло через магнітні та діелектричні втрати, якщо характерний імпеданс вільного простору узгоджується із вхідними характеристиками імпедансу поглинача. Оскільки немає природних матеріалів, у яких хвильовий опір збігається з вільним простором, то поглинаючі матеріали повинні мати композиційну структуру типу полімерна матриця-наповнювач (електричний або магнітний). З іншого боку, характер розповсюдження і взаємодії електромагнітного випромінювання з такими

гетерогенними структурами має свої особливості в порівнянні із поширенням ЕМВ в суцільному однорідному середовищі. Підвищений інтерес до КМ пов'язаний з можливістю їх використання при вирішенні різних завдань управління електромагнітним полем всередині таких структур. Матеріали, що поглинають мікрохвильове випромінювання, використовуються з метою мінімізації відбиття ЕМВ від металевих корпусів літаків, суден, танків, стінок безлунних камер та електронного устаткування. Для цього необхідне виконання двох основних умов в заданому частотному діапазоні: по-перше, падаюча на поглинач хвиля повинна найбільшою мірою ввійти в матеріал (низький коефіцієнт відбиття ЕМВ); по-друге, ЕМ хвилі, що входять в матеріал, повинні практично повністю бути ослаблені і поглинуті в матеріалі кінцевої товщини. Для поглинання ЕМВ можуть бути використані такі матеріали як ферити, електропровідні волокна, феромагнетики, вуглецеві наповнювачі, вуглецеві нанотрубки, тощо. Крім того, невисокі значення електропровідності полімерних КМ при низькому вмісті наповнювача знижують рівень неузгодженості імпедансів „вільний простір-екран із КМ” (тобто є можливість забезпечити невисокий коефіцієнт відбиття ЕМВ), а рівномірне розташування в полімерній матриці нанорозмірних (з високим аспектним відношенням) наповнювачів сприяє підвищенню діелектричних втрат у композитному матеріалі. Утворення неперервних нескінчених кластерів із частинок електропровідного наповнювача забезпечує матеріал як рухливими носіями заряду (електрони чи дірки), так і каналами їх руху, коли матеріал піддається впливу електромагнітного поля. В результаті цього, композит з нановуглецевим наповнювачем буде характеризуватися більшою ефективністю екраниування ЕМВ в порівнянні з традиційними вуглецевими наповнювачами завдяки більш високому рівню електричних втрат та втрат за рахунок відбиття.

Дослідження процесів розповсюдження електромагнітних хвиль в таких композитах дає можливість прогнозувати їх незвичайні властивості і еволюцію цих властивостей шляхом діагностики таких характеристик, як коефіцієнти

відбиття та проходження ЕМВ, які визначаються основними електрофізичними параметрами КМ - електропровідністю, комплексною діелектричною проникністю і магнітною проникністю. Отже, використання методів електромагнітного контролю композитних матеріалів з різноманітними фізичними параметрами є також актуальним і своєчасним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана із планами науково-дослідних робіт, які проводились 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, (№ держреєстрації 0197U003078 1997-2000); „Експериментальне та теоретичне дослідження процесів утворення нанокристалічних композицій на основі аморфних та вуглецевих матеріалів” (№ держреєстрації 01БФ051-04, 2001-2005); „Створення нового класу композиційних матеріалів на основі модифікованих форм графіту”, Проект УНТЦ №1089, 1998-2001; „Нанокомпозитні метал-графітові структури”, Проект УНТЦ №1618, 2002-2005рр.; „Експериментальне та теоретичне дослідження структури та фізичних властивостей низькорозмірних систем на основі напівпровідниківих структур, різних модифікацій вуглецу та композитів” № 06БФ051-04, (№ держ. реєстрації 0106U006390, 2006-2010 рр.); „Новітні нанокарбон-полімер композити з підвищеними екрануючими та тепловими властивостями” Проект УНТЦ №4908, 2010-2013; «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії, матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» №11БФ051-01, (№ держ. реєстрації 0106U006392, 2011-2014рр.) та є частиною досліджень спільногго науково-дослідного проекту “Полімерні композити на основі вуглецевих нанотрубок для практичного застосування”, Україна-Германія, № 08ДП051-03 2008-2010рр.

Мета та 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 тепlopровідності в композитах вуглець-полімер і визначення взаємозв'язку між структурно-морфологічним складом отриманих НКМ і їх електричними та тепловими властивостями.
- Визначення закономірностей та механізмів зміни електропровідності КМ при дії зовнішніх чинників (температури, механічних навантажень).
- Дослідження впливу структурно-морфологічного складу нановуглецевих наповнювачів на електродинамічні параметри композитів нановуглець-полімер у мікрохвильовому діапазоні електромагнітного випромінювання.
- Встановлення взаємозв'язку між механізмами електротранспорту в КМ нановуглець-епоксидна смола 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 із вуглецевими наповнювачами різного структурно-

морфологічного складу, процеси взаємодії електромагнітного випромінювання з композитними структурами.

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

Методи дослідження: рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз; скануюча і просвічуча електронна мікроскопія; дослідження температурних залежностей електроопору чотиризондовим та двозондовим методами, дослідження температурних залежностей тепlopровідності та теплоємності методом динамічного калориметру, вимірювання коефіцієнтів відбиття та загасання електромагнітного випромінювання у хвилеводі з використанням скалярного аналізатора НВЧ Р2-65, вимірювання діелектричної проникності методом короткозамкнутої лінії.

Наукова новизна одержаних результатів. В процесі виконання дисертаційної роботи було отримано ряд нових, науково-обґрунтованих результатів, які мають важливе значення для розуміння процесів електро- та теплотранспорту в композитних матеріалах нановуглець-епоксидна матриця і характеру їх взаємодії з електромагнітним випромінюванням:

- 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 типу неперервного електропровідного кластеру в композитах нановуглець-епоксидна смола в залежності від морфології вуглецевого наповнювача.
- Вперше проведено моделювання методом (3-Д) Монте-Карло порогу переколяції 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 анізометричних 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 фонової теплопровідності, контактний тепловий опір як між вуглецевими частинками, так і на міжфазних границях матриця-наповнювач.
- Вперше досліджено характеристики екрانування 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 і 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 анізометричності) і їх вмісту в композиті.
- Встановлено вплив характеру розподілу наповнювача в композитах на ефективність їх взаємодії з електромагнітним випромінюванням на прикладі багатошарових та градієнтних композитних структур і запропоновано алгоритм розрахунку характеристик екранування ЕМВ багатошаровими 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 полімерних композитах, а також розроблені моделі електро- та тепlopровідності дозволяють вирішити задачу створення композитів із прогнозованими електричними та тепловими характеристиками для використання їх в різних галузях. Дослідження електродинамічних характеристик композитів вуглець-полімер, включаючи багатошарові та градієнтні структури, проведені в даній роботі, дозволяють шляхом варіювання типу та вмісту вуглецевого наповнювача та характеру його просторового розподілу в композиті, товщини екрану регулювати коефіцієнти відбиття ЕМВ R шляхом зміни рівня узгодженості 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. Автору належить провідна роль в обробці і інтерпретації експериментальних даних. Дисертант займалася узагальненням отриманих результатів і написанням більшості наукових публікацій, брала участь у складанні заявки на авторське свідоцтво. Більшість основних ідей, висунутих у спільніх публікаціях, належить автору дисертації. В роботах [89, 99, 100, 102, 104-108, 111-114, 241, 244, 245, 265, 275, 276] автором запропоновано схеми виготовлення композитних матеріалів графіт-метал та вуглець-епоксидна смола, проведено їх виготовлення і аналіз отриманих результатів досліджень. В роботах [113, 117, 118, 215, 246-248, 250, 251, 278, 344, 346, 399, 428], виконаних разом із аспірантами та пошукачами, автор відіграла провідну роль. Зокрема, в роботі [117] автором проведений

порівняльний аналіз результатів структурних досліджень графітових нанопластинок, отриманих при різних режимах ультразвукової обробки терморозширеного графіту. В роботі [215] 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 [118, 278] 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 [250, 251] 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 [114, 115, 247, 248, 276, 399, 427] 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 з 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 КНУ 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); Междунар. конференция „Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование и применение” (2000p., 2002p., 2004p., 2008p., Кацивели, Крым, Украина);

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» (2006р., Ялта, Україна); German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2008 (2008р., Essen, Germany); International Meeting “Clusters and Nanostructured materials (CNM-2, CNM-3)” (2009р., 2012 Uzhgorod, Ukraine); Ukrainian-French School “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties” (2009р., 2013р., Crimea, Ukraine); International Conference “Electronic Processes in Organic Materials” (ICEPOM) (2008р., Lviv, Ukraine; 2010р., Residence Synyogora, Ivano-Frankivsk Region, Ukraine; 2013р., Lviv, Ukraine); E-MRS Spring meetings (2009р., Strasbourg, France; 2010р., Strasbourg, France; 2011р., Nice, France; 2013р., Strasbourg, France; 2014р., Lille, France); Materials Science and Engineering (MSE-2010) (2010р., 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, Ilmenau, Germany); міжнародна наукова конференція «Наноструктурні матеріали» (2010, 2013, Київ, Україна).

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

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

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ І КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

1.1. Вступ. Структура вуглецевих матеріалів і КМ вуглець-полімер

Графіт є алотропною модифікацією вуглецю поряд із алмазом, лонсдейлітом, карбіном і аморфним вуглецем. Відкриті в період із 1991р. по 2004р. фуллерени, нанотрубки та графени одні автори вважають кластерними частинками вуглецю, інші відносять їх до алотропних модифікацій. Графіт – єдина термодинамично стійка при звичайних умовах алотропна модифікація вуглецю. Основні морфологічні види графіту: лускоподібний, щільнокристалічний і аморфізований. Кристали графіту характеризуються шаруватою структурою, яка близька за параметрами до MoS_2 и BN. Атоми вуглецю в кристалічній решітці графіту розташовані у вузлах шестикутників нескінченних базисних площин. Базисні площини зсунуті одна відносно одної на 0,1415 нм (1,415 Å). Відстань між шарами графіту d_{002} зазвичай складає 0,3354 нм (~3,35 Å) [1-4] (див. рисунок 1.1).

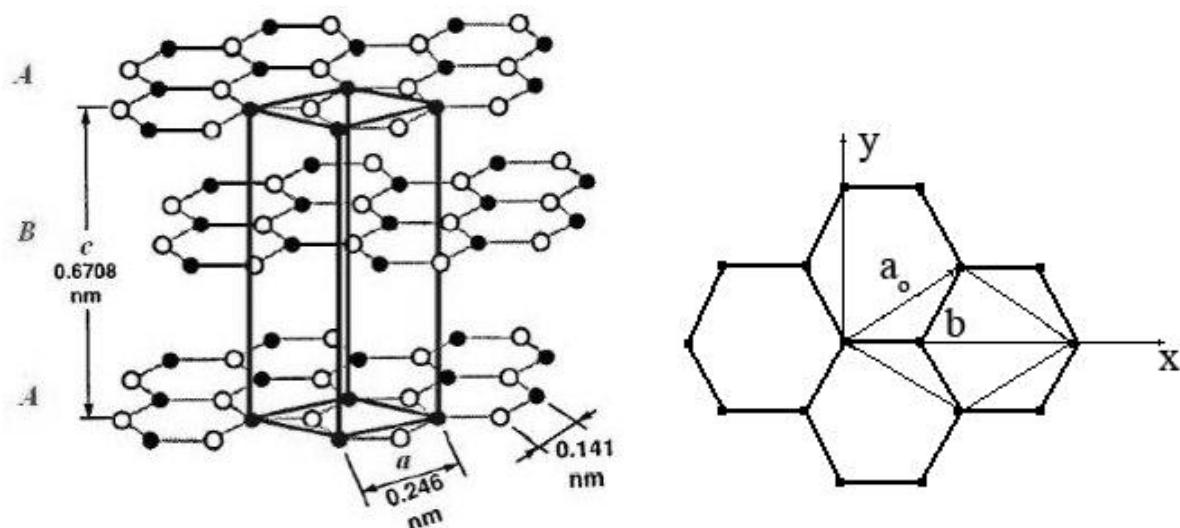


Рис. 1.1. Структура гексагонального графіту та шару графіту: a_0 - вектор елементарної трансляції, b_0 - відстань між найближчими атомами

В кристалічній решітці графіту атом вуглецю знаходиться в стані sp^2 -гібридизації і утворює 3 σ -зв'язки (сильні ковалентні) і 1 π -зв'язок (слабкий ван-дер-ваальсовий). Саме наявністю π -електронів обумовлені властивості графіту, що наближають його до металів (металічний бліск, електропровідність та інш.).

Графіт може існувати у вигляді двох політипних форм: гексагональний графіт з просторовою групою симетрії $P\bar{6}_3/mmc$, у цьому графіті в елементарній комірці є чотири атоми, та графіт ромбоедричний, що має просторову групу симетрії $H\bar{3}m$ і шість атомів в елементарній комірці. Чергування шарів в гексагональній кристалічній гратці можна представити як АВАВ (другий шар зсунутий відносно першого на 0,1415 нм). Чергування шарів в ромбоедричній гратці – АВСАВС (третій шар зсунутий відносно другого в тому ж напрямку на 0,1415 нм). Найбільш пошиrena у природі гексагональна модифікація, вміст ромбоедричної модифікації в природному графіті може складати від 4 до 30 % і відносний вміст цих двох модифікацій графіту може змінюватись при механічних і хімічних обробках. Фізичні і хімічні властивості обох модифікацій дуже близькі [3]. Шаруватою структурою графіту обумовлена анізотропія твердості, теплопровідності, електропровідності, оптичних та інших фізичних властивостей. При звичайних умовах графіт хімічно інертний, гідрофобний, температура початку взаємодії із киснем від 400 до 600°C в залежності від ступеню дисперсності графіту.

В оберненому просторі зона Бріллюена для графіту має вигляд шестигранної призми зі стороною основи $2\pi/a_0$ і висотою $2\pi/c_0$. Об'єм зони Бріллюена складає $V_{3Bp} = 16\pi^3 / (\sqrt{3} \cdot a_0^2 \cdot c_0)$.

Для опису зонної структури гексагонального графіту існують дві моделі: модель Слончевського-Вейssa-МакКлюра (СВМ-модель) [3], що описує частину π -зони в околі краю зони Бріллюена з розташованим в ній рівнем Фермі, та модель Джонсона-Дрессельхауса (ДД-модель) для повної π -зони.

Графіт належить до напівметалів з концентрацією вільних носіїв струму 10^{-4}

електронів на атом вуглецю. Електрони розташовуються навколо ядра вуглецю в зонах двох типів: $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - електрони утворюють σ -зони і $2p_z$ -електрони утворюють π -зони. Ковалентні зв'язки в площині шару є більш, ніж на два порядки сильнішими, ніж ван-дер-Ваальсові зв'язки між сусідніми шарами. Валентна зона і зона провідності в трьохмірному графіті перекриваються, і максимальне перекриття складає $2\gamma_2$. В рамках СВМ-моделі добре описуються електротранспортні властивості графітів, а також оптичні властивості при низьких енергіях [5].

В останні роки дослідження нанорозмірних об'єктів і наноструктурованих матеріалів набуло широких масштабів. Такий інтерес до наноматеріалів полягає в тому, що при зменшенні розмірів об'єкту значно змінюється співвідношення між кількістю об'ємних і поверхневих атомів. У звичайних матеріалах більшість атомів є об'ємними і властивості матеріалу визначаються об'ємними атомами. В нанорозмірних матеріалах значно зростає роль поверхневих атомів (адже їх кількість досить велика в порівнянні з об'ємними атомами) і їх властивості можуть значно відрізнятись від об'ємних (мікронних і більше) матеріалів. Вуглецеві наноматеріали – і особливо графітові наноматеріали – викликають значний інтерес в останні десять років у зв'язку із відкриттям нових нанорозмірних вуглецевих матеріалів з унікальними властивостями [6]. На рис. 1.2 зображено ці наноструктурні вуглецеві матеріали, з якого видно, що основним структурним елементом нанорозмірних вуглецевих матеріалів є графеновий шар (шар графіту).

Методики отримання нанорозмірних вуглецевих матеріалів досить різноманітні. Так, вуглецеві нанотрубки (ВНТ) отримуються методом каталітичного розкладу вуглеводнів в присутності металевих каталізаторів [7-11], графітові нанопластиинки і навіть графенові шари - із графіту шляхом його термохімічної обробки або механічного розшарування [12-16].

Вуглецеві нанотрубки – це циліндричні структури діаметром від одного до десятків нанометрів і довжиною до мікрон, що складаються із одного або декількох гексагональних графітових шарів (графенів), згорнутих у безшовні

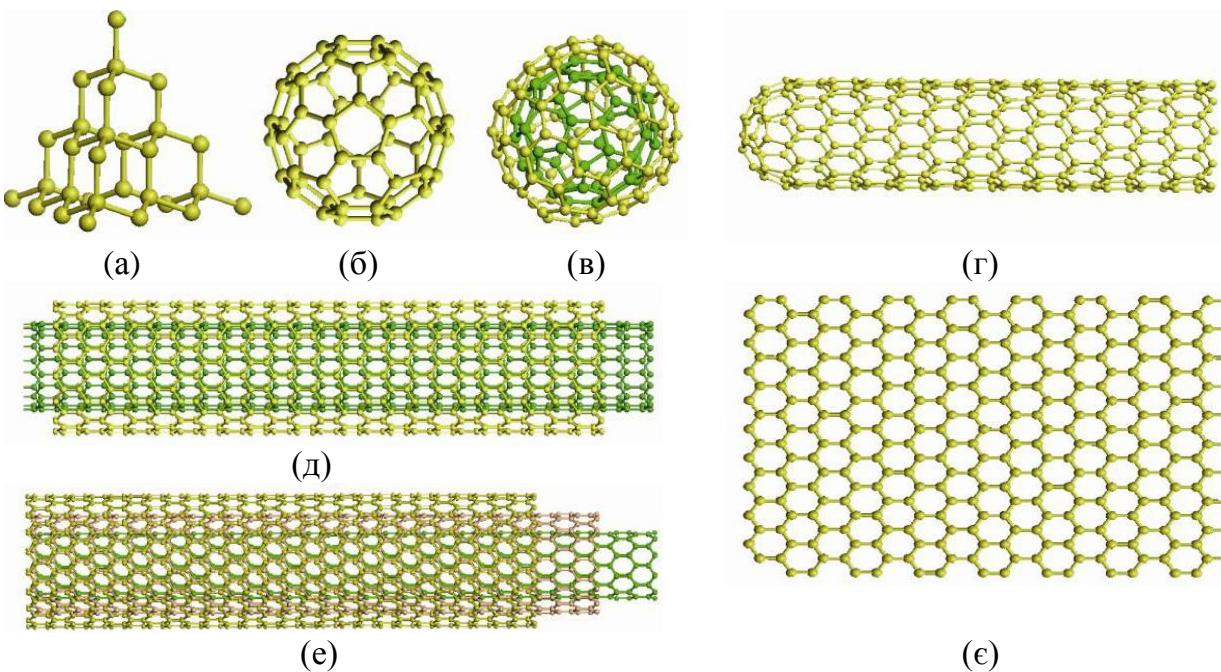


Рис. 1.2. Модельні структури вуглецю: наноалмаз (а), фулерен (б), багатостінний фулерен (в), одностінні вуглецеві нанотрубки (г), двостінні вуглецеві нанотрубки (д), багатостінні вуглецеві нанотрубки (е) і графен (ф) [6]

циліндри (з атомами вуглецю у вузлах), і які часто мають напівсферичну верхівку, схожу на половину фуллерена. Кут орієнтації графітової площини відносно осі ВНТ задає хіральність ВНТ, від якої залежить електронна структура нанотрубки і, відповідно її електричні характеристики. Хіральність ВНТ визначається набором символів (m, n), які вказують координати шестикутника, який повинен співпасти з шестикутником, що знаходиться на початку координат в результаті згортання графітової площини. Багатостінні ВНТ складаються з укладених один в один коаксіальних циліндрів одностінних ВНТ, відстань між стінками яких близька до міжплощинної відстані у графіті (0,335 нм). Результати теоретичних розрахунків [17-19] густини заповнених електронних станів для графітових нанотрубок, які формуються в результаті делокалізації 2s- і 2p-електронів атома вуглецю показали, що зі зміною хіральності, а отже, й радіусу нанотрубки змінюється також і ширина забороненої зони, яка виявляється монотонно спадаючою функцією радіусу ВНТ. Одностінні вуглецеві нанотрубки можуть виявляти

властивості металів або напівпровідників залежно від їх хіральності, а багатостінні вуглецеві нанотрубки характеризуються лише властивостями металів.

Слабка ван-дер-Ваальсова взаємодія між шарами вуглецю у графіті і їх відносна незалежність дозволяють отримати ізольований шар графіту – графен. Графенова гратка є двовимірною «стільниковою» структурою з правильних гексагонів у вузлах якої кожний атом С, зв'язаний через sp^2 – гібридизацію орбіталей з трьома іншими атомами С. Середня відстань між найближчими вузлами у таких гексагонах складає $a_0 \approx 0,142$ нм [20-22].

Зупинимося детальніше на методі термохімічної обробки графіту. Як зазначалось вище, шарувата структура графіту характеризується сильними ковалентними зв'язками між атомами вуглецю в шарі графіту і слабкими ван-дер-Ваальсовими зв'язками між шарами графіту. Завдяки цьому слабкому зв'язку між шарами графіту можливо інтеркалювання його різними речовинами (кислотами, лужними металами, хлоридами [1, 23-25]) і утворення інтеркальованих сполук певної стадії, в яких між шарами графіту періодично розташовуються моношари інтеркалянту і стадія сполуки визначається кількістю шарів графіту між шарами інтеркалянта (див.рис. 1.3). Більшість видів ІСГ при швидкому нагріванні (термоудар) до високих температур утворюють так званий терморозширеній графіт. Найбільш технологічним для цих цілей є бісульфат графіту [23, 25], склад якого може бути описаний формулою $C_x (HSO_4)^- \cdot nH_2SO_4$, де $x = 24, 48, 96$ і т.д.

Ступінь розширення ТРГ головним чином залежить від впорядкованості кристалічної структури вихідної матриці, властивостей інтеркалянта, стадії ІСГ, кінцевої температури і швидкості термолізу і визначається як відношення довжини черв'яка до товщини графітової пластинки вихідного графіту. Структура таких «черв'яків» може бути описана трьома розмірними параметрами: опис самого черв'яка (довжина, aspect ratio: довжина/діаметр), пласкі “повітряні шари”, з яких утворюються червоподібні частинки ТРГ і елементарні графітові листи (рис.1.3). Із терморозширеного графіту шляхом

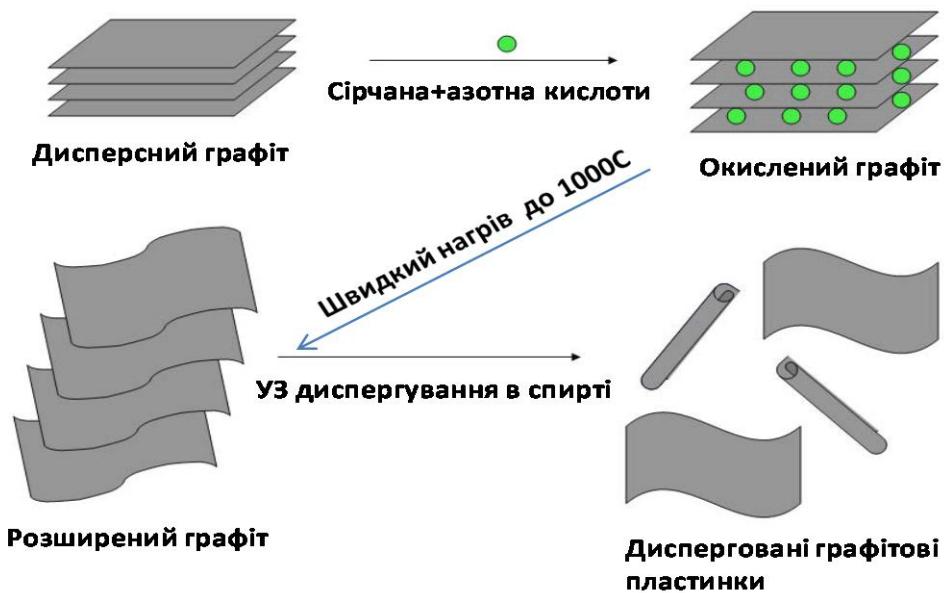


Рис. 1.3. Процес утворення графітових нанопластинок [26]

ультразвукового диспергування можна отримувати графітові нанопластики із латеральним розміром від 1 до 30 мкм і товщиною від 1 до 100 нм в залежності від дисперсності вихідного графіту, типу його термохімічної обробки і тривалості ультразвукового диспергування [13-16, 27]. Дослідження ІК спектрів ТРГ та диспергованого ультразвуком ТРГ вказують на присутність на поверхні графітових частинок кисеньвмісних, в основному гідроксильних –ОН та карбоксильних –СООН груп [15].

Тенденцією останніх років є використання таких нанорозмірних вуглецевих матеріалів в якості наповнювачів при створенні різних типів полімерних композитних матеріалів (КМ). Композитами називають матеріали, які складаються з двох або більше однорідних фаз (компонент), які відрізняються за своїми характеристиками і розмежовані поверхнями розділу [28]. Фізичні та механічні властивості композитів залежать від їх структури та морфології, і особливо від розмірності наповнювача, ступеню його дисперсності та розподілу в полімері. Найбільш чітко це проявляється і у величині порогу перколяції в електропровідності (різке зростання електропровідності при утворенні неперервного електропровідного кластеру із частинок наповнювача), який сильно залежить як від розміру частинок

наповнювача, так і від співвідношення геометричних розмірів частинок, яке визначається як відношення більшого розміру частинки до меншого (аспектне відношення («aspect ratio») або коефіцієнт форми AR [29]. Так, наприклад, для циліндричних частинок діаметром d і довжиною l $AR_{cyl} = l/d$, а для дископодібних пластинок діаметром D і товщиною h $AR_{disk} = D/h$.

Розробляється цілий ряд композитних матеріалів з такими нановуглецевими наповнювачами як, нановолокна, нанотрубки, нанонитки [29-31], вуглецеві аерогелі [32], вуглецеві нанострічкові системи [33], цибулеподібні вуглеці (OLC) [34]. Графени або графітові нанопластиинки і нанотрубки характеризуються високими значеннями питомої поверхні і аспектного відношення геометричних розмірів частинок AR і, завдяки цьому, більш легко формують неперервні кластери в полімерній матриці, що призводить до низьких порогів перколяції [35, 36]. Це дозволяє створювати КМ із високим рівнем електропровідності при невеликому вмісті наповнювача і тим самим, зберегти пружньо-пластичні характеристики полімерних матриць і їх здатність до формування. Багато полімерів, таких як епоксидна смола [37], поліметилметакрилат ПММА [38], полівінілацетат (ПВА) [39], полівінілхлорид (ПВХ) [40], поліпропілен (ПП) [41], поліетилен (ПЕ) [42], ПА12 [43] використовуються як матриці для виготовлення нановуглець-полімерних композитів.

За характером зв'язності структурних елементів композити діляться на матричні (один компонент - матриця, інші – включення), каркасні (компоненти – взаємопроникні жорсткі моноліти) та шаруваті композити. За формуєю структурних елементів нанокомпозити поділяються на волокнисті, зернисті та шаруваті. За об'ємним розміщенням - на регулярні та стохастичні. За хімічною природою полімерної матриці та наповнювача: неорганічно-неорганічні, органічно-неорганічні та органічно-органічні [44].

Структурні та фізичні властивості КМ залежать від методу їх виготовлення [45-48]. Основними методиками виготовлення полімерних нанокомпозитів є такі: змішування в розчині [49, 50], змішування в розплаві

[51-53], інтеркаляція і полімеризація *in situ* [54-57], темплатний синтез, метод розширення (адсорбції) та емульсійної полімеризації [58].

Вибір того чи іншого методу отримання КМ із нановуглецевими наповнювачами залежить від типу полімерної матриці (термопластичні або термореактивні), структурно-морфологічних особливостей і стану поверхні нановуглецевого наповнювача, але головним є досягнення найбільш високого рівня диспергування наповнювача в полімерній матриці, оскільки збільшення за рахунок цього міжфазної взаємодії повинно підвищувати характеристики розроблюваних полімерних НКМ. Оскільки високо неполярні графенові шари (основний структурний елемент ГНП або ВНТ) не придатні до легкого іонного обміну з довгими полімерними ланцюгами, інтеркаляція полярних смол в ці вуглецеві матеріали не є ефективною. В зв'язку з цим, часто буває бажано також провести хімічну функціоналізацію базисних площин графіту різними кисеньвмістними групами - епоксидними, гідроксильними, карбоксильними і хіонними через окислення графіту [50, 59]. Такий функціоналізований графіт є гідрофільним і легко поглинає воду або інші полярні рідини. Наявність функціональних груп на ВНТ або ГНП сприяє покращенню фізичної і механічної взаємодії між полімером і наповнювачем [60].

Таким чином, окислення і функціоналізація нанорозмірного наповнювача необхідні для поліпшення його диспергування в полімерній матриці, однак це відбувається за рахунок погіршення електропровідності. Як і у випадку більшості нанокомпозитних систем, в КМ із нановуглецевими наповнювачами повинен бути баланс між гарним змочуванням/сильною хімічною взаємодією, прийнятним рівнем диспергування наповнювачів в матриці та покращеними як механічними, так і транспортними властивостями цих КМ. Додаткова функціоналізація вуглецевих наповнювачів відбувається при отвердженні епоксидної смоли при додаванні амінних отверджувачів. Ця функціоналізація сприяє утворенню ковалентних зв'язків між частинками графіту та епоксидною матрицею.

Ще один шлях для покращення диспергування нанорозмірних

наповнювачів в полімерній матриці – це використання ультразвукового розмішування нанонаповнювачів в полімерній матриці, або у розчині мономерів [49, 54, 61, 62].

Нанокомпозити можна описати виходячи з властивостей наповнювача, який може бути у вигляді нанопластиночок, нановолокон, наночастинок і на рис. 1.4 наведено типовий вигляд та розміри таких наночастинок.

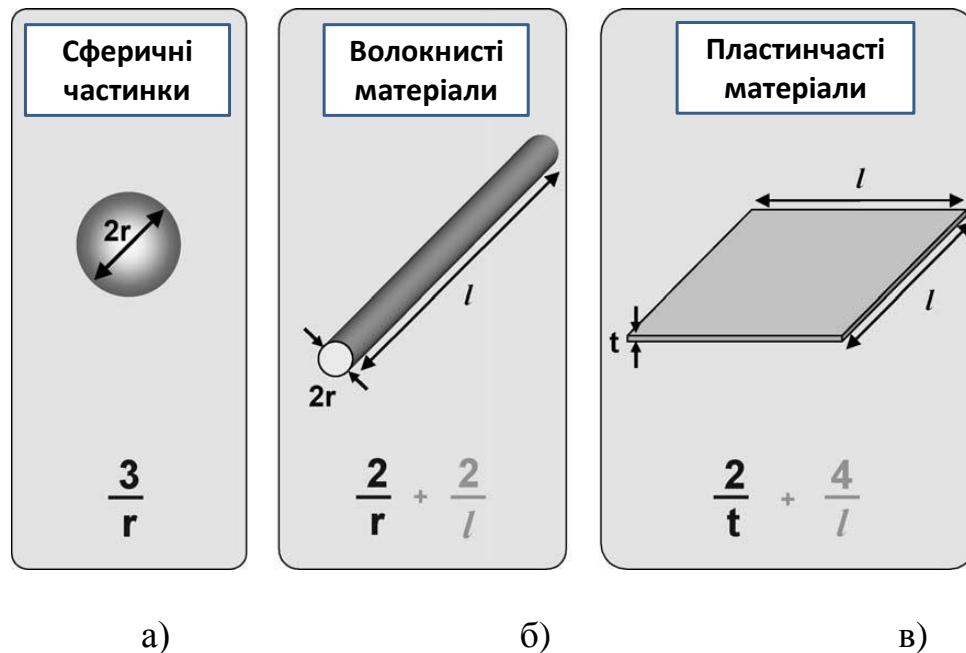


Рис. 1.4. Співвідношення площа поверхні/об'єм (S/V) для нанооб'єктів різної морфології, що використовуються для створення нанокомпозитів (r , l - нанорозміри) [26]

Всі композитні матеріали за їх будовою та структурою умовно можна поділити на декілька груп. На рис. 1.5 наведені основні типи структур, що утворюються в композитних матеріалах. Всі представлені на рис. 1.5 структури, окрім матричної, зустрічаються в реальних полімерних матеріалах. Матричні ж є моделями для теоретичних розрахунків. Прикладами матричної структури є кубічна і гексагональна площинні решітки, та тривимірні проста кубічна, гранецентрована кубічна та об'ємоцентрована кубічна решітки. При механічному диспергуванні наповнювачів в полімері відбувається статистичний розподіл частинок (рис. 1.5 б), при якому середня відстань між частинками значно менша, ніж у випадку кубічної решітки.

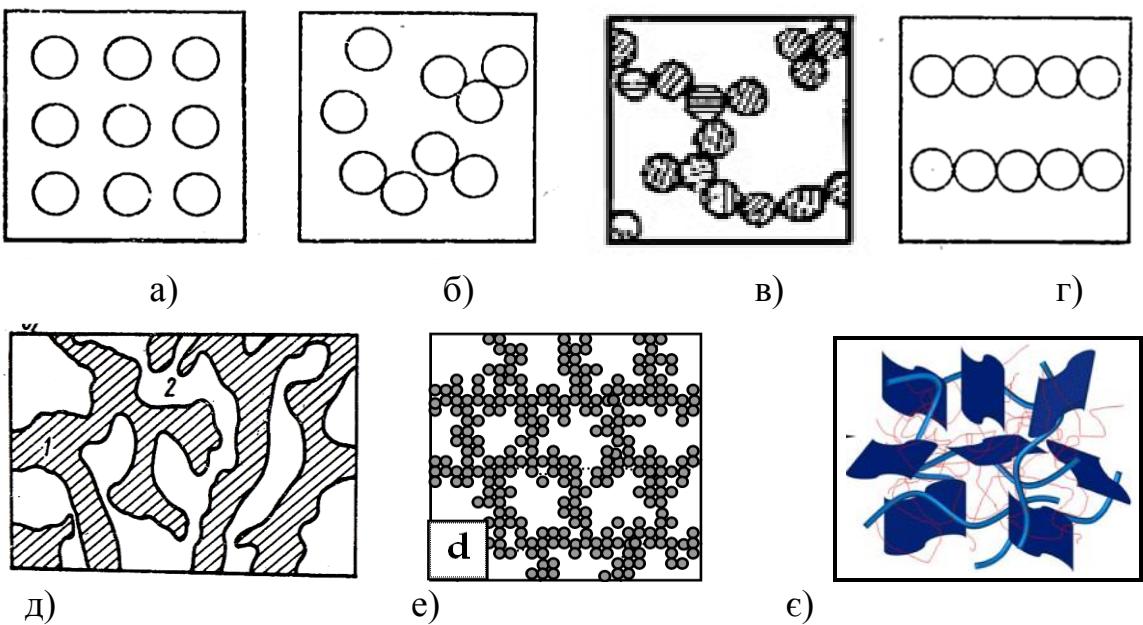


Рис. 1.5. Типи структур, утворених частинками наповнювача в полімері:
 а) матрична; б) статистична; в) ланцюжкова; г) орієнтована [64]; д) – структура з взаємопроникними компонентами [28]; е) сегрегована структура - розподіл наповнювача між гранулами полімеру [65]; е) структура графен-ВНТ-полімер [66]

Характерною особливістю матричної і статистичної структур є неперервність зв'язуючого компонента в будь-якому напрямку та розривне розміщення включень із наповнювача. При певних умовах і збільшенні концентрації наповнювача утворюються ланцюжкові структури із наповнювача (рис. 5 в) і структури з орієнтовним розподілом наповнювача в полімерній матриці (рис. 5 г). Відмінною рисою структури із взаємопроникними компонентами (див. рис. 5 д) є неперервна протяжність речовини будь-якого компоненту (1, 2) в усіх напрямках і інваріантність системи при заміні місцями компонентів композиту. При виготовленні композитів із дисперсних компонентів у вихідному стані, коли розмір частинок полімеру є значно більшим, ніж електропровідного наповнювача, найчастіше утворюються сегреговані структури (рис. 5 е), коли дрібні частинки наповнювача покривають частинки полімеру і при певній концентрації утворюють неперервний кластер, а полімер виступає як ізольовані включення. Форма і розмір частинок дисперсної фази в

об'ємі дисперсійного середовища (полімерна матриця), їх координати і кут орієнтації в просторі (особливо це важливо для анізометричних частинок) визначають топологію композиту, яка сильно впливає на характеристики композиту, такі як електропровідність, теплопровідність, міцність і т.д. [67].

Для класифікації структур композитів із шаруватими наповнювачами (графітові нанопластинки [68], шаруваті силікати [69, 70]) пропонуються декілька категорій, в залежності від ступеню диспергування наповнювача: незмішувані (мікрокомпозити або звичайні композити), інтеркальовані нанокомпозити та розшаровані (ексфолійовані) нанокомпозити. Схематично ці типи структур представлено на рис. 1.6. У випадку звичайного композиту маємо великі скучення (стоси) шарів наповнювача розподілених в матриці, отже матеріал є звичайною сумішшю з мікронними розмірами частинок наповнювача. Морфологія розшарування (ексфоліювання) відповідає ситуації, коли відбувається повне рівномірне диспергування окремих шарів (силікатних або графітових) в полімерній матриці (розшарування фазою полімеру фази

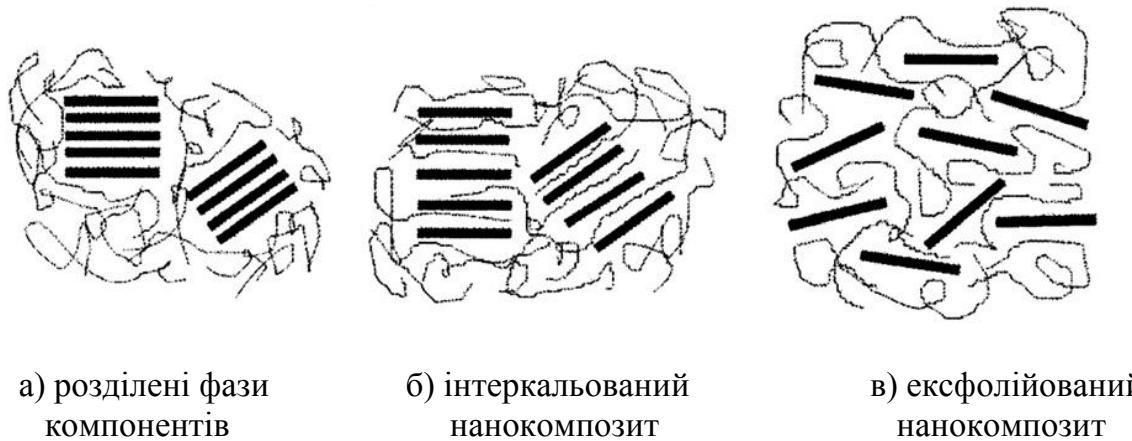


Рис. 1.6. Схематичне зображення трьох морфологічних станів, що було запропоновано для силікатних наповнювачів [69], і так само може бути використано для композитів графен-полімер [68]

наповнювача). Такі композити можна розподілити також на впорядковані та невпорядковані. В інтеркальованих нанокомпозитах полімерні молекули проникають крізь шари наповнювачів, зберігаючи їх вихідне впорядкування. Більшість результатів досліджень в літературі вказує на те, що нанокомпозити

з морфологією розшарування мають покращені механічні властивості, а саме значно більш високі модулі пружності, ніж інтеркальовані нанокомпозити [70].

Таким чином, різноманіття форм нановуглецевих матеріалів призводить до різноманіття властивостей композитних матеріалів, що виготовляються за різними методиками при використанні цих вуглецевих наноматеріалів як наповнювачів. Зв'язок між структурою розроблюваних композитних матеріалів та їх властивостями (електричними, тепловими, механічними) найчастіше має емпіричний характер, без визначення механізмів зміни характеристик КМ при зміні типу наповнювача (зокрема його структурно-морфологічних особливостей), що не дає можливості прогнозувати характеристики композитів в широкому інтервалі концентрацій наповнювача. З іншого боку, нанорозмірні вуглецеві наповнювачі, завдяки великому значенню питомої поверхні та її активності, є перспективними з точки зору використання їх як носіїв нанорозмірних металічних частинок, тобто створення наноструктурних матеріалів вуглець-метал і з додатковими властивостями саме завдяки нанорозмірному металу, що значно розширює області їх використання, зокрема показана їх висока ефективність при використанні як катализаторів хімічних реакцій. В зв'язку з цим, метою досліджень було отримання графітових частинок різної структури та морфології (на прикладі терморозширеного графіту), визначення механізмів формування неперервного кластеру із частинок нановуглецю як наповнювачів полімерних матриць, і встановлення, які із структурно-морфологічних параметрів нановуглецевих частинок є визначальними при формуванні неперервного кластеру із наповнювача.

1.2. Отримання та структурні характеристики нанорозмірних вуглецевих матеріалів

1.2.1. Отримання терморозширеного графіту.

В даному параграфі представлено результати систематичних досліджень основних закономірностей процесу терморозширення інтеркальованого

графіту і розроблено адекватну фізичну модель, що описує цей процес.

Як вихідний для одержання інтеркальованих сполук графіту використовувався дисперсний графіт (дисперсність 50-100 мкм) марки ГАК-2 Завальєвського родовища. Було отримано цілий ряд інтеркальованих сполук із різними типами інтеркалянтів – хлориди $SbCl_5$, ICl і сірчана кислота H_2SO_4 – за методиками, представленими в роботах [23, 24] і проведено їх терморозширення з метою дослідження впливу типу і концентрації інтеркалянту, дисперсності вихідного графіту, умов терморозширення на характеристики терморозширеного графіту. Дослідження структурно-морфологічних характеристик і фазового складу як вихідного дисперсного графіту, так і інтеркальованих сполук графіту і терморозширеного графіту проводилося із використанням оптичного мікроскопу МИКМЕД-1 з приставкою ETREK PCM-510, растрового електронного мікроскопу JSM-6490LV фірми “JEOL” (Японія) із системою рентгенівського мікроаналізу “Oxford Analytical Instruments”, зондою НаноЛабораторії ІНТЕГРА та рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М ($Co K_{\alpha_{1,2}}$ - випромінювання, $\lambda=1,7902 \cdot 10^{-10}$ м).

На рис.1.7 приведені електронно-мікроскопічні зображення дисперсного графіту (50-100 мкм). Як видно з рисунка, графітові частинки складаються з пакетів площин, що зміщені в горизонтальному напрямку один відносно одного, завдяки чому частинки мають ступінчастий вигляд. Товщина частинок складає (5-30) мкм, а товщина сходинки (3-5) мкм.

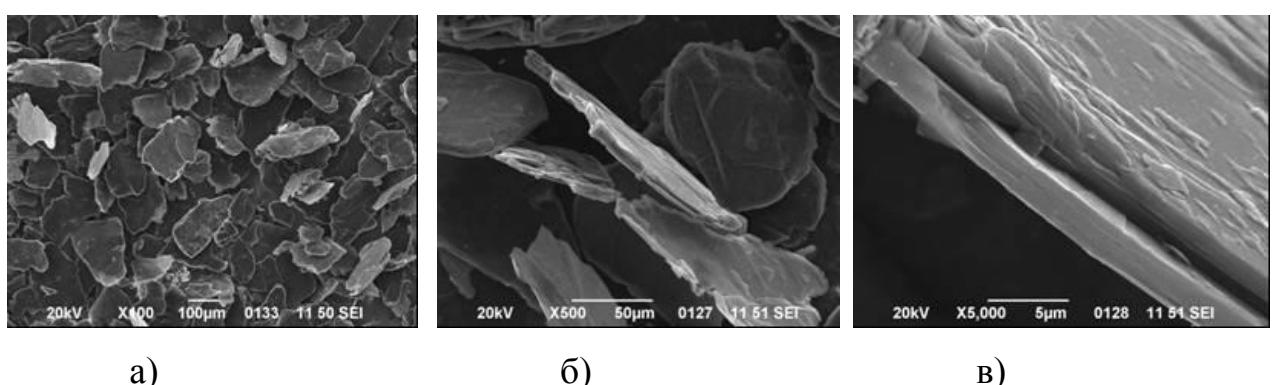


Рис. 1.7. Електронно-мікроскопічні зображення порошка дисперсного графіту при різних збільшеннях

Великі горизонтальні пластини графіту розбиті на зерна правильної геометричної форми розміром порядку 100 мкм, які, у свою чергу, складаються з дрібних блоків розмірами від 10 мкм до 30 мкм. Поверхні блоків у деяких місцях гладкі, у деяких місцях покриті лусочками розмірами ~ 5-6 мкм.

Із результатів рентгеноструктурних досліджень, наведених в таблиці 1.1 та на рис. 1.8, визначено відстань між шарами графіту d_{002} за формулою Вульфа-Брегга:

$$2d_{00l} \sin \theta = \ell \lambda, \quad (1.1)$$

Міжплощинна відстань вздовж вісі C складає 0,335 нм, як і для монокристалу графіту. Напівширина лінії 002 для природного графіту $B = \Delta 2\Theta$ складає 0,18°, що свідчить про відносно великі розміри кристалітів L_c (області когерентного

Таблиця 1.1.
Міжплощинні відстані d_{002} та напівширина лінії 002Гр в різних типах графітових наповнювачів

Тип графітового матеріалу	Положення лінії 002, 2Θ , град.	Напівширина, $\Delta 2\Theta$, град.	d_{002} , нм	L_c , нм
ГР.-50мкм	31,05	0,18	0,3347	88
ТРГ	30,91	0,26	0,3361	44
ТРГ2	30,94	0,27	0,3358	42
ТРГ2Д	30,98	0,29	0,3353	38
ГНП (20год. УЗ диспергатор)	31,02	0,26	0,3349	44
ГНП (8 год. УЗ ванна)	31,03	0,31	0,3348	35

розсіювання) в графіті, які можна визначити, використовуючи наступні співвідношення [71]:

$$\beta = \frac{0.89\lambda}{L_c \cdot \cos(\theta)}, \quad \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (1.2)$$

де B і b – напівширина лінії зразка, що досліжується і еталонного, L_c - область когерентного розсіювання, а розподіл інтенсивності лінії 002 графіту апроксимується розподілом Гауса - $\exp(-\alpha x^2)$.

Середній розмір кристалітів L_c , визначений для дисперсного графіту складає близько 88 нм.

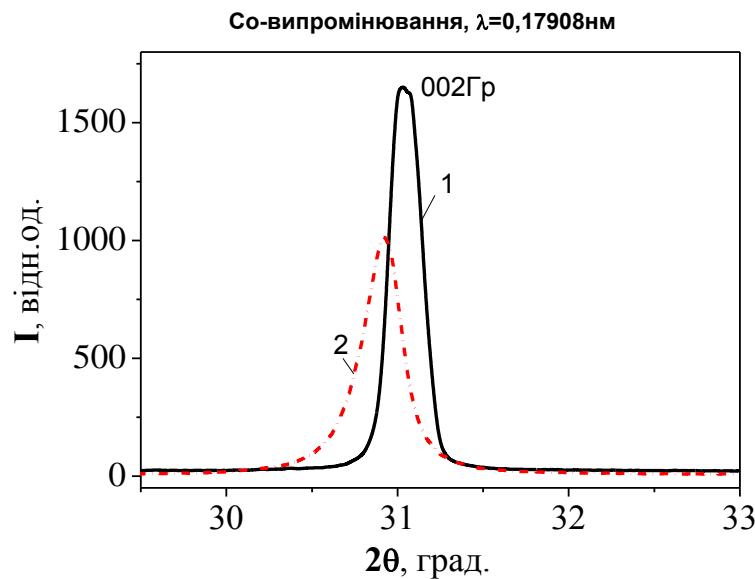


Рис. 1.8. Фрагмент дифрактограми (лінія 002) для вихідного дисперсного графіту Гр. (1) та ТРГ (2), отриманого в печі висхідного потоку

В результаті інтеркалювання порошків графіту ГАК одержували інтеркальовані сполуки графіту (ІСГ) з $SbCl_5$, ICl різних стадій і окислений графіт, який містить сірчанокислий комплекс $C_{24n}HSO_4 \cdot nH_2O$. Інтеркальовані сполуки графіту були піддані термоудару для отримання терморозширеного графіту. Дослідження процесів терморозширення ІСГ показали, що терморозширення має яскраво виражений нелінійний пороговий характер і коефіцієнт терморозширення є найбільшим для ІСГ із сірчаною кислотою.

На основі розробленої термодинамічної теорії процесу інтеркалювання [72], а також аналізу експериментальних даних з процесу терморозширення, запропоновано фізичну модель терморозширення, що дозволяє оцінювати температуру початку терморозширення T^* в залежності від типу інтеркалянту, яка є критичною температурою (різна для різних інтеркалянтів і стадій ІСГ),

вище якої ІСГ не може існувати [72]:

$$T^*(C_2) = \frac{\Delta H_{12}(C_2) - \Delta H_{12}(C_2=1)}{\Delta S_2^0(C_2) - \Delta S_2^0(C_2=1)}, \quad (1.3)$$

де C_2 - концентрація інтеркалянту, $\Delta H_{12}(C_2)$, $\Delta H_{12}(C_2=1)$ - ентальпія випаровування інтеркалянту із ІСГ і інтеркалянту в вільному стані; $\Delta S_2^0(C_2)$ і $\Delta S_2^0(C_2=1)$ - зміна ентропії в стандартному стані, тобто при $P_0=1$ атм. і T_0 - температура, що відповідає $P_0=1$ атм.

Сформульовано основні закономірності процесу терморозширення:

- 1) Процес терморозширення може спостерігатись для систем ІСГ, для яких існує температура T^* , вище якої інтеркалянт в шарах ІСГ термодинамічно нестійкий відносно чистого рідкого інтеркалянту.
- 2) При температурах $T < T^*$ терморозширення не відбувається незалежно від швидкості нагрівання зразка dT/dt . Процес терморозширення відбувається в області температур від T^* до T_{cr} , де існує перехід із стану інтеркалянт в шарах ІСГ в стан чистого інтеркалянту.
- 3) Випаровування інтеркалянту в ІСГ в області температур $T \leq T^*$ послаблює ефект терморозширення при будь-якій швидкості нагріву dT/dt зразка.
- 4) Максимальний ефект терморозширення досягається при високих температурах термоудару T_p , тобто при великих швидкостях нагріву зразка.

Порошки терморозширеного графіту отримувались із використанням створеної нами дослідно-промислової установки [73], що має ряд конструктивних особливостей в порівнянні з тими аналогами, що є в світовій практиці. Удосконалена конструкція розташування газових пальників, строгий контроль за складом газової горючої суміші і температурою терморозширення дозволяють отримувати в такій печі терморозширений графіт високої якості (високий ступінь терморозширення, низька концентрація сірки). Перевага запропонованої циклонної печі в порівнянні з відомими печами з киплячим шаром полягає в тому, що маса графіту, яка обробляється, знаходиться у

високотемпературній зоні значно довше (8-10) секунд в порівнянні з (1,2-2) секундами. Це стало можливим завдяки гвинтоподібній траєкторії руху маси графіту в полум'ї (у відомих печах маса графіту рухається знизу вгору прямоточно). В таблиці 1.2 наведено загальні характеристики отриманих порошків ТРГ. На рис. 1.9а представлено електронно-мікроскопічне зображення окремо взятої частинки терморозширеного графіту і, як видно із рисунка, частинки ТРГ мають типовий вигляд вигнутих циліндрів з гофрованою бічною поверхнею і закругленими основами.

Таблиця 1.2

Характеристики порошків ТРГ

	ТРГ
Вміст вуглецю, ваг%	99,0-99,5
Вміст сірки, ваг%	0,2-0,3
Насипна густина d_{TPG} , г/см ³	(3-5)·10 ⁻³
Густина пресованих зразків d_{KM} , г/см ³	0,3-2,0

На бічній поверхні частинок ТРГ спостерігається значна ребристість; для деяких частинок ТРГ розмір ребер є порівняним з середнім діаметром циліндра, є глибокі повздовжні заглиблення, довжина яких є зрівняною з довжиною частинок ТРГ. Дані електронно-мікроскопічного дослідження фрагменту поверхні частинки ТРГ (рис. 1.9а, б) були використані для визначення середньої довжини $\langle l \rangle$ стінки комірки (в площині знімку), середнього ефективного поперечного розміру $\langle d_{eff} \rangle$ перерізу комірок та характерної товщини $\langle h \rangle$ стінок комірок:

$$\langle l \rangle = 6,4 \pm 1,8 \text{ мкм}; \langle d_{eff} \rangle = 7,2 \pm 2,1 \text{ мкм}; \langle h \rangle = 40-100 \text{ нм}$$

Невелика насипна густина ТРГ d_{TPG} (3-5 мг/см³) вказує на значну внутрішню поруватість частинок ТРГ; інакше кажучи, лише незначна частка об'єму частинки ТРГ заповнена графітом.

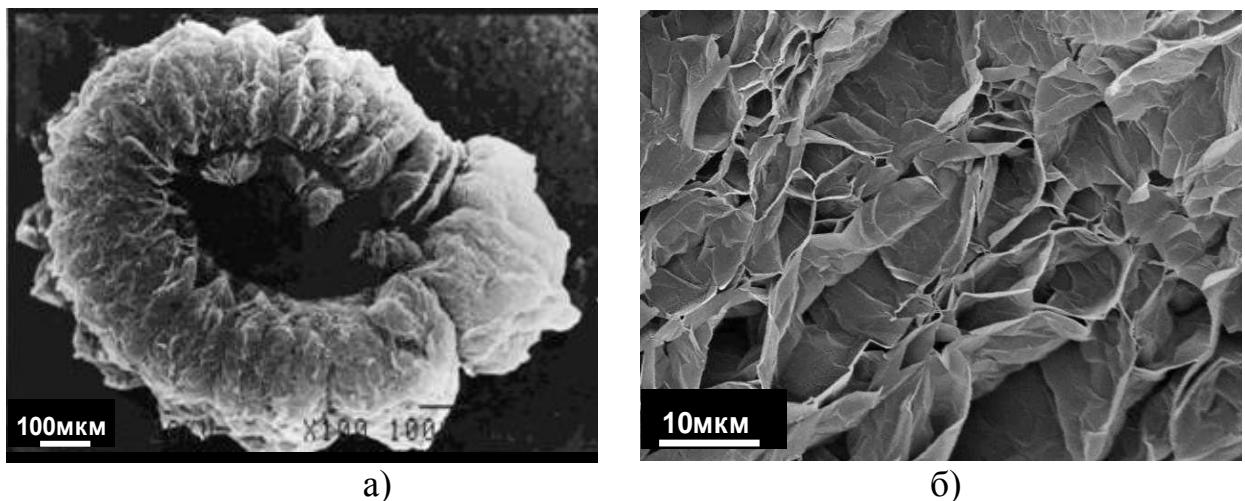


Рис. 1.9. Електронно-мікроскопічні зображення частинки (а) і фрагменту частинки (б) терморозширеного графіту, отриманого в печі висхідного потоку з інтеркальованої сполуки графіту з H_2SO_4

Низькі значення насипної густини порошків ТРГ призводять до низьких значень параметру пакування ТРГ $F = d_{\text{TPG}}/d_M = (1,3-2,2) \cdot 10^{-3}$ (тобто відносний об'єм, який займає тверда фаза графіту при вільній засипці), де $d_M = 2,23 \text{ г}/\text{см}^3$ густина монокристала графіту. Визначена для ТРГ пікнометрична густина $d_p \sim 1 \text{ г}/\text{см}^3$ виявилася набагато більшою за насипну густину ТРГ d_{TPG} , що є незаперечним свідченням того, що пори переважно є відкритими, тобто доступними для проникнення рідини (або газу, що є важливим при визначені питомої поверхні S_p) з оточуючого середовища.

Визначене для частинок ТРГ велике значення питомої поверхні $S_p = 30-45 \text{ м}^2/\text{г}$ є наслідком того, що лінійні розміри пор набагато менші, ніж лінійні розміри частинки ТРГ, а стінки пор є тонкими в порівнянні з лінійним розміром пор. Із використанням співвідношення $S_p = 1/(d_M \cdot h)$ [74] було визначено середню товщину пластинок графіту h , як елементів ТРГ, яка складає 10-15 нм і ці дані є близькими до значень аналогічних величин $\langle h \rangle$, визначених за результатами електронно-мікроскопічних досліджень.

Рентгенографічні дослідження терморозширеного графіту показали, що інтеркалювання графіту і його терморозширення призводить до подрібнення кристалітів (зменшується їх товщина – розмір L_c), про що свідчить збільшення

напівширини лінії 002Гр в ТРГ, а міжплощинна відстань в ТРГ практично така сама, як і у вихідному дисперсному графіті: так для вихідного дисперсного графіту складає 0,3347 нм, а для ТРГ – 0,3361 нм. Дані наведено на рис. 1.8 і в таблиці 1.1. Проведена оцінка розміру кристалітів графіту (області когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання) вздовж вісі C (товщина кристалітів L_c) вказує на зменшення приблизно в два рази товщини кристалітів в ТРГ, яка в середньому складає 44 нм (табл.1.1).

Завдяки відносно великим розмірам, високій поруватості і низькому параметру упаковки ТРГ є перспективним наповнювачем полімерних матриць, і КМ з використанням ТРГ будуть характеризуватися відносно низькими порогами перколляції ϕ_c в електропровідності, оскільки $\phi_c \sim F$ [75].

1.2.2. Отримання нанорозмірних вуглецевих частинок.

З метою отримання нанорозмірних пластинок графіту було запропоновано проводити диспергування ТРГ різними методами.

Механічне диспергування. ТРГ розбивається на окремі фрагменти в рідинному (водному) середовищі за допомогою вібратора (швидкість обертання до ~ 800 обертів за хвилину) і насипна густина такого подрібненого порошка ТРГ_е збільшується на порядок і складає близько 30-50 мг/см³, відповідно збільшується і параметр пакування F до $2,2 \cdot 10^{-2}$. Поруватість самих фрагментів частинок ТРГ зменшується несуттєво, оскільки зберігається комірчаста структура ТРГ. В процесі механічного диспергування частинки ТРГ розбиваються на фрагменти, що призводить до погіршення процесів компактування ТРГ і можна отримувати об'ємні компактовані зразки графіту тільки при високих тисках пресування (до 100 МПа) із густиною не менше, ніж 1,5 г/см³. Досить тривале механічне диспергування ТРГ призводить до сильної руйнації частинок ТРГ, збільшення насипної густини порошка до ~ 100 мг/см³ і з такого порошка неможливо виготовити об'ємні зразки графіту шляхом пресування без використання зв'язуючого, так само, як і у випадку звичайного дисперсного природного графіту.

Термохімічне диспергування. Ідея цього методу полягає в проведенні повторного окислення терморозширеного графіту (сірчаною або азотною кислотою) з наступним терморозширенням при температурах 1000-1200 К. Як показали рентгенографічні та електронно-мікроскопічні дослідження, в отриманому продукті – назовемо його умовно ТРГ2, в процесі повторної термохімічної обробки відбувається додаткове подрібнення і розшарування графітових частинок. Як видно із рис.1.10, на якому представлено електронно-

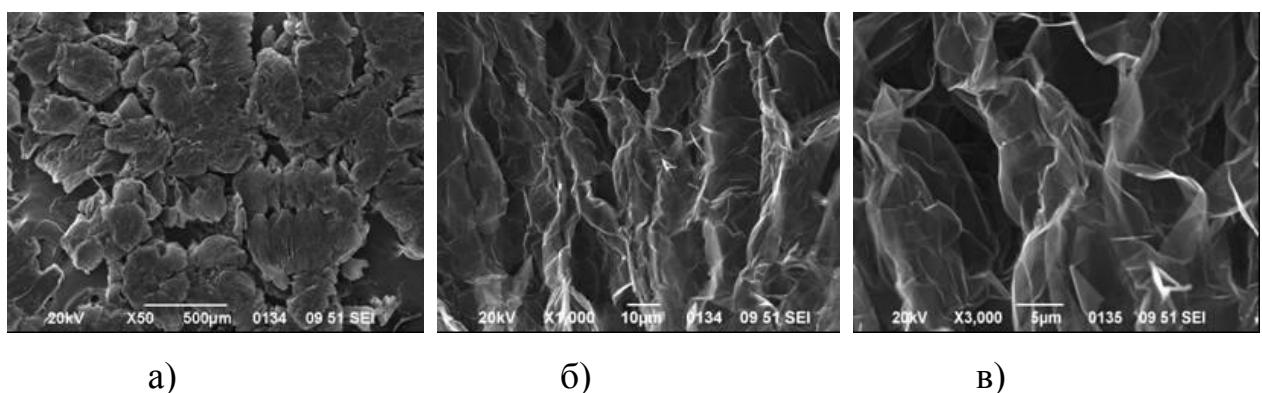


Рис. 1.10. Електронно-мікроскопічні зображення частинки ТРГ2, отриманої шляхом окислення ТРГ сірчаною кислотою і повторного розширення при 1100К при різних збільшеннях

мікроскопічні зображення фрагменту ТРГ2, частинки за розмірами дрібніші і являють собою фрагменти черв'яків, довжина яких значно менша (~ у 2-5 разів) за довжину червоподібних частинок ТРГ. Крім того, поверхня граней графітових макроплощин стає «хвилеподібною», «бугрристою» внаслідок інтенсивного виходу окислювача при термоударі. Розмір макропор в ТРГ2 складав (4-8) мкм, що менше в порівнянні з вихідним ТРГ (5-10 мкм). Товщина стінок комірок менша, ніж у вихідному ТРГ і складає приблизно 20-40 нм, звичайно є і більш товсті пластинки графіту, із яких складається ТРГ2, що підтверджується також і даними рентгеноструктурного аналізу, згідно яких середній розмір кристалітів складає 42 нм (див. рис. 1.11 і табл.1.1).

За допомогою системи рентгенівського мікроаналізу було визначено елементний склад порошку ТРГ2, отриманого шляхом окислення ТРГ сірчаною кислотою і повторного розширення при 1000 К. Результати, наведені на

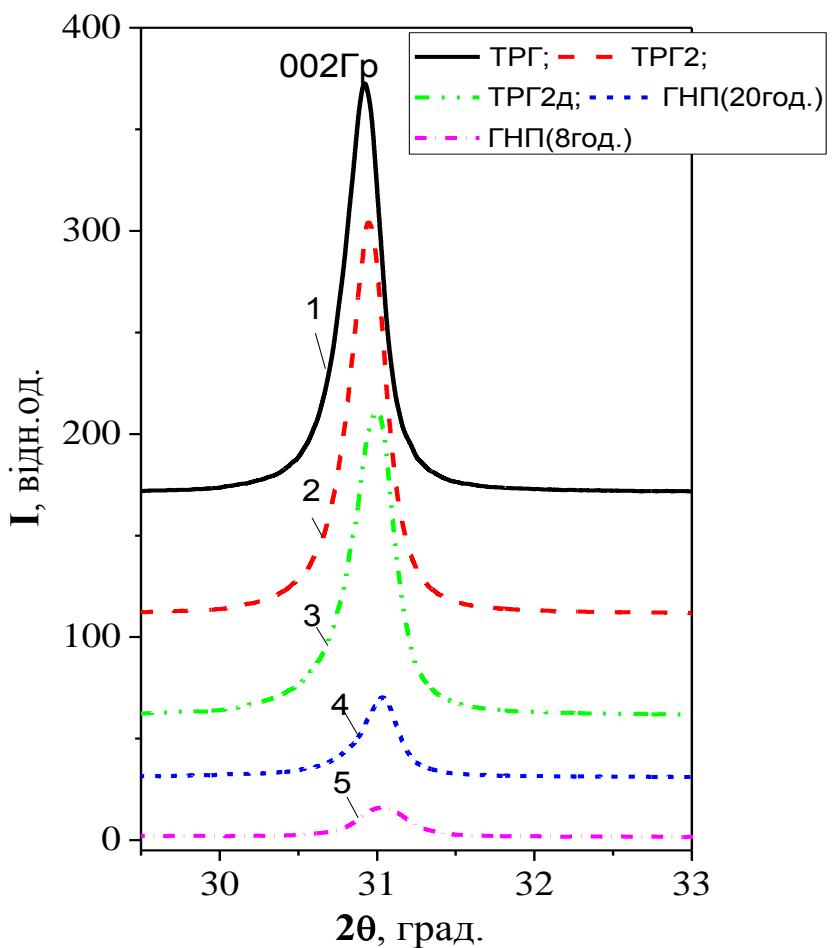


Рис. 1.11. Фрагмент дифрактограми (лінія 002) для порошків ТРГ різного ступеню дисперсності: 1- ТРГ, 2 – ТРГ2; 3 – ТРГ2д (3год. в УЗ диспергаторі); 4 – ГНП (20год в УЗ диспергаторі); 5 – ГНП (8год. в УЗ ванні)

рис. 1.12 та в табл. 1.3, показали, що ТРГ2 як і ТРГ, є практично чистим вуглецем з невеликими домішками сірки та кисню. Кисень адсорбується на поверхні пор, а наявність сірки обумовлена умовами виготовлення ТРГ2, оскільки просочення сірчаною кислотою відбувається двічі, то її вміст в результатуючому продукті дещо більший за вміст в ТРГ. Можна припустити, що багаторазова термохімічна обробка графіту призводить до зменшення як товщини графітових нанопластинок (декілька нм), так і латерального розміру (0,1–4 мкм).

Метод ультразвукового диспергування. Диспергування ТРГ ультразвуком в рідинному середовищі виявилося найбільш ефективним методом для отримання графітових нанопластинок (ГНП). Відомо, що в результаті

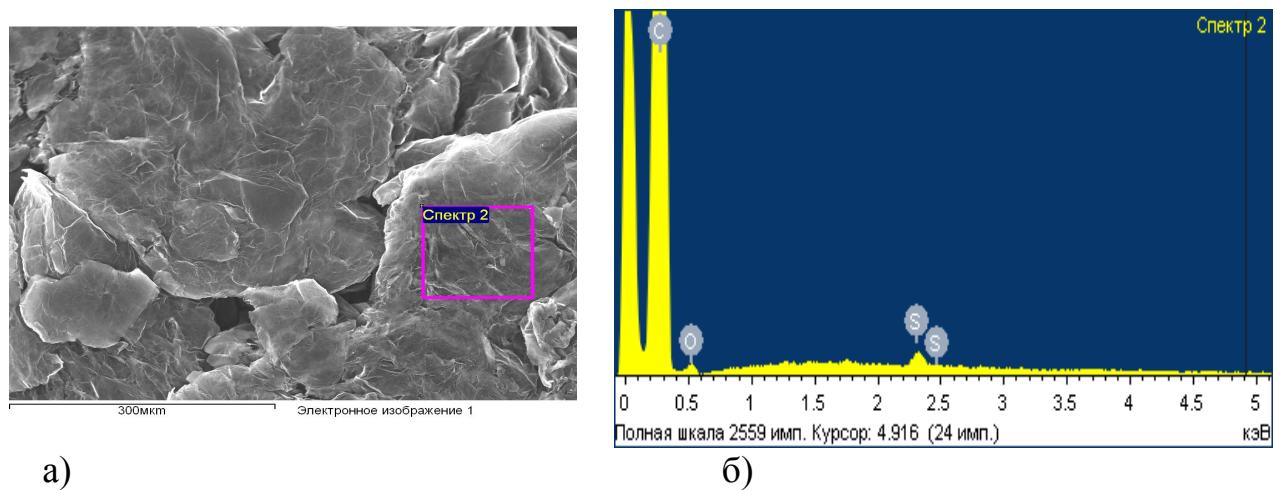


Рис. 1.12. Результати дослідження елементного складу порошка ТРГ2, отриманого шляхом окислення ТРГ сірчаною кислотою і повторного розширення при 1100 К

Таблиця 1.3.

Елементний склад порошку ТРГ2

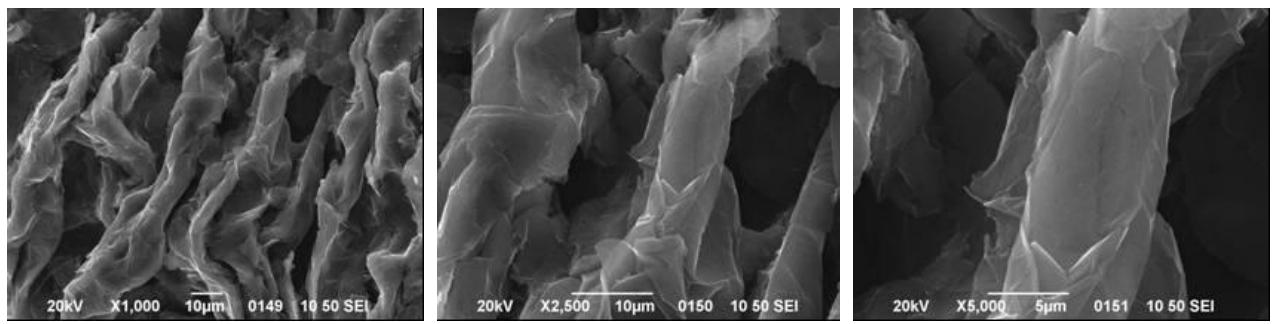
Елемент	Ваговий %	Атомний %
C	97,13	97,96
O	2,52	1,91
S	0,36	0,13
Всього	100,00	

проходження ультразвукової хвилі через рідину виникає акустична кавітація, яка призводить до виникнення локальних гарячих плям з високою температурою і високими тисками, в яких швидкість зміни температури досить висока [76]. Ця акустична кавітація поблизу поверхні твердих частинок, що знаходяться в рідині, створює локальну ерозію за рахунок швидких міжчастинкових зіткнень, що призводить до фрагментації цих частинок [77]. Як уже відзначалося вище, частинки ТРГ – це утворення із нанопластинок графіту, з'єднаних між собою слабкими ван-дер-Вальсовими зв'язками, які легко руйнуються (деформуються) навіть при невеликих навантаженнях і можуть бути роз'єднані на окремі нанопластинки графіту, зокрема під дією ультразвуку. На початкових стадіях УЗ диспергування частинки ТРГ досить швидко подрібнюються на короткі фрагменти ТРГ, а потім вже ці фрагменти розділяються на окремі нанопластинки із середньою товщиною h .

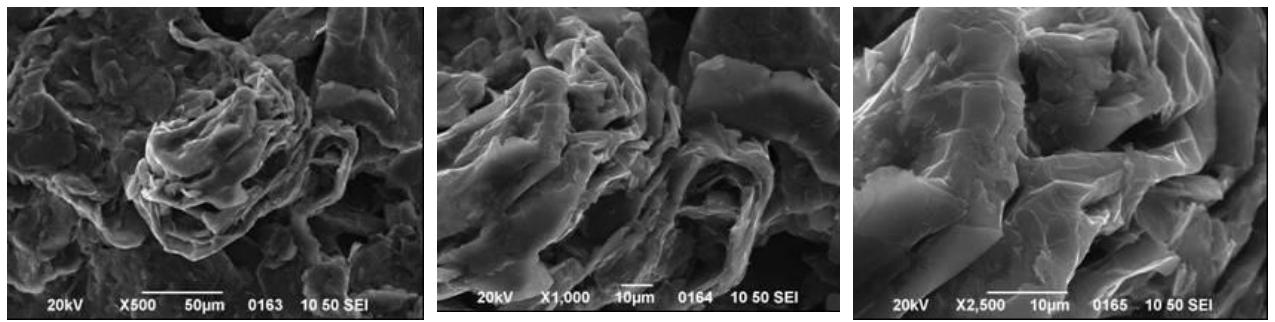
Довготривале УЗ диспергування може призводити до часткового руйнування вже нанопластинок графіту, а саме, зменшення їх латерального розміру.

З метою визначення впливу часу диспергування, потужності та частоти ультразвукового навантаження на структурно-морфологічні особливості диспергованих частинок ТРГ було проведено УЗ диспергування з використанням різних джерел УЗ: ультразвуковий диспергатор УЗДН-А (частота УЗ - 22 кГц, максимальна вихідна електрична потужність блоку живлення на еквіваленті навантаження не більше 130 Вт) та ультразвукова ванна “BAKU” BK-9050 (частота УЗ - 40 кГц, максимальна вихідна електрична потужність 30 та 50 Вт). Диспергування проводилося у рідинному середовищі, ТРГ засипався у скляну пробірку із ацетоном і піддавався дії ультразвукових хвиль протягом певних проміжків часу. На рис. 1.13 наведені результати електронно-мікроскопічних досліджень, які показали, що при 10-годинному УЗ диспергуванні в диспергаторі УЗДН-А відбувається подрібнення черв'яків ТРГ, але при цьому ще зберігається порувата комірчаста структура фрагментів частинок ТРГ (рис. 1.13а). Пори вже не утворюють стільникову структуру, а мають форму повздовжніх заглиблень у структурі ТРГ. Тобто за рахунок процесів інтенсивної дії УЗ частинки ТРГ не тільки подрібнюються, а ще й деформуються за рахунок чого зменшується їх відкрита поруватість. Збільшення часу УЗ диспергування до 15 годин призводить до подальшої руйнації комірчастої структури ТРГ, з'являються окремі мікропластинки графіту (рис. 1.13б). При 20-ти годинному УЗ диспергуванні ТРГ майже повністю руйнується структура ТРГ, диспергований порошок складається практично із індивідуальних (окремих) пластинок графіту діаметром від 0,5 до 60 мкм (рис. 1.13в). При великих збільшеннях видно, що порошок складається, здебільшого, з дрібних частинок розміром 1-3 мкм, але які агломерують в результаті дії статичного поля.

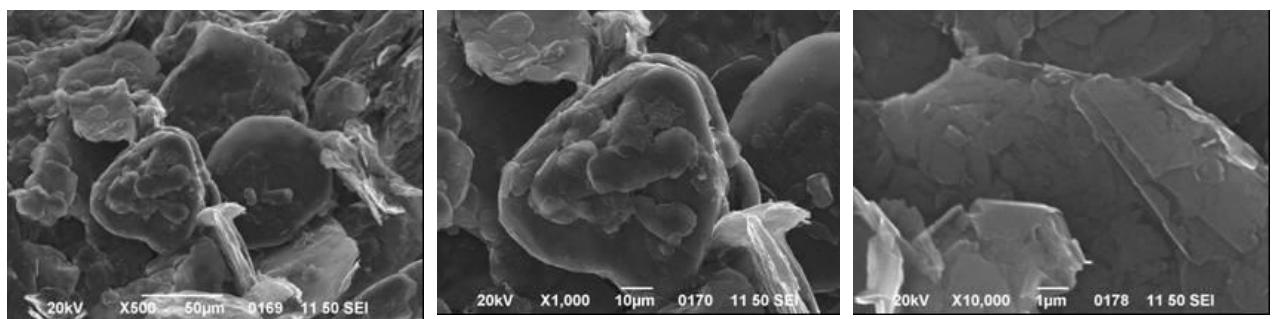
Самі по собі дисперговані 20 год. частинки ТРГ - це набір графітових пластинок, товщина яких змінюється від 40 до 130 нм, тобто ТРГ розбився на нанопластинки графіту – назвемо його наноТРГ або ГНП. В результаті



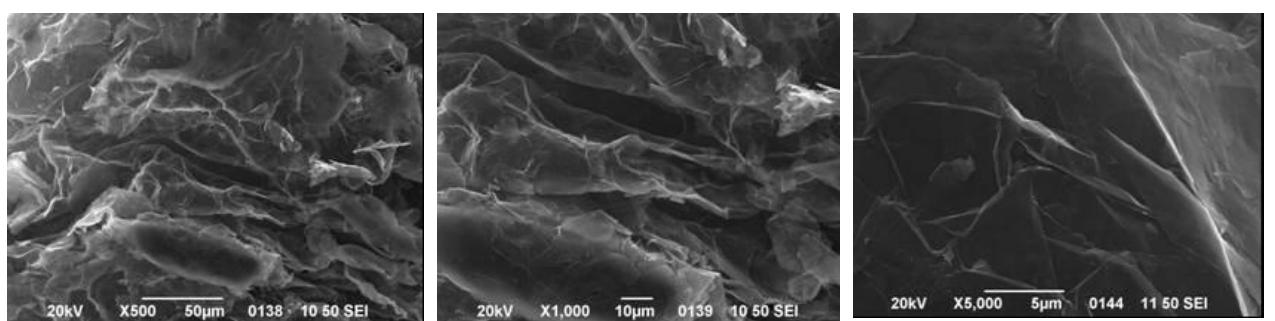
а) 10 годин УЗД



б) 15 годин УЗД



в) 20 годин УЗД



г) ТРГ2 3 години УЗД

Рис. 1.13. Електронно-мікроскопічні зображення фрагментів порошку ТРГ, диспергованого в ультразвуковому диспергаторі протягом 10, 15, 20 годин та ТРГ2, диспергованого 3 години

руйнування комірчастої структури ТРГ в ньому майже не залишається відкритих пор.

Рентгенівські дослідження показали незначний зсув лінії 002Гр для ГНП в порівнянні з вихідним ТРГ ($2\theta=31,02^0$), зменшення її відносної інтенсивності і практично такі самі значення середнього розміру кристалітів вздовж вісі C – 44 нм (рис. 1.10, табл. 1.1). Було виявлено, що для диспергування ТРГ2 до нанопластиинок необхідні значно менші часи УЗ диспергування, ніж для диспергування ТРГ. Як видно із рис. 1.13г, диспергований УЗ 3 год. ТРГ2д має значно менші розміри частинок (довжина фрагментів черв'яків 600 мкм), ніж вихідний ТРГ2, відбувається також подрібнення частинок ТРГ2, що видно із уширення лінії 002Гр на рентгенівській дифрактограмі (див. рис. 1.10, табл. 1.1) у порівнянні з ТРГ та ТРГ2, отже середній розмір кристалітів вздовж вісі C зменшується до 38 нм.

Було також встановлено, що при використанні УЗ більш високої частоти (40 кГц) значно підвищується ефективність диспергування ТРГ. Так, при диспергуванні ТРГ протягом 4 год. УЗ частотою 40 кГц отримували ГНП, розмір кристалітів L_c в яких складав 35 нм (див. табл. 1.1), а за даними електронно-мікроскопічних досліджень, наведених на рис. 1.14, найменші товщины ГНП складають від одиниць до 20 нм (рис. 1.14 д, е), а діаметр частинок варіюється в межах від 5 до 15 мкм, є звичайно, й більш крупні пластинки графіту, а також і агломерати частинок – до 50 мкм. Розмір найдрібніших частинок ГНП, визначений методом просвічутою електронної мікроскопії (рис. 1.15) варіювався в межах від 0,04 до 0,10 мкм і ці частинки агломерують до утворень розміром близько 1 мкм.

Таким чином, на основі порівняльного аналізу різних методів диспергування графіту показано, що метод ультразвукового диспергування ТРГ є найбільш ефективним для отримання супердисперсних графітових наповнювачів (аж до нанопластиинок графіту). На прикладі порошків ТРГ та ТРГ2 показано, що чим більш дисперсний вихідний графіт ТРГ для УЗ обробки, тим ефективніше відбувається його диспергування під дією УЗ.

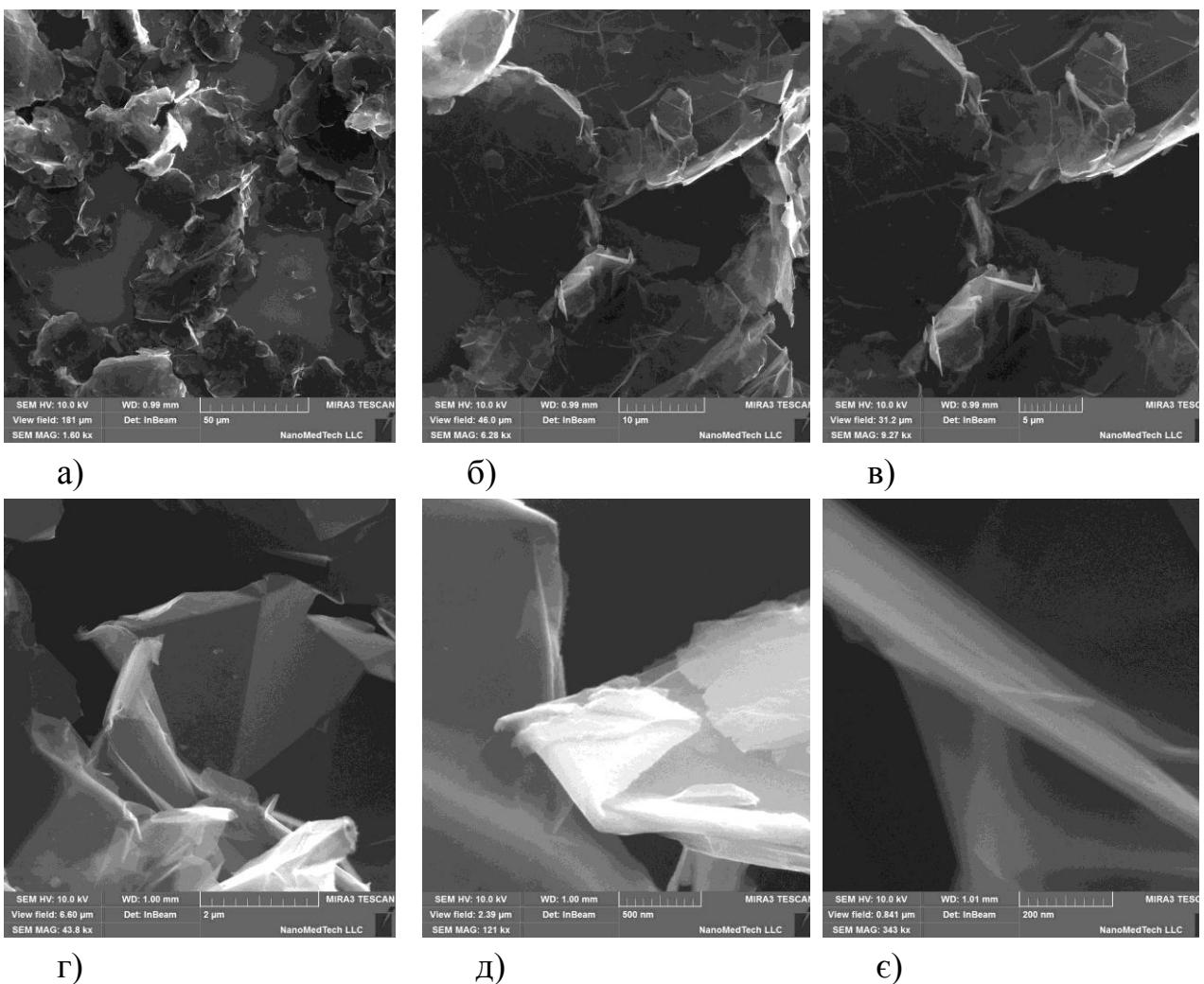


Рис. 1.14. Електронно-мікроскопічні зображення графітових нанопластиночок, отриманих при диспергуванні в ультразвуковій ванні ГНП, протягом 4 годин при різних збільшеннях

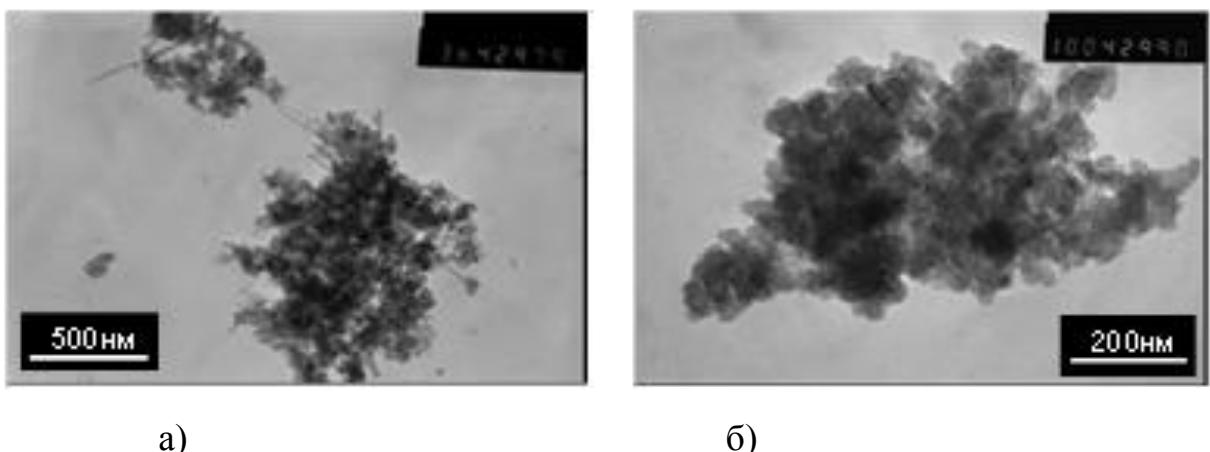


Рис. 1.15. ПЕМ зображення ТРГ частинок, диспергованих в ультразвуковій ванні

Вуглецеві нанотрубки

Багатостінні вуглецеві нанотрубки виготовлялися методом хімічного осадження з газової фази (CVD) в результаті каталітичного розкладу розчину бензол-фороцен в трубоподібній печі при різних температурах в аргоновому середовищі. Концентрація фороцену має великий вплив на діаметри отриманих нанотрубок та розміри кластерів заліза всередині нанотрубок.

Вищі концентрації фороцену (до 5 ваг.%) обумовлюють більшу кількість кластерів заліза в реакторі та збільшення діаметру утворюваних нанокластерів заліза. Як показали результати електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 1.16), діаметр утворюваних нанотрубок (30-50) нм, а довжина до 20 мкм. Як видно із зображень, ВНТ є дуже деформованими і сплутані між собою. Ультразвукове диспергування призведе до деякого розмотування клубків ВНТ і їх часткового руйнування на більш короткі фрагменти.

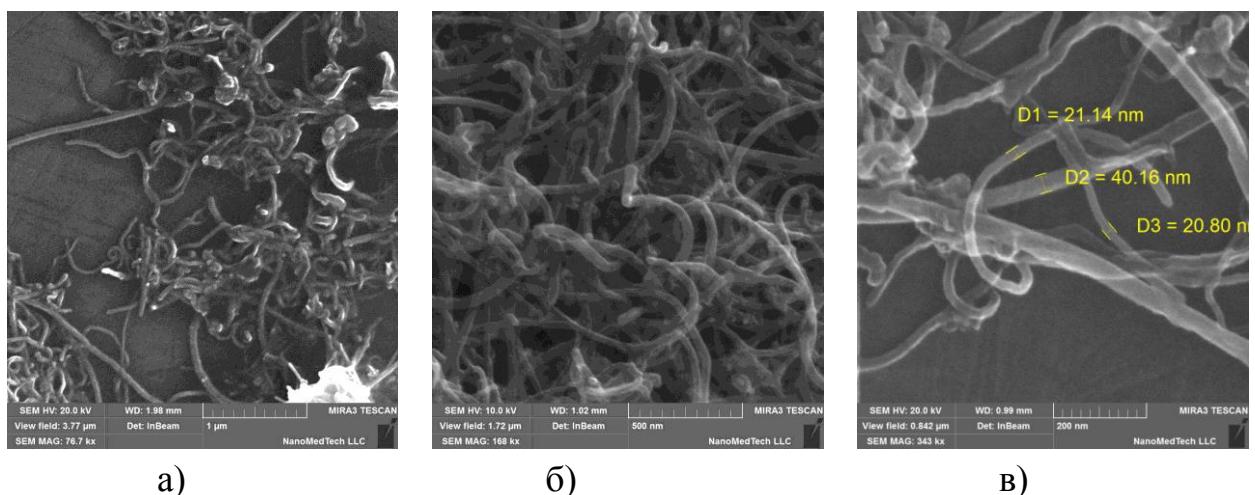


Рис. 1.16. СЕМ зображення зразків багатостінних вуглецевих нанотрубок

В таблиці 1.4 представлено структурно-морфологічні характеристики описаних вище вуглецевих матеріалів, які умовно можна розбити на три основні типи:

- 1) Пластиначасті або дископодібні частинки (діаметром D і товщиною h). До них відносяться дисперсний графіт та графітові нанопластиинки, що відрізняються між собою за величиною коефіцієнта форми $AR = D/h$;
- 2) Комірчасті частинки – розгалужена структура, що утворена стопками

Таблиця 1.4.

Структурно-морфологічні характеристики вуглецевих матеріалів

	Дисперсний графіт (Гр)	Терморозширений графіт (ТРГ)	Диспергований УЗ ТРГ (ГНП)	ТРГ модифікований металом ТРГ-Со(Ni)	Багатостінні нанотрубки (ВНТ)
Форма частинок	пластинки	черв'яки	пластинки	Товсті пластинки	деформовані циліндри
Розмір частинок діаметр, $D(d)$ товщина, h	50-300 мкм 5-30 мкм	50-100 мкм 3-5 мм (довжина)	0,1-10 мкм 40-130 нм	50 мкм 3-5 мм (довжина)	5-8 нм (внутр. d) 30-50 нм (зовн. d) 20 мкм (довж. l)
Поруватість, P	~ 0	$\sim 0,95$, пори 5-10 мкм товщ.стінки 40 нм	$\sim 0,1$	$\sim 0,5$	
Параметр упаковки, F	0,15-0,19	$(1-3) \cdot 10^{-3}$	$\sim 6,0 \cdot 10^{-2}$	$\sim 1,2 \cdot 10^{-2}$	$\sim 6,0 \cdot 10^{-2}$
Аспектне число AR	$\sim 10-50$	~ 50	$\sim 50-250$		400-700
Відстань між шарами графіту d_{002}	0,335 нм	0,336 нм	0,336 нм	0,336 нм	0,335-0,341 нм

графітових площин, які знаходяться під кутом одна до одної, з високою поруватістю. Таку структуру мають частинки ТРГ, ТРГ2, ТРГ2Д;

3) Циліндричні – циліндрична форма наночастинок (діаметром d і довжиною l), коефіцієнт форми $AR = l/d$. Такій структурі відповідають ВНТ.

1.3. Модифікація ТРГ наноструктурними металами

1.3.1. Методи отримання та структурно-морфологічні характеристики

Одним з напрямків створення нових композитних вуглецевих матеріалів з метою розширення спектру їх фізико-хімічних властивостей є використання унікальних властивостей поверхні вуглецевих частинок. Можливість ефективно закріплювати на їхній поверхні різні хімічні речовини призвела в останні роки до створення метал-вуглецевих композитних матеріалів, які володіють унікальними фізико-хімічними властивостями, що не притаманні традиційним функціональним матеріалам. Основною вимогою до таких композитних матеріалів є присутність металу в вуглецевій матриці у вигляді нанорозмірних рівномірно розподілених частинок. Дослідження, що проводяться для вирішення цієї проблеми, можна розділити на декілька напрямків в залежності від типу вуглецевого матеріалу, який використовується як основа для створення композитного матеріалу. Основні зусилля направлені на створення композитних матеріалів, в яких як матриця – основа використовуються нановуглецеві матеріали з високо розвинutoю поверхнею - активований вуглець, мезовуглець, фулерени і нанотрубки, тобто вуглецеві матеріали, які за своїми фізичними властивостями сильно відрізняються від традиційних графітових матеріалів. В результаті проведення робіт ряду наукових груп вдалося одержати структури графіт-метал (Fe, Ni, Pt, Cu), в яких метал знаходиться у вигляді окремих супердисперсних частинок, що дозволило їм значно підвищити ефективність використання цих металів у якості катализаторів різних хімічних реакцій [78, 79]. Терморозширений графіт

завдяки високорозвиненій активній поверхні також є гарним матеріалом для створення композитів графіт-метал.

Існує декілька способів нанесення (закріplення) металу на поверхні графіту. Умовно, різноманіття методів можна поділити на два класи — фізичні і хімічні методи нанесення металу на поверхню графітового носія. Деякі з цих методів є загальними, тобто придатними для використання з різними типами носіїв. Однак, для графітових систем розроблені також і специфічні методи, в основі яких лежить врахування шаруватої структури графіту і здатність графіту до інтеркалювання різними хімічними елементами.

Метал-графітові структури були отримані на основі ТРГ з використанням методів, детальний опис яких наведено в Додатку А (A.1, A.2, A.3).

- 1) хімічне осадження солей металів (ацетатів або нітратів) з водно-сольових розчинів з наступним термічним розкладом солі до металу [80, 81].
- 2) хімічне осадження хлоридів металів з водносольових розчинів і відновлення до металу гідроборатом натрію NaBH_4 [82].
- 3) відновлення металу інтеркальованими сполуками графіт-калій C_8K [83, 84].

Перший та другий методи дозволяють закріплювати нанорозмірні частинки металу на поверхні графіту, а при використанні третього можна отримувати частинки металу як на поверхні графітового носія, так і всередині.

Було отримано серії зразків ТРГ-Ме і в результаті досліджень структурно-фазового складу і морфологічних особливостей модифікованих металами частинок ТРГ встановлено, що найефективнішим методом отримання порошків ТРГ з нанорозмірним металом, закріпленим на його поверхні (при відносно високому вмісті металу, до 30ваг.%) є метод хімічного осадження солей металу на поверхні ТРГ із наступним термолізом солі і відновленням до чистого металу. В таблиці 1.5 коротко наведено структурно-фазовий склад і морфологічні характеристики матеріалів ТРГ-Ме(Co , Ni , Fe), отриманих за методами 1-3, а на рис. 1.17-1.18 - дифрактограми та електронно-мікроскопічні зображення порошків ТРГ-Ме.

Рентгенофазовий аналіз отриманих порошків показав, що за складом ці

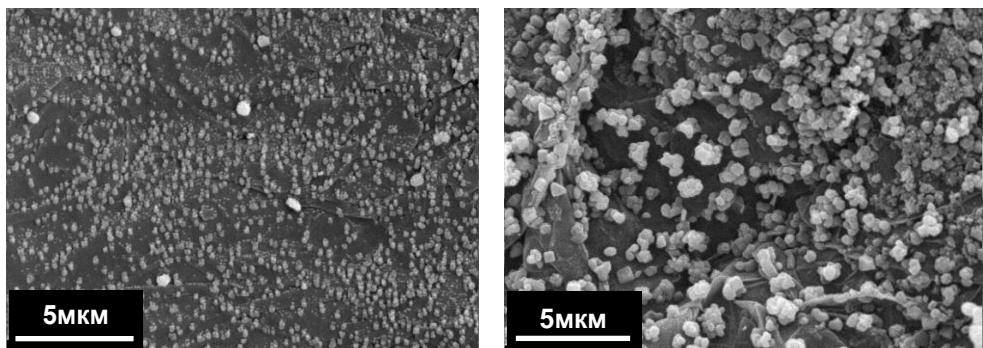
Таблиця 1.5

НКМ ТРГ-метал, отримані за методами 1-3

Вміст металу, ваг.%,	Тип солі і характер термолізу солі	HKL і напівширина інтенсивних ліній $\Delta 2\theta$, град (РФА)	Розмір частинок, нм	Характер розподілу нанесеного компонента
1	2	3	4	5
Co (25ваг.%)	Co(CH ₃ COO) ₂ , термоліз солі в струмі водню H ₂ при 350 ⁰ C протягом 5 год.	(100) Co (0.54); (200) Co (0.54); (220) Co (0.57)	60-70(мін.) 150(середн.)	Однорідний килим Окремі частинки
Co (8ваг.%)			80-90нм, окремі агломерати розміром до 300нм	
Co (8ваг.%)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, термоліз солі в струмі водню H ₂ при 350 ⁰ C протягом 5 год.	TRГ+Co(8ваг.%)	50-70нм	
Ni (25ваг.%)	Ni(CH ₃ COO) ₂ , термоліз солі в струмі водню H ₂ при 350 ⁰ C протягом 5 год.	TRГ+ (111) Ni(0.33); (200) Ni(0.40)	60нм(мін.) 100нм(сер.)	Однорідний килим
Ni (8ваг.%)		TRГ+ Ni(8ваг.%) (111) Ni (0.59); (200) Ni (0.45)	50нм(мін.) великі утворення розміром 500нм	Окремі частинки утворення прямо-кутні, трикутні, неправильної сферичної форми

1	2	3	4	5
Fe+Co (25ваг.%) (Fe:Co – 95:5)	Нітрати Fe і Co, термоліз солей в струмі водню H ₂ при 350 ⁰ C протягом 15год.	α -Fe	40-50нм, ділянки із частинок металу розміром до 150x150нм ²	Суцільне покриття
Co (25ваг.%)	Відновлення порошків ТРГ-CoCl ₂ ·6H ₂ O до ТРГ-метал тетрагідроборатом натрію при T=20 ⁰ C протягом 15 годин	Co	агломерати частинок розміром 3-5мкм	Агломерація частинок в утворення розміром 3-5мкм, які нерівномірно розподілені по поверхні графіту
(Co+CoO) (10ваг.%)	$C_8K + CoCl_2 \rightarrow IC\Gamma$, суміш стадій, $I_c = 1,38$ нм, $I_c = 1,10$ нм; Шар інтеркалянту складається із Co, K і, можливо KCl та CoCl ₂ , на поверхні ТРГ - CoO	Елементний склад (рентгенівський мікроаналіз, Оже-спектроскопія): C, Co, O, K, Cl	Великі утворення до 700нм (KCl); 70-100нм (CoO),	Частинки Co як між шарами графіту, так і на поверхні графітових частинок. При T > 585K в порошках ТРГ-Co фазові перетворення
(Fe+Fe ₂ O ₃) (10 ваг.%)	$C_8K + FeCl_3 \rightarrow IC\Gamma$, суміш стадій Шар інтеркалянту складається із Fe, K і, можливо KCl та FeCl ₃ , на поверхні ТРГ - Fe ₂ O ₃			Частинки модифікатора як між шарами графіту, так і на поверхні графітових частинок. При T > 485K в порошках ТРГ-Fe фазові перетворення

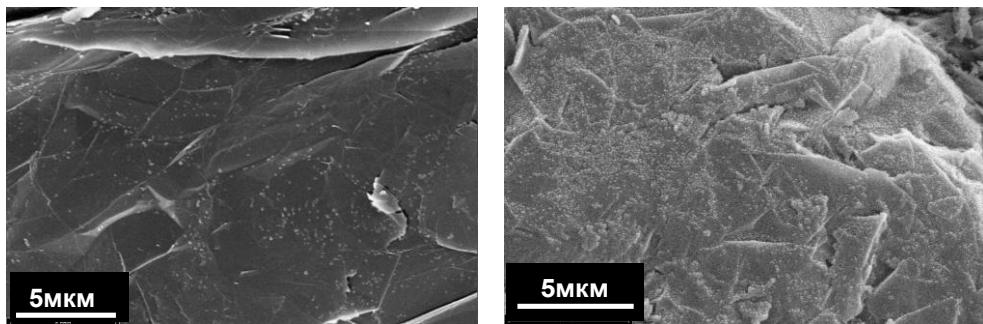
Метод 1,
Ацетатна
методика



а) ТРГ-Со(7ваг.%)

б) ТРГ-Ні(30ваг.%)

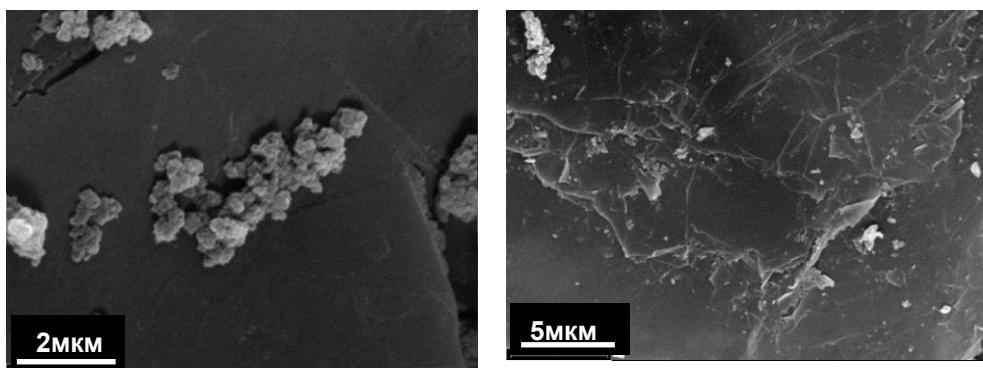
Метод 1,
Нітратна
методика



в) ТРГ-Со (10ваг.%)

г) ТРГ-(Fe+Co)

Метод 2;
Метод 3



д) ТРГ-Со, відновл. NaBH_4

е) ТРГ-Со, через C_8K

Рис. 1.17. Електронно-мікроскопічні зображення модифікованих металами частинок ТРГ

порошки - графіт, який містить чистий метал (рис.1.18). Проведені електронно-мікроскопічні дослідження порошків ТРГ-Со, відновлених у струмі водню, показали, що кобальт рівномірно розподілений по поверхні частинок ТРГ та в макропорах ТРГ у вигляді сферичних частинок, розмір яких коливається від 40 до 100 нм (рис.1.17а), є також великі утворення (до 500 нм), які з'явилися за рахунок агломерації дрібніших частинок. Було встановлено, що чим меншою є концентрація металу, що наноситься на частинки ТРГ, тим більш дрібні

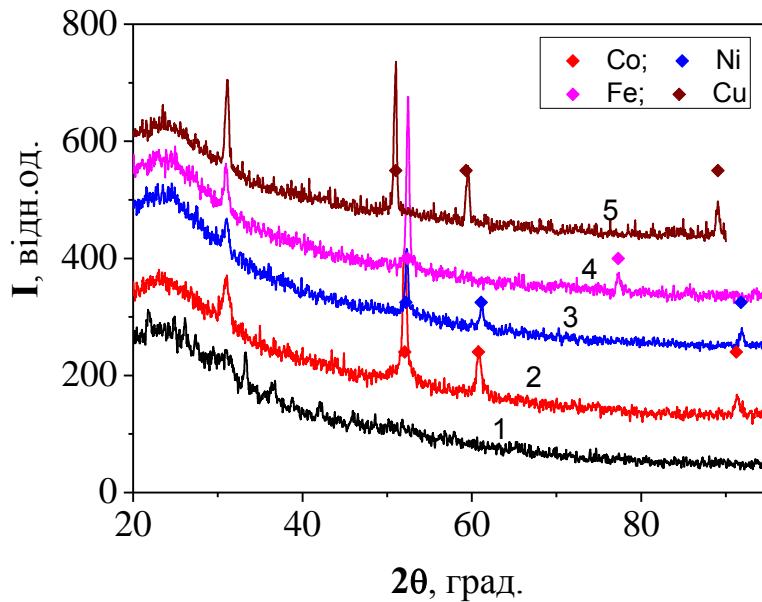


Рис. 1.18. Дифрактограми для порошків ТРГ-Ме, отриманих методом хімічного осадження з водносольових розчинів: 1 – вихідний ТРГ; 2 – ТРГ-Со; 3 – ТРГ-Ні; 4 – ТРГ-Fe; 5 – ТРГ-Cu (Со-випромінювання)

частинки металу утворюються на ТРГ. Так, при концентрації кобальту 7 ваг.% мінімальний розмір частинок кобальту порядку 40 нм (рис. 1.17а), середній розмір – 160 нм, досить рідко зустрічаються великі частинки (агломерати) розміром до 400 нм. Відстань між частинками складає 80 нм, розподіл їх досить однорідний, проте зустрічаються ділянки без частинок кобальту, розміром 400x400 нм².

Аналогічні результати були отримані для КМ ТРГ-Ні (див. табл. 1.5, рис. 1.17б, 1.18). При відновленні порошків ТРГ-ацетат нікелю до ТРГ-Ні на поверхні ТРГ, як випливає з рис. 1.17б, присутні частинки нікелю розміром від 300 до 700 нм, які утворилися за рахунок процесу агломерування більш дрібних частинок нікелю. Проглядаються також окремі дрібні частинки нікелю (до 50 нм), але кількість їх незначна, оскільки більша їх частина об'єднується в більш великі утворення – прямокутної, трикутної, а також неправильної сферичної форми.

В зразках ТРГ-Со та ТРГ-(Fe+Co), отриманих за методом 1 при використанні нітратів металів, також спостерігався рівномірний розподіл

частинок металу на поверхні ТРГ, розмір яких складав від 40 до 70 нм і утворювались також агломерати із частинок металу розміром 150×150 нм² (див. рис. 1.17 в, г і табл. 1.5).

Дослідження закономірностей формування матеріалів ТРГ-Со, отриманих за методом відновлення хлориду CoCl_2 інтеркальованою сполукою C_8K показали, що Со знаходитьться як між шарами графіту у вигляді атомно-розподіленого металу (інтеркальовані сполуки графіту) (див. рис. 1.19, дифр. 1 та рис. 1.17e), так і на поверхні графітового носія у вигляді нанорозмірних частинок. Спостерігаються лінії, які відповідають періоду ідентичності $I_c=1,38$ нм (див.табл.1.6), із якого визначено, що це сполука третьої стадії із відстанню між шарами графіту, що містять шар інтеркалянту $d_i=0,69$ нм.

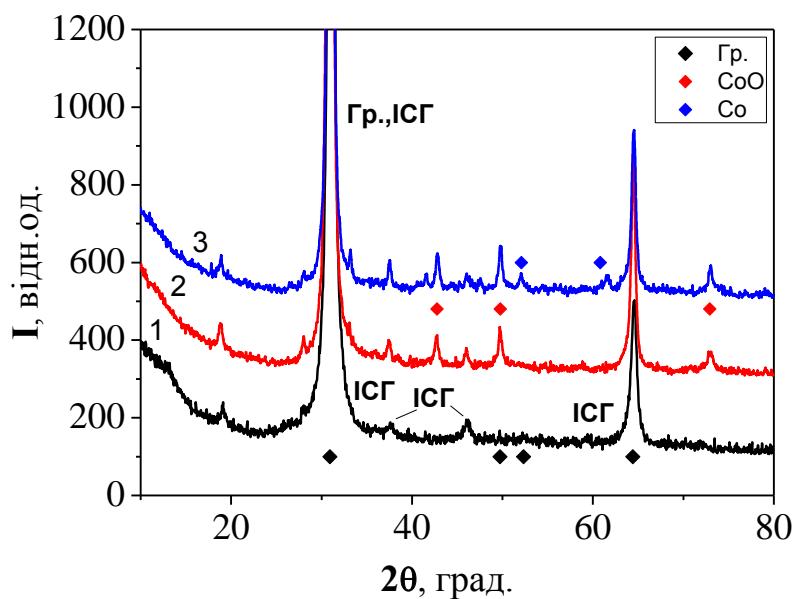


Рис. 1.19. Дифрактограми для порошків ТРГ-Со, отриманих за методом відновлення хлориду CoCl_2 інтеркальованою сполукою C_8K : 1 – вихідний ТРГ-Со; 2 – відпал ТРГ-Со при 655 К; 3 – відпал ТРГ-Со при 825 К

Постадійна термообробка отриманих нанокомпозитних матеріалів графіт-кобальт дає змогу варіювати співвідношення між концентрацією Со на поверхні графіту та між шарами графіту в бік збільшення концентрації кобальту на графітовій поверхні внаслідок дифузії атомів кобальту із

Таблиця 1.6.

Розшифровка дифрактограми 1 (рис. 1.19) для вихідного зразку ТРГ-Со

2θ , град, експ.(Со-випр., $\lambda=0,17903\text{нм}$)	d_n , нм	hkl	I_c , нм
30,7	0,338	004	1,353
37,7	0,277	005	1,386
46,5	0,227	006	1,361
62,15	0,174	008	1,388

міжшарового простору. При нагріванні інтеркальованих сполук графіт-кобальт до температур 655-825 К (рис. 1.19, дифр. 2, 3) відбувається поступова деінтеркаляція зразків, інтенсивність ліній, що відповідають інтеркалянту, зменшується і з'являються лінії нових фаз, що відповідають оксиду СоО і металічному Со. Це пов'язане з тим, що під дією температури в процесі деінтеркаляції атоми кобальту дифундують до поверхні графіту, частина з них окислюється на поверхні, інша - утворює нанорозмірні частинки кобальту.

Про наявність чистого кобальту свідчить (як буде показано нижче) різке зростання магнітної сприйнятливості зразків графіт-Со при їх нагріванні до температур вище за 550 К. Крім того, частково кобальт може знаходитися всередині у вигляді окремих атомів або двомірних кластерів, а не у вигляді шарів, як в ІСГ.

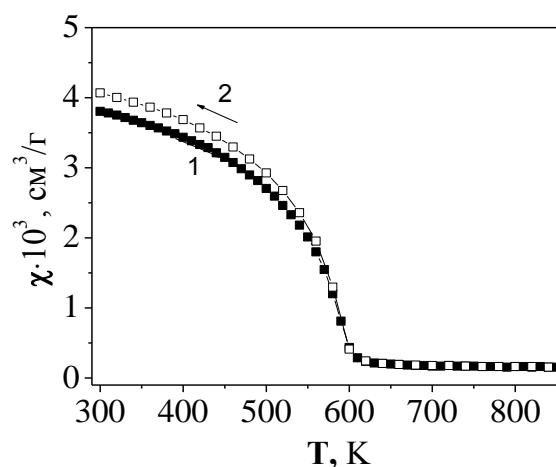
Дослідження порошків ТРГ-Ме, отриманих при відновленні хлоридів різкофазним відновлювачем NaBH_4 показали, що поверхня ТРГ вкрита сферичними частинками (мінімальний розмір 80-150 нм) і агломерованими утвореннями (середній розмір 2-10 мкм) (рис. 1.17д), сам порошок не є гомогенним.

1.3.2. Дослідження феромагнітних характеристик матеріалів ТРГ-Ме.

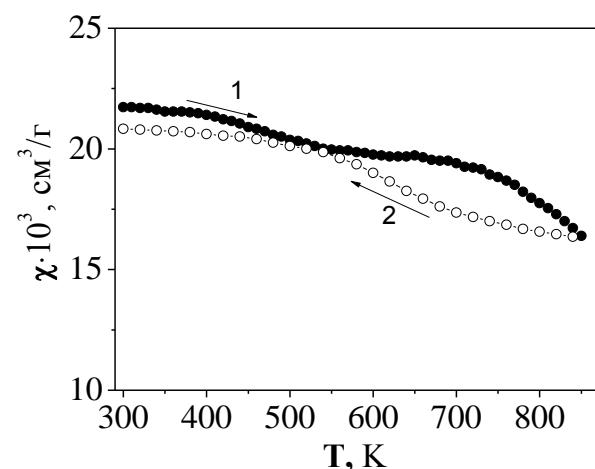
Ще одним досить інформативним методом дослідження структурно-фазового стану магнітного компонента в КМ ТРГ-Ме є дослідження

термомагнітних характеристик цих матеріалів, а саме вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості, яке проводилось з використанням методики, що базується на методі Фарадея. Детальний опис установки наведено в Додатку Б (Б.1).

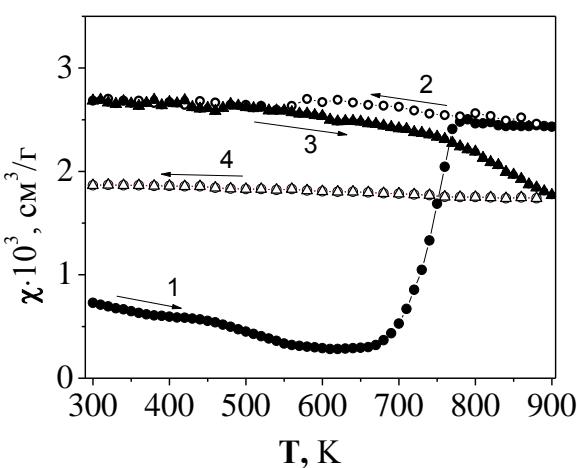
На рис.1.20 наведено температурні залежності магнітної сприйнятливості КМ ТРГ-Ме, отриманих різними методами. Як видно із наведених даних, тип відновлювача, який використовується при синтезі КМ графіт-метал, суттєво впливає на структурний стан матриці, морфологію і однорідність розподілу



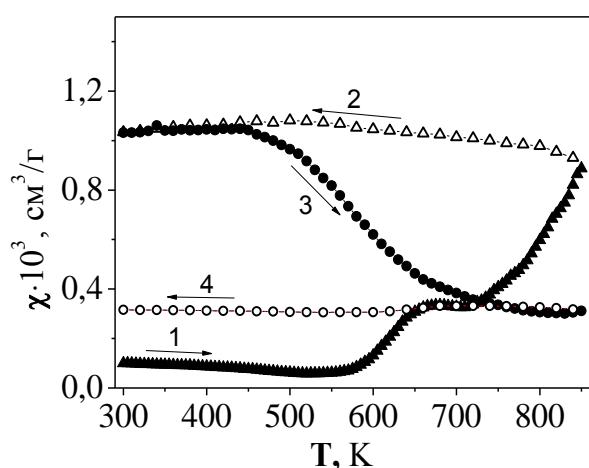
а) ТРГ-Ні, відновлення в H_2



б) ТРГ-(Fe+Co), відновлення в H_2



в) ТРГ-Со (відновлення NaBH_4)



г) ТРГ-Со (через C_8K)

Рис. 1.20. Температурні залежності магнітної сприйнятливості КМ графіт-метал: (а) – ТРГ-Ні, термоліз ацетату Ni і відновлення в струмі водню; (б) - ТРГ-(Fe+Co), термоліз нітратів Fe,Co та відновлення в H_2 ; (в) - ТРГ-Со, термоліз CoCl_2 і відновлення NaBH_4 ; (г) - ТРГ-Со, отриманий через C_8K

металу-модифікатора та особливості взаємодії атомів металу з іншими елементами. Це відповідним чином відображається на характері термомагнітних кривих та параметрах стійкості до утворення оксидів. Так, для ТРГ-Ni температурна залежність $\chi(T)$ вказує на наявність фазового переходу “феромагнетик-парамагнетик” при температурі $T_c = 603$ К, і вона є меншою, ніж для масивного зразка Ni ($T_{cNi} = 631$ К), що пов’язано із нанорозмірністю частинок Ni на ТРГ. Очевидно, що атоми Ni, розташовані на поверхні частинки Ni, не еквівалентні решті атомів (всередині частинки) з точки зору обмінної взаємодії d -електронів. Нами було запропоновано модель [85], згідно якої зв’язок між температурою Кюрі T_c та середнім розміром частинки нікелю L можна записати як:

$$T_c = T_{cNi} \left(1 - 3d_{Ni}/2L\right) \quad (1.8)$$

де T_{cNi} – температура Кюрі масивного Ni, а $d_{Ni} = 0,269$ нм - діаметр атому Ni. Отримані із (1.8) значення розміру утворених частинок Ni, добре узгоджуються з даними з електронно-мікроскопічних та рентгенівських досліджень.

Таким чином, описана поведінка магнітної сприйнятливості є підтвердженням справедливості механізму зменшення температури Кюрі в нанорозмірних системах з Ni, запропонованого в [85, 86]. Невелике зростання χ для зразка ТРГ-Ni після охолодження до 300 К можна пов’язувати зі структурною релаксацією та процесами рекристалізації металевої фази. Дослідження термомагнітної поведінки КМ ТРГ-(Fe+Co) (рис.1.20б) показали, що $\chi(300K)$ для таких зразків досить висока, що вказує на високий вміст феромагнітного компонента. Намагніченість КМ ТРГ-(Fe+Co), визначається, головним чином, вмістом α -фази заліза, яка має високі точку Кюрі та намагніченість насичення.

Досить складними виявилися температурні залежності магнітної сприйнятливості для КМ ТРГ-Co, отриманих при термолізі солей металу та відновленні тетрагідроборатом натрію (рис. 1.20 в) та через C₈K (рис. 1.20 г).

При першому циклі нагрівання відбувається значне збільшення магнітної сприйнятливості, що пояснюється дифузією металу із міжшарового простору графіту на поверхню ТРГ (для ТРГ-Со отриманого через C₈K) і утворенням більш крупних частинок металу (відновлення тетрагідроборатом). При наступних циклах нагрів–охолодження відбувається зменшення магнітної сприйнятливості КМ ТРГ-Ме, що пов’язано із процесами окислення металічних частинок.

Насипна густина модифікованого металами ТРГ зростає в (6-10) разів в порівнянні з вихідним ТРГ, що пов’язано із збільшенням маси модифікованих металом частинок ТРГ, а також руйнуванням частинок ТРГ в процесі термохімічної обробки ТРГ при модифікуванні. Розміри частинок модифікованого ТРГ складають від 0,4 мм до 1 мм, і тільки зовсім невелика кількість частинок ТРГ має довжину до 2 мм.

Отже, на основі проведених досліджень композитів графіт-метал показано, що:

- в порошках ТРГ-Ме, отриманих методом хімічного осадження металу із водно-сольових розчинів і наступним відновленням в струмі водню утворюються частинки металу розміром 60-70нм, рівномірно розподілені по поверхні частинок ТРГ. При збільшенні концентрації металу відбувається агломерація частинок металу в утворення розміром від 150нм до 500нм;
- використання методу відновлення хлориду CoCl₂ інтеркальованою сполукою C₈K дає можливість отримувати кобальт як між шарами графіту у вигляді атомно-розділеного металу, так і у вигляді наночастинок Со на поверхні частинок ТРГ.

1.4. Компактований терморозширеній графіт. Пружні та міцністні властивості

Відомо [87, 88], що при формуванні методом пресування об’ємних матеріалів із терморозширеного графіту в залежності від технологічних

режимів пресування (швидкості зростання навантаження, тиску навантаження, насипної густини вихідних порошків ТРГ) матеріали, які отримуються, суттєво відрізняються за густину d_{KM} , яка змінюється в межах від 0,2 до 2,1 г/см³, що відповідає збільшенню об'ємного вмісту ϕ твердої фази графіту від 0,15 до 0,94 об.ч. ($\phi = d_{KM} / d_M$, де $d_M = 2,23$ г/см³). Відповідно, при збільшенні густини компактованих зразків ТРГ відбувається зменшення їх поруватості P , яка визначається як $P = 1 - d_{KM} / d_M = 1 - \phi$. В таблиці 1.7. наведено дані з густини та поруватості зразків ТРГ, отриманих методом пресування, опис якого наведений в Додатку А (А.4). При одновісному компактуванні відбувається часткове розшарування частинок ТРГ на окремі графітові пластинки, які орієнтуються відносно вісі пресування [87], і ця орієнтація тим більша, чим більша густина зразків і властивості зразків стають анізотропними. Залежність між анізотропією мікроструктури зразка ТРГ та його густиною схематично зображена на рис. 1.21. Таким чином, утворюється два ортогональних напрямки - “C”- напрямок, паралельний вісі пресування, “a” - перпендикулярний вісі пресування напрямок. Здатність ТРГ до пресування без

Таблиця 1.7

Густина d_{KM} , поруватість P та об'ємний вміст твердої фази графіту ϕ в пресованих зразках ТРГ

d_{KM} , г/см ³	P ,	ϕ , об.ч.
0,33	0,85	0,15
0,40	0,82	0,18
0,50	0,78	0,22
0,88	0,61	0,39
1,15	0,48	0,52
1,51	0,32	0,68
1,89	0,15	0,85
2,1	0,06	0,94

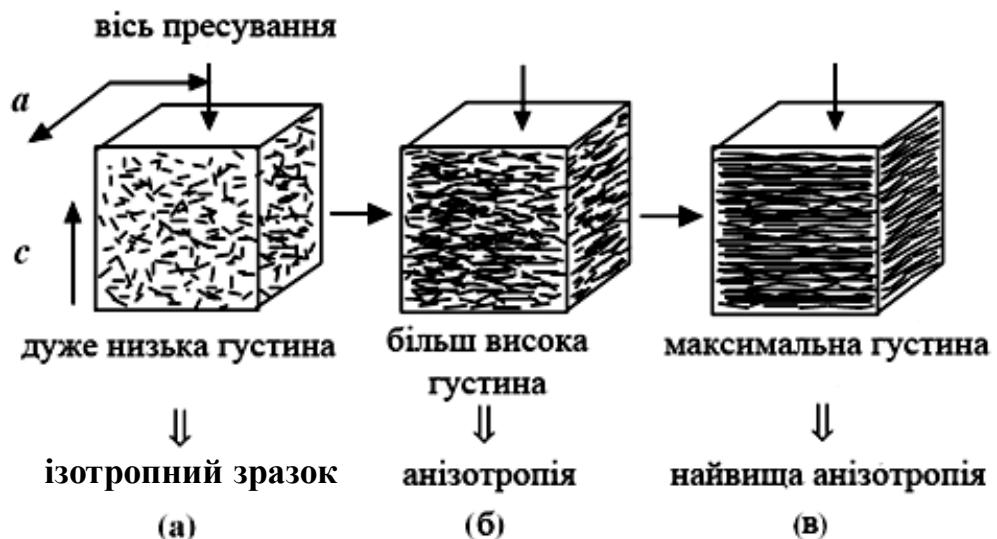


Рис. 1.21. Ідеалізоване представлення компактованого ТРГ різної густини та визначення напрямів a та C : а – біля порогу жорсткості, частинки та графітові пластинки в середньому повністю неорієнтовані, розташовані в об’ємі хаотично - матеріал ізотропний; б, в – зі збільшенням густини частинки переорієнтовуються і виникає анізотропія мікроструктури [88]

зв’язуючого пояснюється складчастою деформованою формою пакетів вуглецевих шарів, які механічно зв’язуються при формуванні.

Збільшення рівня орієнтування графітових пластинок ТРГ в процесі пресування і збільшення густини компактованих зразків ТРГ підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу зразків, наведеними на рис. 1.22, із якого видно, що при ущільненні ТРГ збільшується інтенсивність hkl -відбиттів, в той час як інтенсивність $00l$ -рефлексів зменшується при падінні рентгенівського випромінювання на бічну поверхню зразка (\perp вісі пресування). В той же час, значно зростає інтенсивність $00l$ -рефлексів графіту при падінні випромінювання на площину зразка ТРГ (\parallel вісі пресування), що свідчить про вирівнювання пластинок графіту перпендикулярно до вісі пресування C .

З метою вивчення залежності механічних характеристик пресованих зразків ТРГ від їх густини d_{km} проведено дослідження діаграм навантаження-деформація $\sigma_p(\varepsilon)$ в умовах вільного одновісного стиснення. Дослідження зразків проводилось на базі серійного обладнання ИМАШ-20-78. Детальний

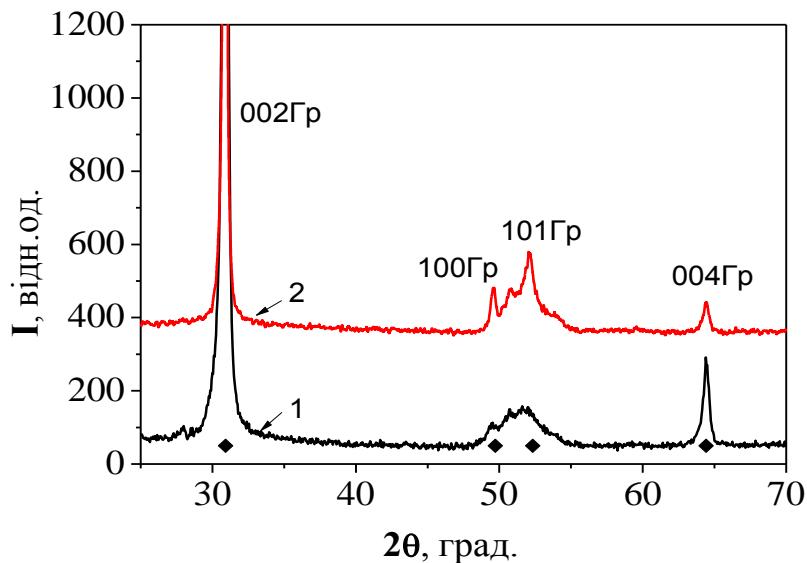


Рис. 1.22. Дифрактограми для компактованих зразків ТРГ різної густини, 1- 0,77 г/см³, 2 – 1,2 г/см³ (падіння рентгенівського випромінювання на бічну поверхню зразка, \perp до вісі пресування C)

опис установки наведено в Додатку Б (Б.2). Величина навантаження σ_p визначалась як $\sigma_p = F/S$, де F - сила навантаження, S - поперечний переріз зразка ТРГ; відносна деформація зразків ε визначалась як $\varepsilon = \Delta l/l_0$, де l_0 - початкова довжина зразка в напрямку вісі стиснення, Δl - зменшення довжини зразка при стисненні. Стиснення зразків проводилося як вздовж вісі пресування C , так в площині зразків ab (позначимо як вісь a).

Механічні характеристики пресованих ТРГ при стисненні вздовж вісі пресування (вісь C)

На рис.1.23 наведено залежності $\sigma_p(\varepsilon)$ для серії зразків, що мають різні значення початкової густини d_0 . Як видно із рисунка, залежність $\sigma_p(\varepsilon)$ для пресованого терморозширеного графіту буде мати деякі особливості, а саме для ТРГ спостерігається досить велика залишкова деформація ε_{pl} , яка починається не при пороговому значенні σ_p , як це відбувається в металах, а при довільному значенні σ_p і обумовлена збільшенням густини матеріалу внаслідок дії на нього навантаження σ_p .

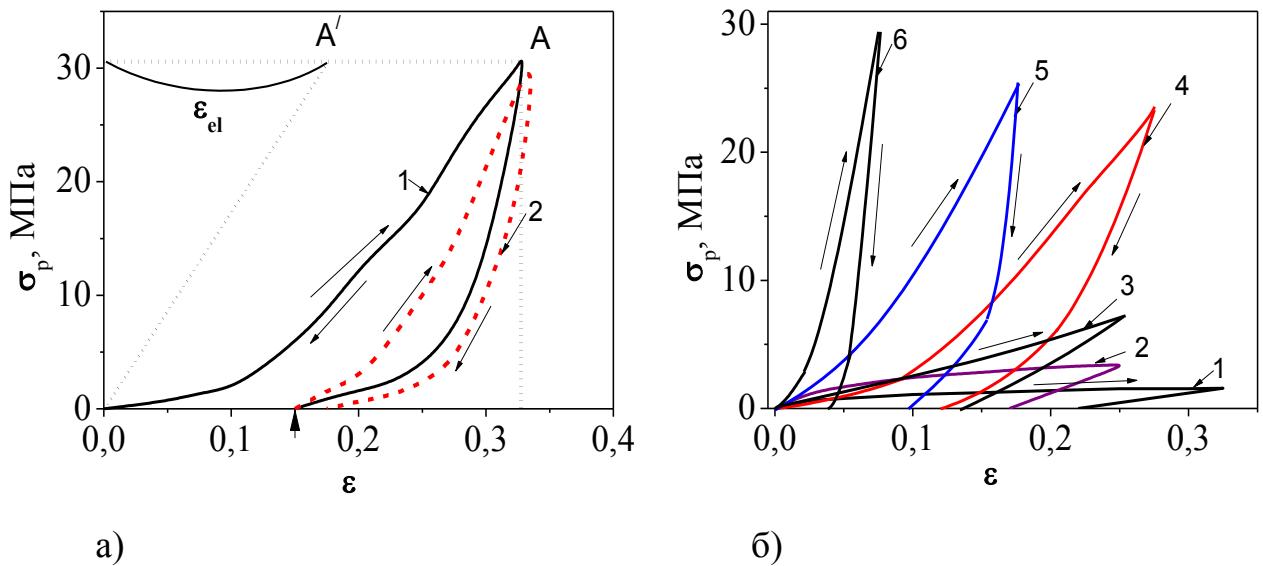


Рис. 1.23. Залежність $\sigma_p(\varepsilon)$ для зразка ТРГ з початковою густинорою $d_0=1,57 \text{ г/см}^3$ (а), (1 та 2 цикл) та графічне представлення (б) сімейства залежностей $\sigma_p(\varepsilon)$ для ТРГ різної густини d_{KM} , г/см^3 : 1 – 0,50; 2 – 0,88; 3 – 1,15; 4 – 1,46; 5 – 1,51; 6 – 1,89

Найбільші незворотні зміни в зразку, які пов'язані із зміною його густини, спостерігаються при першому циклі навантаження. У цьому випадку $\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl}$. Щоб виділити внесок пружної деформації, треба точку А (кінцева точка процесу вимірювання залежності $\sigma_p(\varepsilon)$) перенести вздовж вісі ε на ε_{pl} , тобто точка А на графіку переходить в А'. Нахил прямої ОА' відповідає нахилу залежності пружної деформації. Наступні цикли навантаження до тих же значень σ_p призводять до зниження величини залишкової деформації ε_{pl} .

Отже, ефективний модуль Юнга для вже *деформованого* матеріалу (із більшою густиною d_{KM} , чим початкова d_0) можна розрахувати за формулою

$$E_{ef} = \frac{\sigma_p}{\varepsilon_{el}} = \frac{\sigma_p}{\varepsilon - \varepsilon_{pl}}, \quad \varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl}. \quad (1.9)$$

В матеріалах, що досліджувалися, співвідношення між пружною та залишковою деформаціями збільшується на користь пружної деформації при зростанні густини матеріалу. При одноосьовому стисненні матеріалу зростання

відносної деформації ε викликає неперервне зростання густини матеріалу d_{km} , тобто процес деформації супроводжується синхронною зміною пружних характеристик матеріалу (подібний ефект майже відсутній у металів). Внаслідок зростання густини d_{km} в процесі деформації матеріалу залежність $\sigma_p(\varepsilon)$ при навантаженні зразка може бути дуже близькою до лінійної, але це зовсім не означає, що деформація матеріалу є пружною. Справа в тому, що процес зростання густини матеріалу в процесі деформації є майже незворотнім. В зв'язку з цим можна припустити, що залежності $\sigma_p(\varepsilon)$ при навантаженні і розвантаженні зразка будуть суттєво відрізнятися і в результаті проведення циклу "навантаження - розвантаження" виникне значна залишкова відносна деформація ε_{pl} .

Для пресованих зразків ТРГ різної густини можна приблизно визначити модуль пружності по аналогії із металами. Відмінність буде полягати лише в тому, що область навантажень до початку незворотних деформацій в компактованих зразках ТРГ буде значно вужчою, ніж в металах.

На рис. 1.24 зображені графіки залежностей граничного механічного навантаження $\sigma_{p(el)}$ (до якого $\Delta d/d_0 \leq 1\%$, де d_0 - початкова густина матеріалу) і модуля Юнга E_{ef} від густини d_{km} зразків ТРГ. Як видно, характерною ознакою розглядуваних матеріалів є суттєве зростання E при зростанні густини матеріалу d_{km} (збільшення ϕ і зменшення поруватості P матеріалу). Проведені експериментальні дослідження деформаційних залежностей $\sigma_p(\varepsilon)$ зразків з різними густинами d_{km} при однаковому граничному значенні механічного навантаження $\sigma_{p(max)}=3,9$ МПа показали, що із зростанням густини d_{km} матеріалу значення ε та ε_{pl} зменшуються; при цьому частка залишкової відносної деформації спадає швидше, ніж повна відносна деформація (див. рис. 1.25).

На рис. 1.26 наведено результати дослідження міцності руйнування пресованих ТРГ при одноосьовому стисненні (а) і коефіцієнту лінійного

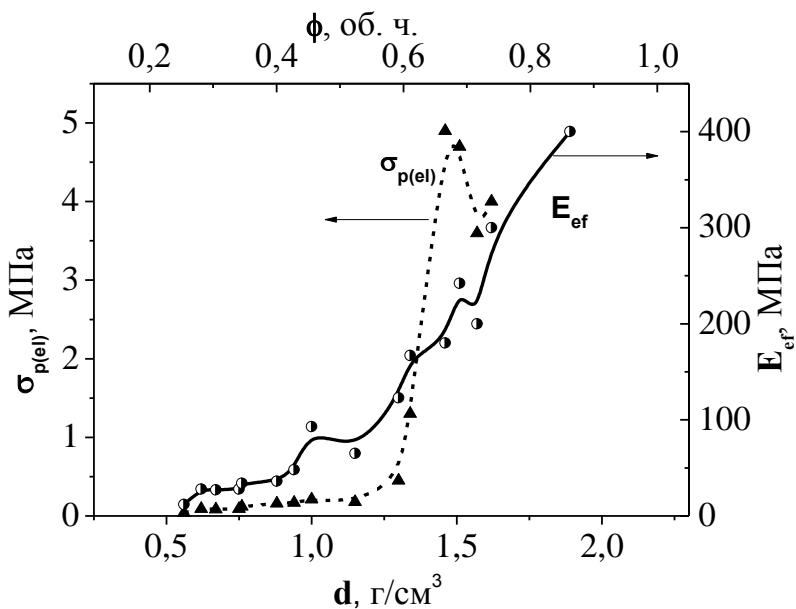


Рис. 1.24. Границне механічне навантаження $\sigma_{p(el)}$ (до якого $\Delta d/d_0 \leq 1\%$) і модуль Юнга E_{eff} від густини матеріалу d_{KM}

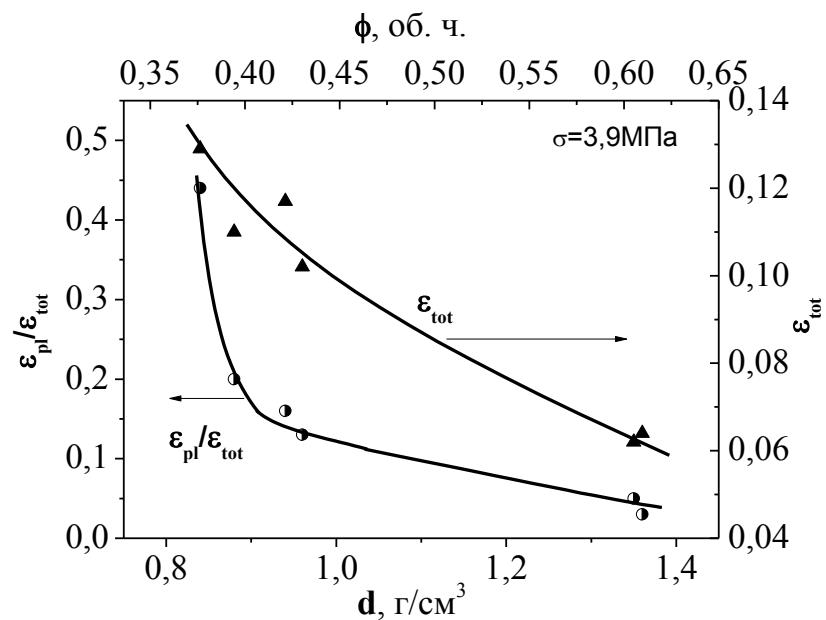


Рис. 1.25. Залежності ϵ та $\epsilon_{pl}/\epsilon_{tot}$ від густини ТРГ при постійному граничному механічному навантаженні $\sigma_{p(max)}=3,9$ МПа

термічного розширення α_T (б), і, як видно з рисунку, із збільшенням густини величина міцності на стиснення зростає, досягаючи максимального значення 55 МПа при густині $(1,90 \pm 0,01)$ г/см³. Подальше збільшення густини зразків

призводить до різкого погіршення міцністних характеристик матеріалу. Підвищення температури до 673К також призводить до зниження величини міцності на стиснення. Аналогічний нелінійний вигляд залежності від густини компактованого матеріалу спостерігається для коефіцієнта термічного розширення α_T . Зміна механічних характеристик і коефіцієнту термічного розширення α_T при зміні густини і температури визначається декількома причинами, зв'язаними із структурними особливостями матеріалів на основі ТРГ. При низьких тисках пресування, коли «черв'якоподібні» частинки ТРГ слабо деформовані при пресуванні, вони створюють «каркас» матеріалу з великою кількістю відкритих пор, при цьому тиск газу (повітря) в закритих

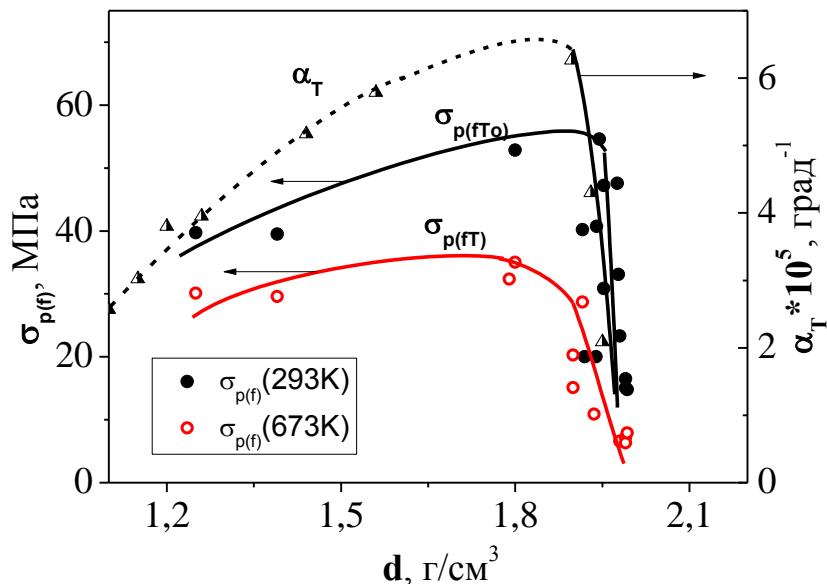


Рис. 1.26. Міцність на стиснення $\sigma_{p(f)}$ компактованих зразків ТРГ різної густини при температурах 293К та 673К та коефіцієнт лінійного термічного розширення α_T

порах низький. Високі пластичні характеристики, характерні для матеріалів даного інтервалу густини, при стисненні або зростом температури призводять до помітної деформації в напрямку відкритих пор, пустот. Це призводить до деформації «каркасу», зміни густини матеріалу і зміни співвідношення між закритими і відкритими порами. Низькі пружні характеристики «каркасу» визначають і відносно високі значення α_T у цій області густин. При

збільшенні густини зразків ТРГ зростає відносна концентрація закритих пор, в яких, по мірі збільшення тиску пресування, створюється надлишковий тиск газів p_{iT_0} (повітря, пара води і т.д.), який буде збільшуватись при збільшенні густини компактованих ТРГ.

На основі проведеного аналізу міцністних характеристик компактованих зразків ТРГ запропоновано модель руйнування зразків ТРГ [89], згідно якої причиною руйнування пресованих матеріалів на основі ТРГ є досить великий тиск газу в закритих порах і його збільшення при стисненні зразків і збільшенні температури.

В рамках цієї моделі було отримано зв'язок між тиском всередині пор p_{iT_0} і межею міцності пресованого зразка ТРГ $\sigma_{p(fT_0)}$ або $\sigma_{p(fT)}$:

$$p_{iT_0} = \sigma_{p(fT_0)} \left(\frac{1 - \frac{\varepsilon_{T_0}}{P_c}}{\frac{\varepsilon_{T_0}}{P_c}} \right), \text{ або } p_{iT_0} = \sigma_{p(fT)} \left(\frac{1 - \frac{\varepsilon_{T_0}}{P_c}}{\frac{\varepsilon_{T_0}}{P_c}} \right) \cdot \frac{T_0}{T} \left(1 + \alpha_T (T - T_0) \frac{1}{P_c} \right) \quad (1.12)$$

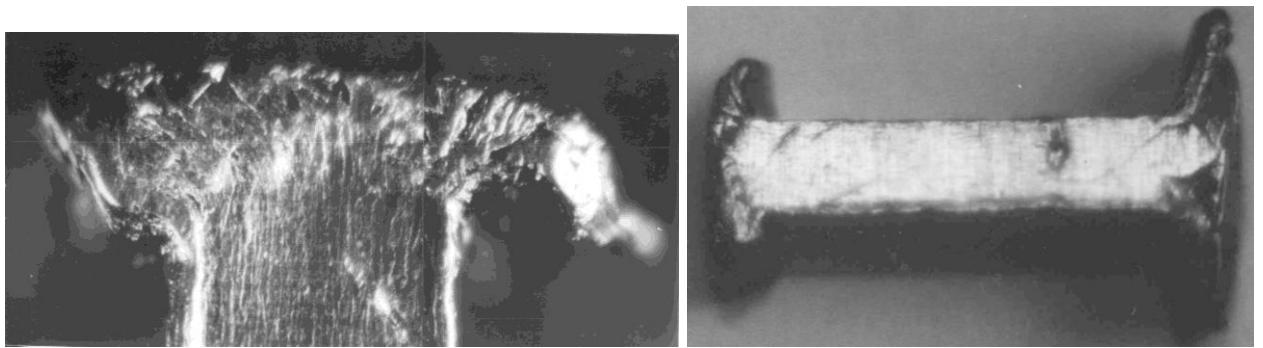
де ε_{T_0} - експериментально визначене значення деформації зразка, при якому наступає руйнування зразка при температурі $T_0 = 293$ К, P_c – закрита поруватість зразка, яка збігається із загальною поруватістю P в зразках ТРГ високої густини.

Компактовані матеріали на основі ТРГ за своїми механічними властивостями істотно відрізняються від традиційних вуглецевих матеріалів, таких як піролітичний графіт, різні модифікації на основі коксо-пекових композицій, різні дисперсні форми графіту, в яких величина міцності на стиснення і на розрив із збільшенням температури зростає, що пов'язано із зниженням внутрішніх напруг у структурі графіту [90]. Причина такого розходження залежностей міцністних, пружних характеристик, коефіцієнта термічного розширення α_T від температури та густини полягає у самій природі цих матеріалів. При підвищенні температури підвищується тиск у закритих порах в пресованих ТРГ і тому, менший зовнішній тиск необхідно

прикласти для досягнення тиску руйнування матеріалу композита, що і спостерігається експериментально. Для ряду зразків з порівняно високою густинорою $d_{km} > 1,9 \text{ г/см}^3$, в рамках запропонованої моделі було визначено внутрішній тиск в закритих порах p_{iT_0} , який зростав від 4 до 8,5 МПа при збільшенні густини зразків від 1,91 до 1,99 г/см³.

Механічні характеристики пресованих ТРГ при стисненні вздовж вісі а (б)

Дослідження механічних характеристик пресованих ТРГ в умовах вільного одновісного стиснення в площині зразків (вісь а) показали, що руйнування зразків починається із торців зразка (рис. 1.27) за рахунок повороту шарів графіту та їх часткового розтріскування, а середня частина зразків майже не



а)

б)

Рис. 1.27. Фотографія зразка ТРГ після стисненні вздовж осі а: (а), (б) – різні ділянки зразка

змінюється. Видно, що існує, принаймні, дві різні області зразка: “незбурена” (в середині) та “деформована” (в торці зразка). Зразок має шарувату структуру, з орієнтацією шарів перпендикулярно осі пресування. На рис. 1.28 та в таблиці 1.8 представлено типові діаграми $\sigma_p(\varepsilon)$ і визначені із них величини ефективного модуля пружності $E_{eff(a)}$ і межі міцності зразків $\sigma_{p(f)}$. Як видно із наведених даних, значення межі міцності практично не залежить від типу КМ, довжини зразка, швидкості навантаження, є невисоким і дорівнює $(6,3 \pm 1,6)$ МПа (близька до межі міцності на розтяг [90]), після чого відбуваються досить великі незворотні деформації зразків за рахунок розвороту графітових пластинок під дією тангенціальних сил, які виникають

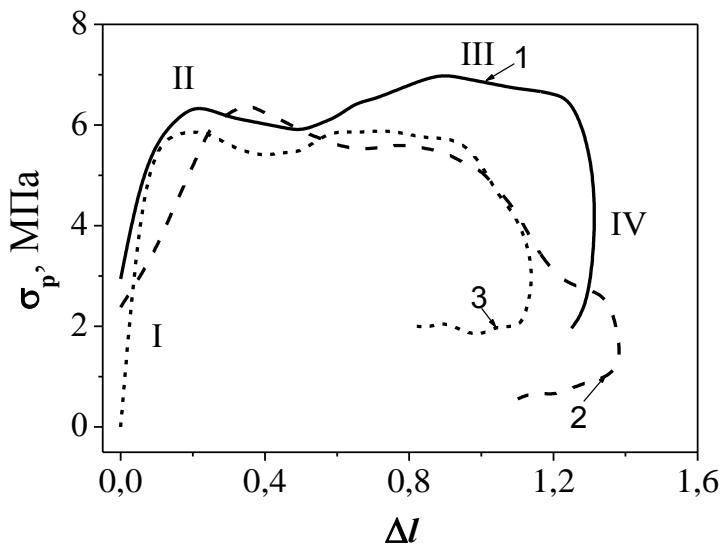


Рис. 1.28. Залежності $\sigma_p(\Delta l)$ при пружно-пластичному стисненні вздовж вісі a зразків ТРГ різної початкової довжини l_0 , мм: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Таблиця 1.8

Характеристики зразків ТРГ при вільному одновісному стиску вздовж вісі a

№	l , мм	d_{km} , г/см ³	P	Цикл	ε , %	$\sigma_{p(f)}$, МПа	E_{ef} , МПа
1A _в	15,1	1,88	0,16	1	0,7	8,1	1218
2A _в	15,1	1,57	0,30	1	0,5	6,3	1360
				2	1,6	—	—
4A _в	15,1	1,86	0,17	1	1,3	6,2	469
				2	0,7	—	—
				3	1,0	—	—
7A _в	10,0	1,82	0,18	1	3,8	6,6	173
	5,0			1	4,6	6,4	140
9A _в	15,1	1,78	0,18	1	0,7	5,2	792
11A _в	15,1	1,78	0,21	1	0,5	7,1	1349
				2	0,5	—	—

при стисненні. На діаграмі можна виділити такі області: I – пружний стиск, II – пластичний стиск, III – пластична деформація і розворот зразка та IV – розвантаження. Було встановлено, що характер руйнування зразків схожий для різних швидкостей навантаження (швидкість руху пuhanсону) – 0,009-0,054 мм/с. Таку поведінку при деформації можна пояснити за допомогою

моделі, що розглядає зразок, як систему окремих цеглинок (рис. 1.29), зв'язок яких в напрямку, перпендикулярному вісі пресування має більшу величину, ніж зв'язок між шарами цеглинок. За цією моделлю при прикладанні до зразка навантаження він спочатку пружно стискається до моменту, поки навантаження не досягне межі міцності, потім, в залежності від типу матеріалу зразка (від величини зв'язку між шарами графіту) він або розколюється або деформується, утворюючи “гриб”, за рахунок тангенціальних сил, які виникають при стиску (див. рис. 1.27а, б).

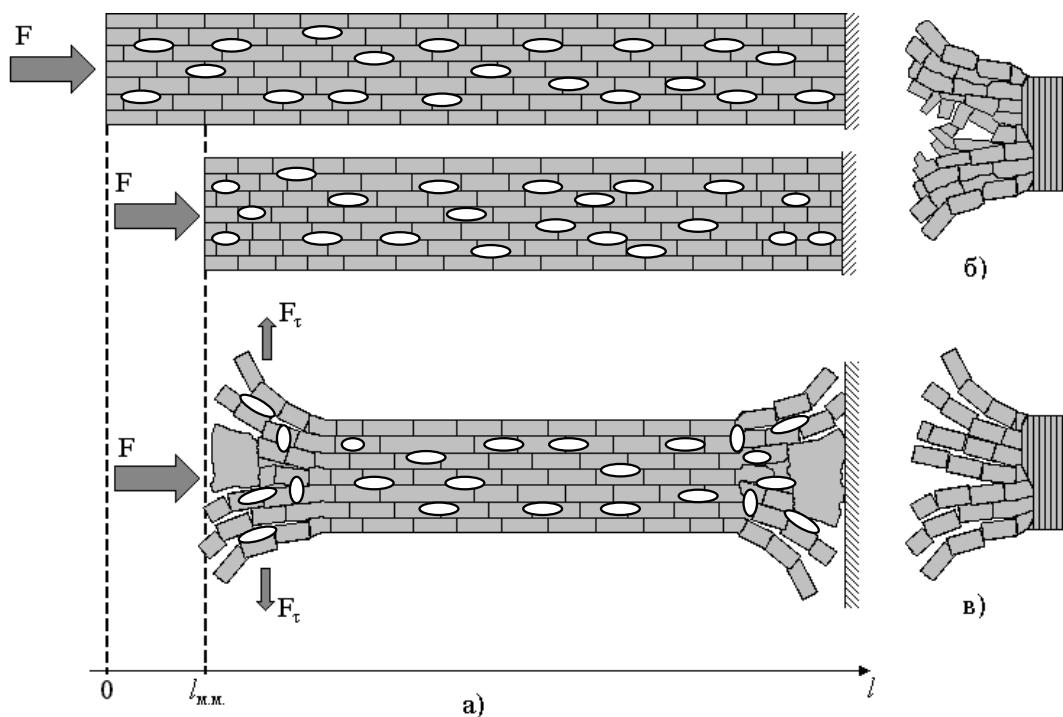


Рис. 1.29. (а) Схематичне представлення стиску зразка вздовж осі *a*; (б) Модельний торець при стиску вихідного ТРГ; (в) Модельний торець при стиску ТРГ з металом

Оскільки частинки ТРГ складаються із тонких графітових нанопластинок з високою анізотропією фізичних властивостей, і при пресуванні порошків ТРГ відбувається поступове їх ущільнення за рахунок розламування частинок ТРГ на окремі фрагменти і вирівнювання нанопластинок графіту площею *ab*

перпендикулярно вісі пресування С є цілком очевидним, що такі характеристики пресованих зразків ТРГ, як електро- та теплопровідність будуть суттєво різними для зразків різної густини і можуть сильно відрізнятися в різних напрямках пресованого зразка ТРГ, особливо при високих густинах зразка, коли анізотропія мікроструктури зразків максимальна.

1.5. Характеристики та принципи будови наноструктурних композитів вуглець-полімер

1.5.1. Отримання та структурно-фазові характеристики КМ.

Отримання композиційних матеріалів вуглецевий наповнювач-полімерна матриця проводилося методом простого механічного перемішування суміші наповнювач-рідкий полімер, а також при використанні ультразвукового диспергування композитної суміші наповнювач-полімер протягом певного періоду часу. В якості полімерних матриць використовувались епоксидна смола марки ЕД-20 [92] та кремнійорганічний лак КО [93].

Хімічні формули епоксидної смоли та лінійного кремнійорганічного полімеру наведені на рис.1.30.

Епоксидна смола ЕД-20 – це в’язка рідина світло-жовтого кольору. Вміст епоксидних груп в смолі марки ЕД-20 - 20-22,5 мас.%, гідроксильних – не більше 1,7 мас.%. Молекулярна маса смоли ЕД-20 - 390-430, динамічна в’язкість - 30-45 Па·сек. Завдяки високій реакційній здатності епоксидних і, меншою мірою, гідроксильних груп в епоксидній смолі в якості отверджувачів використовують мономерні, олігомерні і полімерні сполуки різних класів. Для смоли ЕД-20 зазвичай використовується поліетиленполіамін. За механізмом поліприєднання епоксидні смоли отверджуються первинними і вторинними ді-та поліамінами. В результаті утворюється нерухома сітчаста структура отвердженої епоксидної смоли. Для збільшення пластичності отвердженої смоли використовують пластифікатори, для ЕД-20 найбільш придатний дібутилфталат.

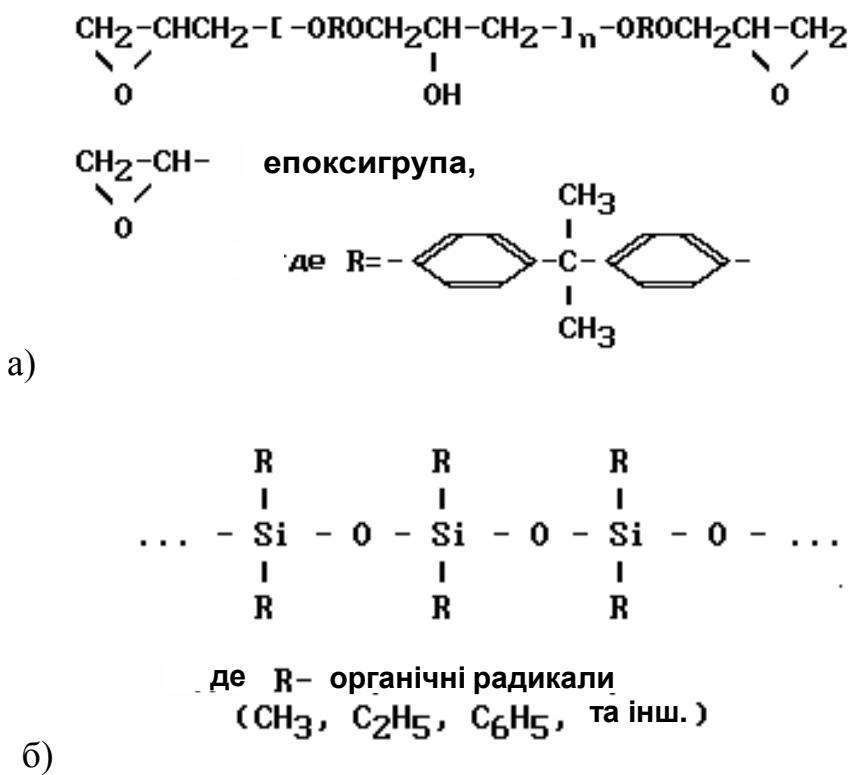


Рис. 1.30. (а) - епоксидна діанова смола; (б) - лінійний кремнійорганічний полімер

Кремнійорганічний лак, який являє собою розчин кремнійорганічного полімеру, отриманий в результаті гідролітичної соконденсації в толуолі. Молекули кремнійорганічних полімерів побудовані із атомів кремнію і кисню, що чергуються між собою [93], як це представлено на рис. 1.30б. Така структура характерна для кварцу, піску та деяких інших мінералів, які дуже стійкі до дії тепла. Кремнійорганічні полімери містять також групи з атомів вуглецю, які знаходяться тільки в бічних ланцюгах молекули. Ці групи здатні окислюватися не викликаючи руйнування основного полімерного ланцюга молекули. Присутність цих органічних груп надає полімерам еластичність або пластичність і робить їх здатними розчинятися в розчинниках.

Для отримання КМ використовувався поліметилфенилсилоксановий лак (КО921), що складається з основної ланки і двох видів органічних груп - CH_3 (алкільна) і C_6H_5 (арильна). Співвідношення цих органічних груп (R) до числа атомів кремнію в основному ланцюгу R/Si для поліметилфенілсилоксану R/Si становить 1,5, що забезпечує велику еластичність та м'якість, гнучкість і

затвердіння відбувається при більш високих температурах 180-230⁰C вкрай повільно.

Із використанням двох типів полімерних матриць – епоксидної смоли ЕД20 та кремнійорганічного лаку КО – і різних типів вуглецевих наповнювачів, класифікація яких була представлена вище (див. табл. 1.4), було отримано серії зразків нановуглець-полімер:

Анізотропні зразки композитів (*шляхом холодного пресування*):

- 1) ТРГ-ЕД20 та (ТРГ-Ni)-ЕД20 із вмістом наповнювача від 5 до 75 ваг.%.
- 2) ТРГ-КО із вмістом наповнювача від 4 до 72,5 ваг.% .

Ізотропні зразки композитів (*шляхом виливання рідких композитних сумішей у відповідні тефлонові форми*):

- 1) дисперсний графіт-ЕД20 із вмістом наповнювача від 5 до 40ваг.%.
- 2) ГНП-ЕД20 із вмістом наповнювача від 0,5 до 10ваг.%.
- 3) (ГНП+ВВ)-ЕД20 із вмістом наповнювача від 3 до 10ваг.%.
- 4) ВНТ-ЕД20 із вмістом наповнювача від 1 до 10ваг.%.

Технологічні режими отримання матеріалів вуглецевий наповнювач-полімер і характеристики отриманих КМ нановуглець-ЕД20 та нановуглець-КО наведено в Додатку А (А.4) і в таблицях А.4.1-А.4.7.

Виявилося, що компактовані зразки ТРГ-ЕД20 та (ТРГ-Ni)-ЕД20 мають відносно високу поруватість ($P \sim 0,30$) в порівнянні з чистим компактованим ТРГ та ТРГ-Ме (див. табл. А4.1), що пов'язано як із поруватою структурою самого терморозширеного графіту, так і з особливостями пресування просочених розчином епоксидної смоли порошків ТРГ та ТРГ-Ni: після їх просочення та наступного отвердження частинки ТРГ (ТРГ-Ni) стають більш жорсткими і менш пластичними, що значно погіршує їх здатність до пресування, не відбувається легкого розшарування частинок ТРГ і ковзання пластинок графіту і їх вирівнювання під дією тиску. Густина КМ дисперсний графіт-епоксидна смола виявилася вищою (див. табл. А.4.2), ніж пресованих КМ ТРГ-ЕД20, що можна пояснити безпоруватою структурою макропластинок природного дисперсного графіту. Відповідно і поруватість композитів

приблизно в 2,5 рази нижча ($P \sim 0,12$), ніж в КМ ТРГ-ЕД20 і практично не залежить від вмісту графіту в КМ.

При невисокому вмісті ТРГ, ТРГ2 в епоксидних композитах (до 10 ваг%) об'ємні зразки КМ можна отримати лише методом виливання (викладання) суміші ЕД20-ТРГ(ТРГ2) у відповідні тефлонові форми. Для забезпечення однорідного розподілу вуглецевих наповнювачів в полімерній матриці проводилось ультразвукове диспергування композитної суміші. Встановлено, що чим більше рівень диспергування ТРГ в епоксидній матриці, тим менша поруватість отримуваних композитів (див. табл. А.4.3-А.4.4), що пояснюється руйнуванням поруватої структури ТРГ, при тривалому УЗ диспергуванні утворювані із ТРГ нанопластиинки графіту майже безпоруваті. Із порівняльного аналізу композитів із однаковим вмістом різних за структурою та морфологією вуглецевих наповнювачів (див. табл. 1.9), видно, що найбільш поруватий зразок КМ із ТРГ і найменша поруватість спостерігається для КМ із ГНП.

Таблиця 1.9
Характеристики епоксидних композитів із різними типами вуглецевих наповнювачів, вміст наповнювача 2 ваг%.

КМ	Густина, d , г/см ³	Поруватість, P	об. частка графіту, ϕ
Епоксидна смола	1,20	0,15	0
2ваг.%ТРГ	0,83	0,34	0,0075
2ваг.%ТРГ2	0,94	0,26	0,0084
2ваг.%ТРГ2д	0,97	0,23	0,0076
2ваг.%ГНП	1,13	0,10	0,0101
2ваг.%ВНТ	1,01	0,20	0,0096

1.5.2. Характер розподілу наповнювачів в полімерній матриці. Моделі опису структури композитів.

З метою встановлення характеру розподілу частинок вуглецевого наповнювача в полімерній матриці в залежності від типу наповнювача, його

вмісту та параметрів виготовлення зразків були проведені дослідження мікроструктури композитів методами електронної та оптичної мікроскопії.

На рис.1.31 наведено оптичні зображення композитів із наповнювачами, що мають каркасну форму ТРГ, ТРГ2 та ТРГ2д. Як видно із рис. 1.31 а, б, в композиті 1 ваг.%ТРГ-ЕД20, ТРГ рівномірно розподілений по всьому об'єму

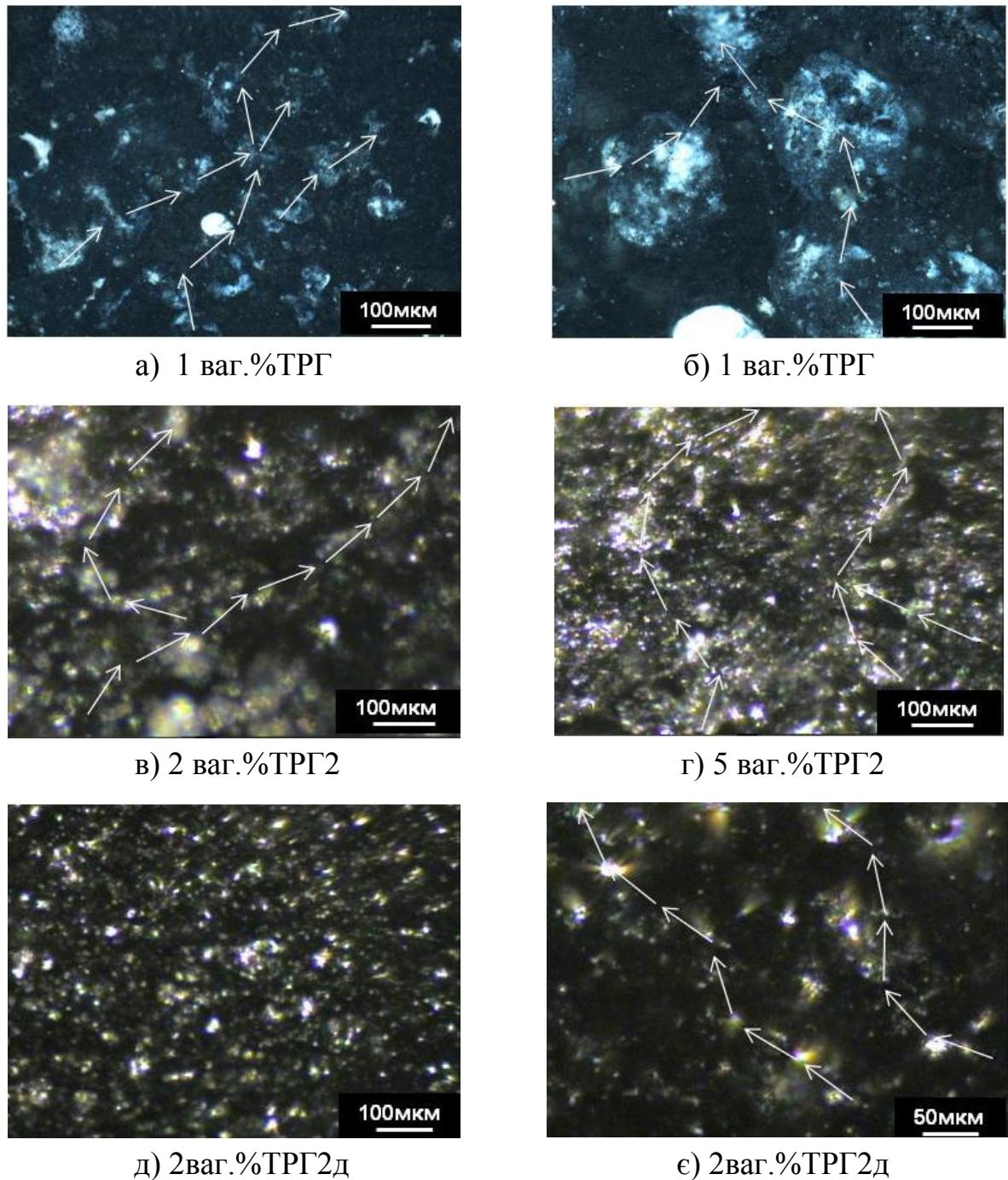


Рис. 1.31. Оптичні зображення епоксидних композитів із вмістом ТРГ різної дисперсності: а), б) - 1 ваг.%ТРГ, різні збільшення; в) – 2 ваг.%ТРГ2; г) - 5 ваг.%ТРГ2; д), е) - 2%ТРГ2д

зразка, але через досить великі розміри частинок ТРГ та їх комірчасту форму спостерігаються області мікронеоднорідностей в зразку. При збільшенні вмісту наповнювача кількість прямих контактів між частинками ТРГ збільшується і утворюється розгалужена сітка із частинок наповнювача ТРГ. Композити з використанням в якості наповнювача частинок ТРГ2 за характером розподілу наповнювача в епоксидній матриці схожі на композити з ТРГ (рис. 1.31 в, г) і через менші розмір і поруватість частинок ТРГ2 в порівнянні із частинками ТРГ, ці композити менш поруваті, наприклад, для композитів 2ваг.%ТРГ-ЕД20 поруватість складає 0,34, а для 2ваг.%ТРГ2 – 0,26 (табл. 1.9). Утворення неперервного кластеру ускладнюється тим, що розміри частинок менші, а кількість контактів через полімерний прошарок більша, але не суттєво і формування неперервного кластеру відбувається також при відносно невеликому вмісті наповнювача. Проведені електронно-мікроскопічні дослідження поверхні зразка ТРГ2-ЕД20 (рис.1.32 а, б) показали, що край частинок «замазані» полімером, отже кількість контактів графіт-полімер збільшується. Використання в якості наповнювача ТРГ2д, підданого дії ультразвуку, призводить до подальшого зменшення поруватості композитів ТРГ2д-ЕД20 (див. табл. 1.9) в порівнянні із КМ з ТРГ, що не піддавався додатковому диспергуванню. Тобто, в даному випадку отриманий КМ 2ваг.%ТРГ2д-ЕД20 має більшу густину, наповнювач розподілений достатньо рівномірно (рис. 1.31д), і, як видно з рис. 1.31е, частинки ТРГ утворюють скupчення, контакт між якими відбувається через прошарки смоли.

Результати оптичних та електронно-мікроскопічних досліджень зразків КМ із пластинчастими наповнювачами, наведені на рис. 1.33 та 1.32 в, г показали, що графітові нанопластиинки досить рівномірно розподілені в об'ємі епоксидної матриці. Це означає, що не утворюються скупчення частинок, при збільшенні вмісту вуглецевого компонента в КМ відбувається утворення неперервних кластерів з наповнювача, а також фрагментів кластерів (ланцюгові структури). Оскільки самі частинки майже не містять пор, то поруватість композиту 2ваг.% ГНП-ЕД20 є відносно невисокою і складає 0,10.

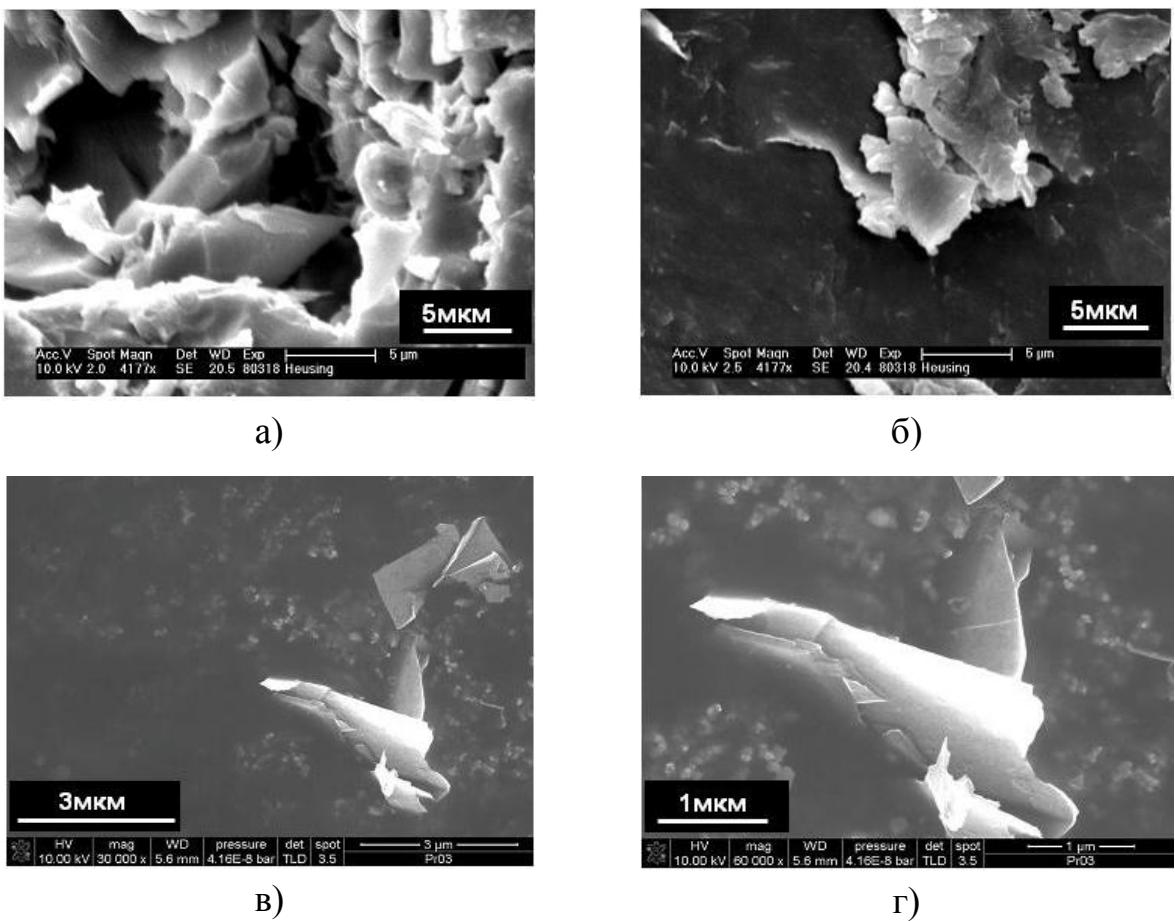


Рис. 1.32. Електронно-мікроскопічні зображення зразків 2ваг.% ТРГ2-ЕД20 (а, б) та 1ваг.%ГНП-ЕД20 (в, г) при різних збільшеннях

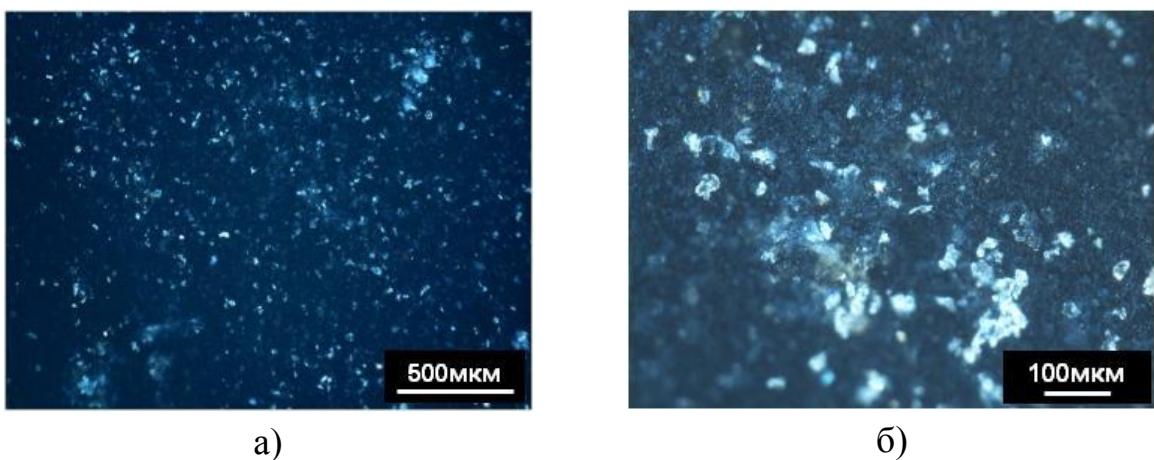


Рис. 1.33. Оптичні зображення зразка 1ваг.%ГНП-ЕД20

На рис. 1.34, наведено оптичні зображення епоксидного композиту із 1ваг.% ВНТ, а на рис. 1.35 - електронно-мікроскопічні зображення КМ із 2ваг.% ВНТ, із яких видно, що вуглецеві нанотрубки в епоксидній смолі

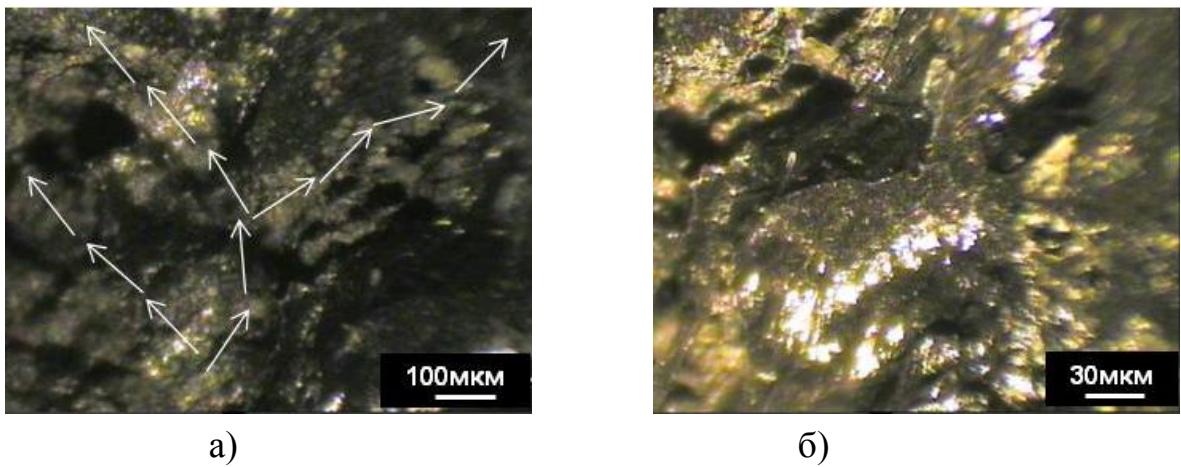


Рис. 1.34. Оптичні зображення зразків 1ваг.%ВНТ-епоксидна смола

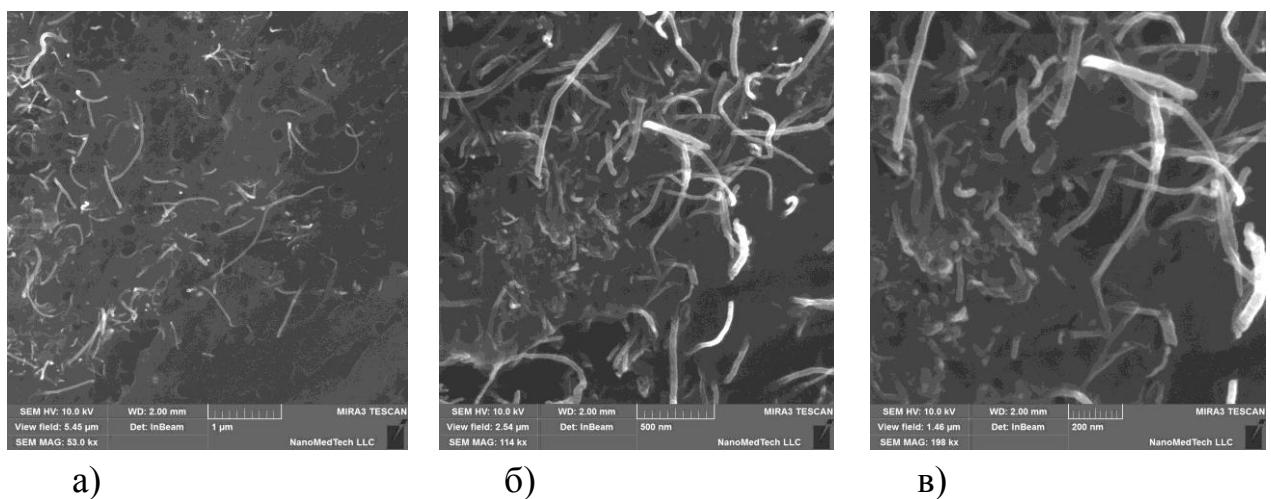


Рис. 1.35. Електронно-мікроскопічні зображення зразка 2ваг.% ВНТ-ЕД20 при різних збільшеннях

розділяються нерівномірно, з утворенням скучень, але завдяки високому коефіцієнту форми частинок ($AR \sim 10^3$) легко утворюють неперервний кластер. Поруватість матеріалу складає 0,20, тобто КМ ВНТ-епоксидна смола достатньо щільні (див. табл. 1.9). На рис. 1.35 видно неоднорідності розподілу ВНТ в епоксидній матриці та наявність неперервного кластеру. При збільшенні вмісту ВНТ до 2ваг.% спостерігається досить щільне розташування ВНТ, які пронизують зразок по всьому об'єму і чітко видно наявність окремих коротких фрагментів ВНТ, що свідчить про часткове руйнування ВНТ в процесі виготовлення композиту.

Отже, проведені дослідження мікроструктури полімерних композитів із

вуглецевими наповнювачами різних типів (їх класифікацію було представлено вище) показали, що характер розподілу вуглецевого наповнювача в полімерній матриці суттєво залежить від типу наповнювача, його вмісту та методу синтезу КМ. Утворювані в композитному матеріалі просторові структури із частинок вуглецевих наповнювачів умовно можна поділити на чотири основні типи і схематично це представлено на рис. 1.36.

Перший тип – це структури з ізольованими включеннями провідної фази в непровідній матриці, що реалізується при концентраціях частинок наповнювачів різної морфології, при яких ще не утворився неперервний кластер ($\phi < \phi_c$), частинки провідного наповнювача знаходяться або ізольовано одна від одної або їх окремі скupчення не мають контакту із сусідніми об'єднаннями частинок (рис. 1.36 а, б, в).

Три інших типи просторових структур із частинок наповнювача утворюються при більш високих концентраціях наповнювача ($\phi > \phi_c$), коли частинки об'єднуються, утворюючи окремі неперервні ланцюжки у випадку наповнювачів дископодібної форми (дисперсний графіт, графітові нанопластиинки) (рис. 1.36 г, д) або розгалужений нескінченний кластер із наповнювачів із структурою каркасного типу („червоподібні частинки” ТРГ, ТРГ2 і ТРГ2д як фрагменти ТРГ) (рис. 1.36 е) або переплетених між собою деформованих видовжених циліндрів (вуглецеві нанотрубки) (рис. 1.36 є). При однаковому об'ємному вмісті наповнювачів - дисперсного графіту і ГНП - , у випадку КМ із ГНП кількість графітових нанопластиинок є значно більшою, ніж пластинок дисперсного графіту (завдяки їх меншому латеральному розміру і нанотовщині), що сприяє більш ефективному процесу утворення неперервних ланцюжків із нанопластиинок графіту (див. рис. 1.36 г, д).

Для частинок з розгалуженою черв'ячною структурою (ТРГ, ТРГ2 та ТРГ2д) навпаки, великі розміри дозволяють легко об'єднуватись в провідні каркаси, низька питома вага дозволяє формувати провідну сітку в об'ємі полімеру при дуже малому вмісті наповнювача. Очевидно, що частинки ТРГ мають найбільшу довжину, в порівнянні із ТРГ2 і ТРГ2д, і тому швидше

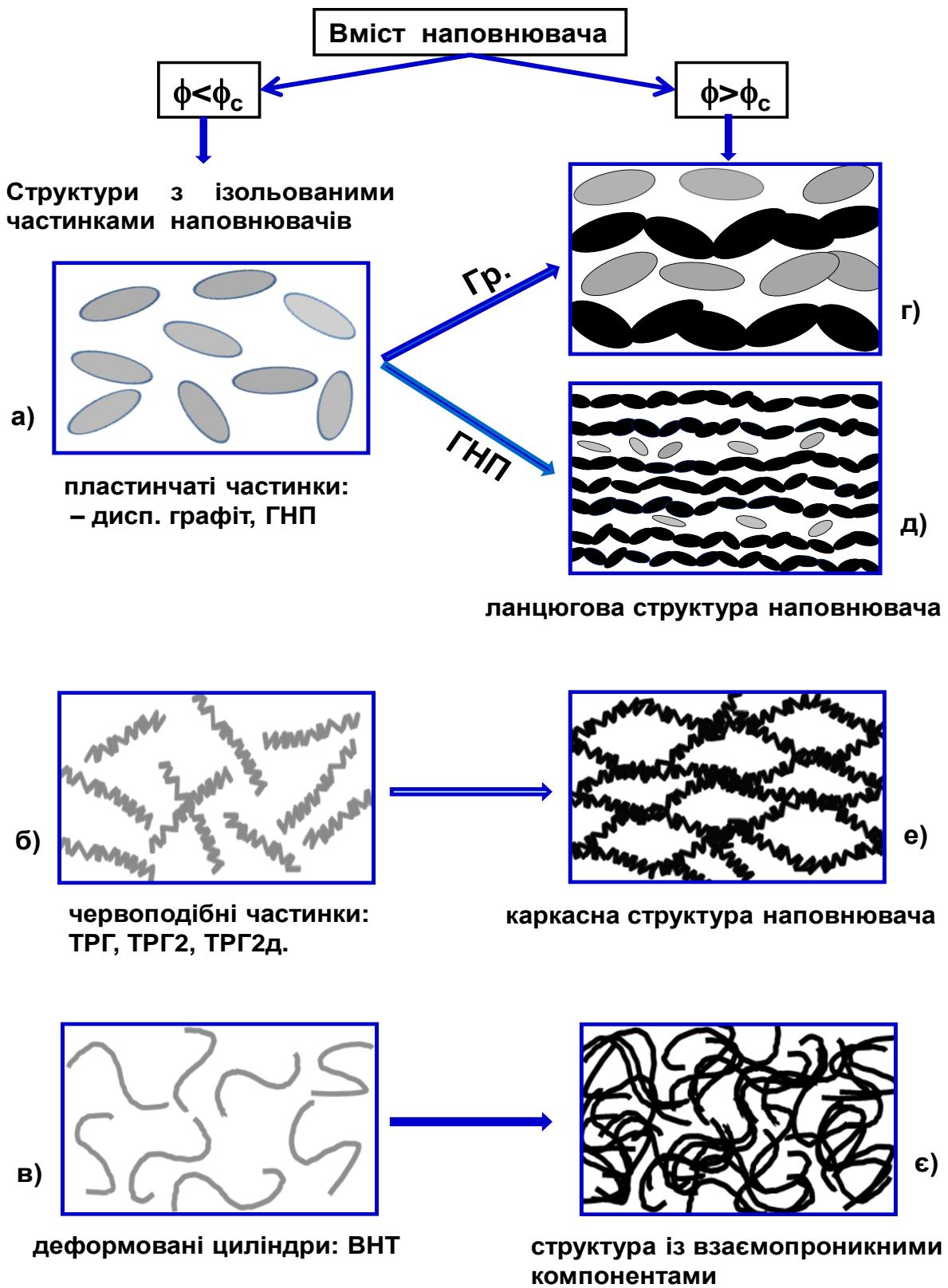


Рис. 1.36. Утворення просторових структур із частинок наповнювачів в полімерній матриці в залежності від їх об'ємного вмісту (ϕ), розміру і морфології; сірим кольором показано ізольовані частинки наповнювача

утворюють неперервний кластер в полімерній матриці у вигляді об'ємної каркасної структури. Завдяки високому значенню коефіцієнта форми частинок вуглецеві нанотрубки, які являють собою видовжені деформовані циліндри, легко формують неперервне провідне середовище.

Досліджуючи розподіл ВНТ в епоксидній матриці за допомогою оптичної мікроскопії (рис. 1.34), можна побачити, що утворюється структура, подібна до структури із взаємопроникними компонентами (див. рис. 1.36 е, е).

1.5.3. Низькотемпературна стабільність, пружні та міцністні характеристики епоксидних композитів з вуглецевим наповнювачем.

Наявність великої кількості міжфазних границь полімерна матриця-наповнювач і рівень міжфазної взаємодії, а також характер просторового розподілу частинок наповнювача в композиті можуть відігравати вирішальну роль у формуванні фізичних властивостей КМ [94, 95, 96]. Під дією зовнішніх чинників таких, як зміни температури, механічне навантаження, дія всебічного тиску і т.д. у таких композитах можуть відбуватись мікроструктурні перетворення, які призводять до змін характеристик композитів, зокрема таких як електро- та теплопровідність, механічні властивості. В зв'язку з цим, проблема забезпечення стабільності характеристик створюваних полімерних композитів є дуже актуальною [96, 97].

Було досліджено механічні характеристики композитів ТРГ-ЕД20 та ГНП-ЕД20, визначено вплив вмісту наповнювачів на ці характеристики при одновісному стисненні і низькотемпературну стабільність зразків. Зразки для досліджень мали форму циліндрів діаметром 6,5мм та довжиною від 14 до 19 мм, і проводилося їх одновісне стиснення за методикою, описаною в Додатку Б (Б.2).

В таблиці 1.10 наведено дані з модуля пружності E_{ef} та міцності $\sigma_{p(f)}$ при стисненні КМ вуглець-ЕД20, а рис. 1.37 ілюструє типові діаграми „навантаження-деформація”.

Таблиця 1.10.

Ефективний модуль Юнга E_{ef} та межа міцності $\sigma_{p(f)}$ при стисненні зразків КМ вуглець-ЕД20

Тип зразку	Т отвердження, °C	Номер циклу навантаження	σ_p , МПа	E_{ef} , МПа	$\sigma_{p(f)}$, МПа
ЕД20+ПЕПА+ДБФ	20→80	1→3, охолодж. до 77К 4→5	10	1580	42,8 крихке руйнування
10%ТРГ- ЕД20+ПЕПА+ДБФ	20→80	1→11, збільшення σ_p при кожному циклі	10→63	980	Зразок розплющився
5%ГНП- ЕД20+ПЕПА+ДБФ	20→80	1→3 4	10,4 38,7	1227	38,7
5%ГНП- ЕД20+ПЕПА+ДБФ	20→80, охолодж. до 77К і нагрів до 293К (2 год.)	1→3 4	10,4 30,3	1323,1	30
10%ГНП- ЕД20+ПЕПА+ДБФ	20→80	1→3 4	10,5 22,4	1452	27,6
10%ГНП- ЕД20+ПЕПА+ДБФ	20→80, охолодж. до 77К і нагрів до 293К (2 год.)	1→3 4	10,6 23,8	1132,6	розколювання при 25 МПа під 45°
10%ГНП- ЕД20+ПЕПА+ДБФ	20→80, кріудар до 77К і нагрів до 293К	1→3 4	10,6 24,2	1394,8	розколювання при 27,7 МПа під 45°

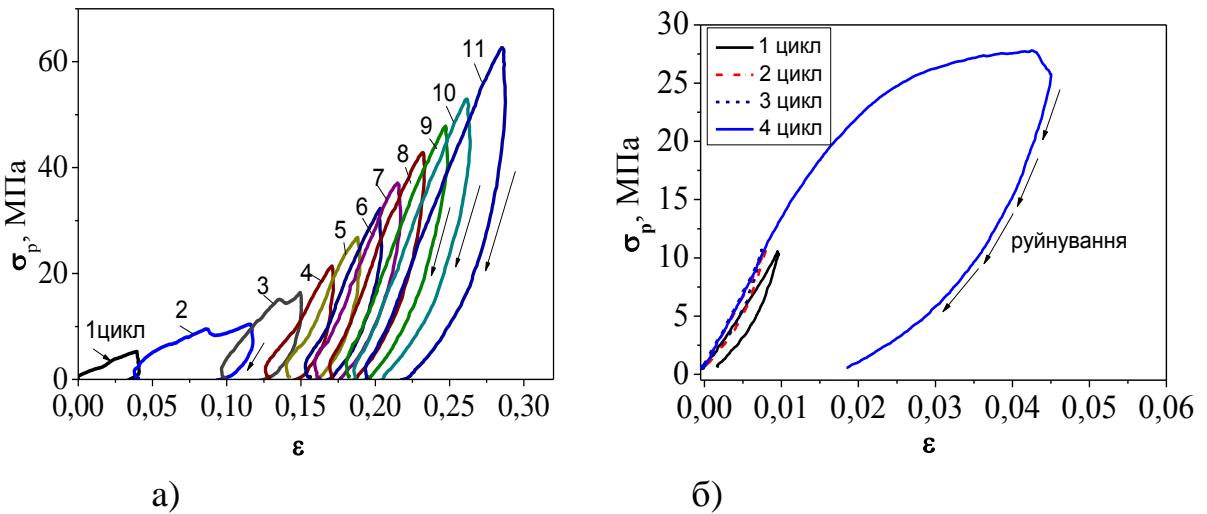


Рис. 1.37. Діаграми навантаження-деформація $\sigma_p(\epsilon)$: (а) 10 ваг.%ТРГ-ЕД20, (б) 10ваг.%ГНП-ЕД20

З аналізу результатів досліджень встановлено наступне:

- додавання терморозширеного графіту в епоксидну матрицю призводить до збільшення пластичності зразків за рахунок високої поруватості вихідних зразків, зменшення модуля Юнга і в'язко-пружного характеру руйнування при стисненні;
- додавання графітових пластинок в епоксидну матрицю ЕД20 призводить до часткового зменшення ефективного модуля Юнга, а також до зменшення межі міцності зразків при стисненні, причому, чим вищий вміст ГНП, тим більші ці зміни;
- поступове охолодження та нагрів, а також кріоудар зразків КМ ГНП-епоксидна смола призводить до зменшення модуля Юнга, а руйнування зразків стає більш крихким.

Висновки по розділу 1

1. Встановлено вплив параметрів термохімічної та ультразвукової обробки природного дисперсного графіту на структурно-морфологічні характеристики нанорозмірних графітових матеріалів і отримано графітові матеріали різної дисперсності – високопоруватий терморозширений графіт (ТРГ, ТРГ2, ТРГ2д) і графітові нанопластиинки із середнім діаметром 10 мкм і товщиною 20-40 нм.

2. Методами рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії та термомагнітних вимірювань встановлено вплив методів модифікування графітових матеріалів, типу металу на структурно-фазовий склад КМ графіт-метал і морфологічні особливості частинок металу.

3. Запропоновано класифікацію вуглецевих наноматеріалів за структурою та морфологією частинок і полімерних композитів з різними типами вуглецевих наповнювачів. Показано, що в залежності від структурного типу наповнювача формуються композитні матеріали з наступними типами просторової структури наповнювача: 1) ланцюгова структура наповнювача, при використанні пластинчатих частинок – дисперсного графіту або ГНП; 2) каркасна структура наповнювача при використанні червоподібних частинок ТРГ, ТРГ2, ТРГ2д.; 3) структура з взаємопроникними компонентами при використанні ВНТ у якості наповнювача.

4. Експериментально досліджено механічні характеристики компактованих зразків ТРГ і запропоновано модель руйнування зразків ТРГ. Показано, що руйнування зразків при стисненні вздовж вісі C відбувається за рахунок збільшення тиску газу в закритих порах при механічному навантаженні і підвищенні температури, а при стисненні в напрямку, перпендикулярно вісі C починається при значно менших механічних навантаженнях (~ 6 МПа) за рахунок розвороту графітових пластинок, яке починається з торців зразка.

5. Досліджено низькотемпературну стабільність механічних властивостей епоксидних композитів із терморозширенім графітом та графітовими нанопластинками.

Наведені в даному розділі результати опубліковані автором у роботах [74, 85, 89, 98-121].

РОЗДІЛ 2

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТІВ ВУГЛЕЦЬ-ПОЛІМЕР

2.1. Вступ. Електричні властивості композитів вуглець-полімер

Як відомо, для опису в макроскопічному масштабі таких властивостей КМ, як теплопровідність, електропровідність та пружні модулі використовують зазвичай дві основні моделі – теорія переколяції [122] та наближення ефективного середовища [123-125].

Теорія переколяції працює у випадку використання двох компонентів, різниця в провідності яких перевищує 10^5 разів і в околі фазового переходу діелектрик-провідник - це геометричний фазовий перехід другого роду [122]. В околі критичної концентрації може відбуватись також і різка зміна (стрибок) інших властивостей композиту - теплопровідності, діелектричної проникності, тощо [126, 127]. Для прогнозування електропровідності КМ було запропоновано цілий ряд моделей, в перших із яких основними параметрами були об'ємний вміст наповнювача і його власна електропровідність. Але реально є ще декілька параметрів, що впливають на електропровідність КМ, а саме: 1) структурно-морфологічні особливості наповнювача (розміри частинок, їх форма); 2) орієнтація частинок наповнювача і їх просторовий розподіл в полімерній матриці; 3) кристалічність полімерної матриці і міжфазна взаємодія між компонентами. Так, для сферичних частинок наповнювача чим менший розмір частинок, тим менший поріг переколяції [128]. З іншого боку, для частинок наповнювача із коефіцієнтом форми $AR > 1$ і при широкому розподілі величини AR поріг переколяції зменшується при збільшенні AR [129].

Оскільки ці перераховані параметри по-різному впливають на електропровідність КМ, було розроблено цілий ряд моделей, представлених в літературі, які можна розбити на чотири основних групи – статистичну, термодинамічну, геометричну і структурно-орієнтовану моделі, детальний

аналіз цих моделей представлений в роботах [130-133].

Більшість моделей, представлених в літературі – це *статистичні* моделі переколяції [126, 134], що базуються на ймовірності утворення контактів між частинками наповнювача, які утворюють нескінчений кластер в композиті. В ранніх моделях переколяції розглядалось протікання по вузлах або по зв'язках, але необхідні були подальші розрахунки для перетворення передбачених значень в об'ємну частку наповнювача. Ці моделі не є достатньо точними для розрахунку електропровідності. Тим не менш, вони стали основою для багатьох більш пізніх моделей електропровідності, які краще описують електропровідність КМ [135-138]. В рамках такого розгляду, кожній точці простору з імовірністю $P = \phi$ (ϕ - відношення об'єму провідної фази (σ_f) до загального об'єму системи) відповідає провідність $\sigma = \sigma_f$ і з імовірністю $1-P$ провідність $\sigma = \sigma_p$. Індекс f позначає наповнювач, а індекс p – матрицю.

Поріг протікання (ϕ_c) в цьому випадку рівний мінімальній частці простору, зайнятій провідними областями, при якій система ще є провідною. При зміні ϕ в межах від 0 до 1 електропровідність композиту збільшується від σ_p до σ_f , що зазвичай може складати до 20 порядків. Збільшення σ відбувається немонотонно: найбільш різка її зміна спостерігається у вузькій області концентрацій наповнювача, що дозволяє говорити про перехід діелектрик-метал або переколяційний перехід, при ϕ , рівній порогу протікання. Порогова об'ємна частка провідних частинок наповнювача $\phi = \phi_c$, при якій відбувається перехід до електропровідного стану, є основною характеристикою переколяції.

Зазвичай, в околі переколяційного порогу спостерігається степенева залежність електричних, механічних, магнітних та теплових характеристик композитів від об'ємного вмісту наповнювача ϕ . Наприклад, концентраційна залежність електропровідності $\sigma(\phi)$ біля точки переколяції описується наступними скейлінговими залежностями для областей вище та нижче переколяційного порогу, відповідно:

$$\sigma = \sigma_f (\phi - \phi_c)^t, \quad \phi > \phi_c \quad , \quad (2.1)$$

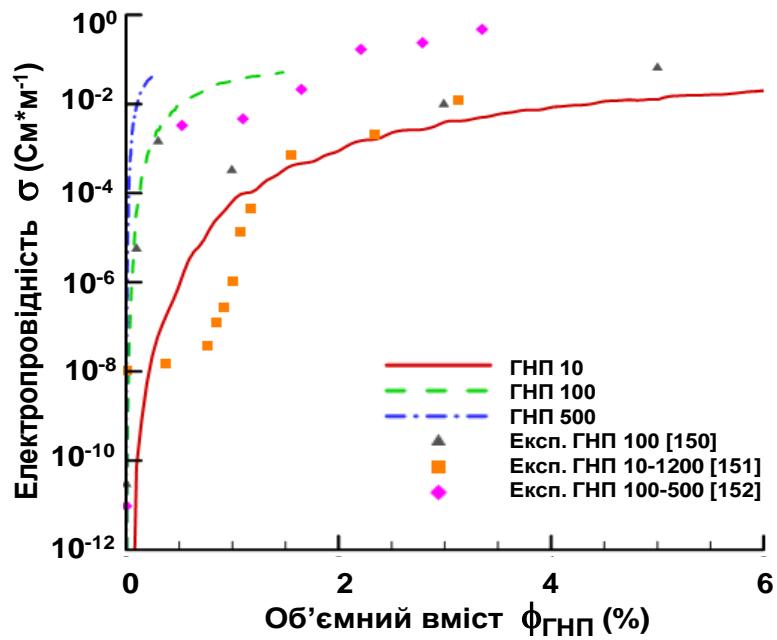
$$\sigma = \sigma_p (\phi - \phi_c)^{-s} \quad \phi < \phi_c \quad , \quad (2.2)$$

де t , s – критичні індекси, ϕ_c – так званий поріг переколяції, σ_f та σ_p – величини, пов’язані із електропровідністю провідної і діелектричної фаз, відповідно.

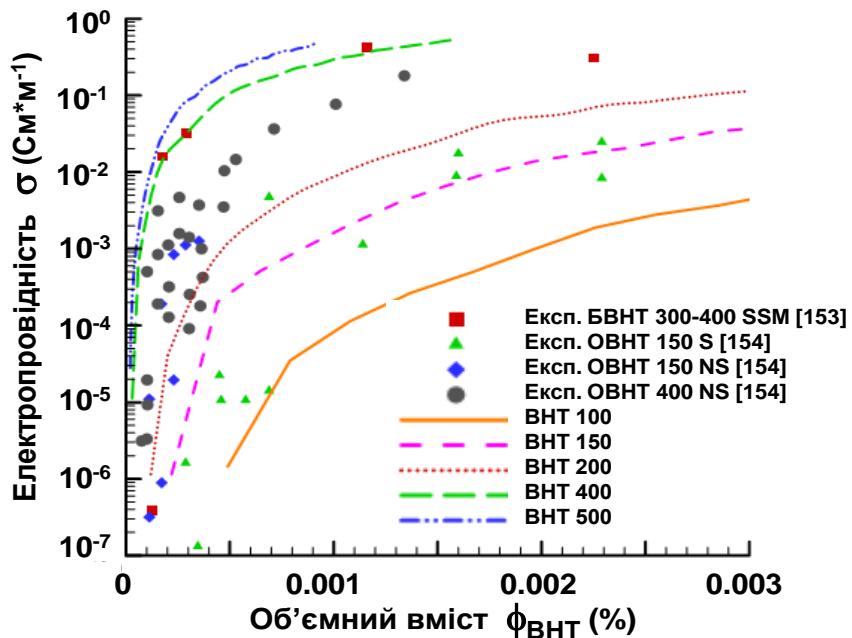
Показники s і t залежать від розмірності системи: для випадкової переколяції $s = t \approx 4/3$ для двовимірної системи та $s \approx 0,75$, $t \approx 2$ для тривимірної системи [127]. Проте, в багатьох системах спостерігається величина t значно більша, ніж 2,0 [139-141]. В загальному випадку це може бути викликано тим, що електропровідність композиту стає тензорною величиною, тобто існує анізотропія електропровідності композиту [142]. Анізотропія в переколяційних системах може бути пов’язана як з анізотропією властивостей частинок наповнювача, так і з анізометричною формою частинок наповнювача і їх орієнтуванням в полімерній матриці.

Поріг переколяції для анізометричних частинок (волокна, циліндри, диски) зазвичай набагато нижчий [143-147], ніж для частинок сферичної або сфериодної форми. В роботах [148-155] досліджено взаємозв’язок між величиною порогу переколяції ϕ_c та коефіцієнтом форми частинок AR для різних ступенів дисперсності наповнювачів. На рис. 2.1 наведено залежності порогу переколяції від вмісту вуглецевих наповнювачів і їх коефіцієнту форми AR , із якого видно, що при збільшенні анізометричності частинок наповнювача поріг переколяції зменшується, особливо для КМ із вуглецевими нанотрубками. Низьке значення величини переколяційного переходу спостерігалося також для композитів, де частинки ізолятора значно перевищували частинки провідної фази за розмірами [156-158]. Показано, що величина порогу переколяції зменшується зі збільшенням відношення розмірів частинок матриці до частинок наповнювача $w = R/r$ [159, 160].

Отже, як видно з наведених вище даних, теорія переколяції може кількісно і якісно в деяких випадках описати властивості композитного матеріалу, однак,



а)



б)

Рис. 2.1. Залежність порогу перколляції електропровідності полімерних композитів від вмісту і коефіцієнту форми вуглецевих наночастинок: а) КМ із графітовими нанопластинками (ГНП); б) КМ із вуглецевими нанотрубками (ВНТ), точки – експеримент [150-154], лінії – розрахунок [149]

в класичному вигляді вона не враховує особливостей структури наповнювача і матриці, а також характеру взаємодії між ними.

Властивості поверхні наповнювача і матриці мають значний вплив на електропровідність композитів, оскільки визначають рівень міжфазної взаємодії компонентів [161]. Рівень змочування полімером поверхні наповнювача визначається різницею у величинах поверхневої енергії компонентів [162]. Невелика різниця у величинах поверхневої енергії полімера та наповнювача призводить до покращення змочування частинок наповнювача полімером. Краще змочування означає, що велика кількість полімеру покриває поверхню частинок наповнювача, що змінює розподіл наповнювача всередині матриці. Це призведе до збільшення порогу переколяції і загального електроопору композиту, оскільки необхідна більша кількість наповнювача, щоб частинки наповнювача почали контактувати між собою. Саме з цієї причини, необхідна дещо більша різниця між поверхневими енергіями наповнювача і полімеру. Запропонована в роботах Мамуні і ін. [162,163] модель електропровідності композитів, що враховує величини поверхневої енергії наповнювача та полімера і в'язкість розплаву полімеру, представляє групу **термодинамічних** моделей. В рамках цієї моделі показано, що характер переколяції залежить не тільки від кількості частинок наповнювача та їх розмірів, а й від міжфазної взаємодії полімер-наповнювач:

$$\log \sigma = \log \sigma_c^* + (\log \sigma_m - \log \sigma_c) \left(\frac{1 - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^k \quad i$$

$$k = \frac{K \phi_c}{(\phi - \phi_c)^{0.75}}, \quad K = A - B \gamma_{pf}, \quad (2.3)$$

де σ - електропровідність композиту, σ_c^* - електропровідність при $\phi = \phi_c$, σ_m - електропровідність при $\phi = F$, де F - параметр пакування (максимально можливий об'ємний вміст наповнювача в КМ), що залежить від коефіцієнту форми частинок наповнювача; γ_{pf} - міжфазна напруженість; A і B - константи. Величина k залежить від об'ємної частки наповнювача, порогу

перколоції і обчислюється із рівняння Фуке [164]:

$$\gamma_{pf} = \gamma_p + \gamma_f - 2(\gamma_p \gamma_f)^{0.5}, \quad (2.4)$$

де γ_p та γ_f - поверхнева енергія полімеру і наповнювача, відповідно.

Ця модель гарно описує дані, отримані для різних полімерів, наповнених сажею [133, 162, 146, 149, 150], але не дає задовільного узгодження розрахованих і експериментальних даних для КМ із іншими типами наповнювачів.

Геометрична модель перколоції була запропонована для прогнозування електропровідності спечених сумішей провідних і ізоляційних порошків. Основним припущенням цієї моделі є те, що під час процесу спікання ізоляційний матеріал формується у вигляді кубічних частинок правильної форми, у той час як електропровідні частинки розташовуються на поверхні частинок полімеру. Основні параметри, які використовуються при визначенні провідності є діаметр не спечених частинок або довжина ребра спечених частинок. Добре відома модель цього класу, запропонована в роботі Malliaris i Turner [165]. Є два рівняння, що використовуються для прогнозування двох величин – порогу перколоції і об'ємної частки наповнювача, коли електропровідність вже не зростає. В цих рівняннях використовуються діаметр частинок, ймовірність утворення довгих смуг із електропровідних частинок на поверхні частинок полімеру.

Структурно-орієнтовані моделі засновані на фізичному конструюванні кінцевого композиту. На електропровідність композитних матеріалів часто впливають структурні особливості наповнювачів, зокрема такі, як аспектне відношення AR і орієнтування частинок наповнювача в полімерній матриці, яке є результатом методу виготовлення КМ. Наприклад, ліття під тиском композитних матеріалів призводить до вирівнювання наповнювачів в полімерній матриці при видавлюванні із сопла або пресуванні у формі. Це призведе до того, що електропровідність буде відрізнятись за величиною в залежності від напрямку вимірювань. При цьому можуть руйнуватись частинки

наповнювача – змінюється їх коефіцієнт форми AR . Одна із структурно-орієнтованих моделей електропровідності була запропонована Нільсеном [166], в якій електропровідність КМ є функцією AR і координатного числа наповнювача:

$$\sigma_c = \sigma_p \frac{1 + AB\phi_f}{1 - B\Psi\phi_f} ; \quad B = \frac{\sigma_f/\sigma_p - 1}{\sigma_f/\sigma_p + A} ; \quad \Psi \approx 1 + \left(\frac{1 - F}{F^2} \right) \cdot \phi_f , \quad (2.5)$$

де σ_f – провідність наповнювача, ϕ_f – концентрація наповнювача, σ_p – провідність полімеру, F – параметр пакування. В цій моделі A – функція AR частинок наповнювача, а B зазвичай близький до 1 для полімерів. Виявилося, що це співвідношення гарно описує теплопровідність КМ і є зовсім неефективним для прогнозування електропровідності КМ [167]. Вебер і Камал [168] запропонували дві моделі, параметрами якої є об'ємний вміст наповнювача і його електропровідність, його розміри, аспектне відношення AR і орієнтація частинок наповнювача.

Теорія ефективного середовища є досить результативним методом для опису багатьох систем [169], зокрема таких явищ в них, як електро- та теплопровідність, надпровідність, дифузія в поруватих твердих тілах, магнітна сприйнятливість в невпорядкованих сплавах і т. інш. [124]. На відміну від теорії переколяції, теорія ефективного середовища використовується для систем, в яких співвідношення між властивостями компонентів є граничною величиною ($\leq 10^5$) і інколи переколяція в явному вигляді не відбувається. В ряді випадків теорія ефективного середовища добре узгоджується із теорією переколяції і дає коректні значення порогу переколяції для КМ. В рамках теорії ефективного середовища розглядаються електричні властивості випадкової розупорядкованої бінарної суміші. Передбачається, що кожна частинка оточена середовищем, що має ефективну провідність суміші. В так званому симетричному середовищі Бруггемана весь об'єм заповнений частинками з необмеженим діапазоном розмірів і змішаних між собою в певних пропорціях. Асиметричне середовище Бруггемана заповнене рівномірно покритими

частинками із необмеженим діапазоном розмірів, для яких об'ємне відношення покриття до внутрішнього об'єму є однаковим для всіх зерен [125]. І проміжна ситуація між цими двома випадками це коли жодна із фаз не покриває повністю зерна іншої фази. Схематичні картинки трьох типів середовищ наведені на рис. 2.2.

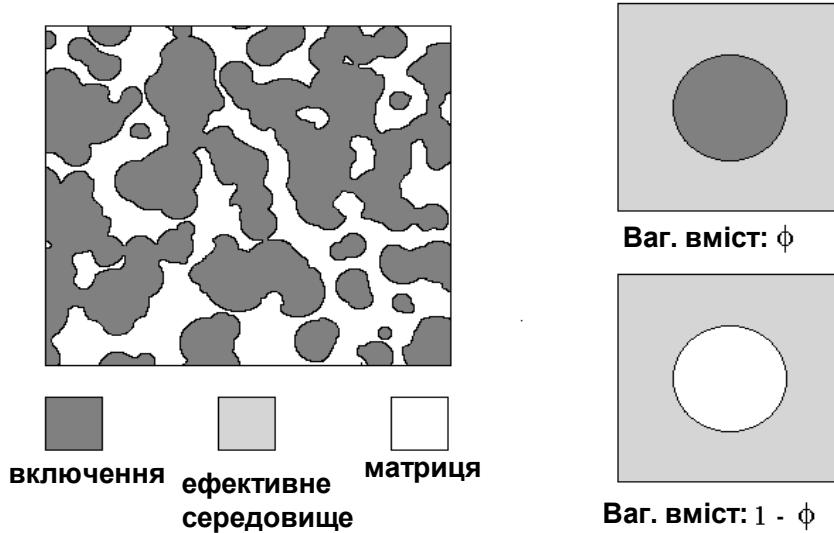


Рис. 2.2. Реальне середовище (схематично) та самоузгоджені включення в ефективному середовищі [125]

В роботах [135, 170] була запропонована агрегатна структурна модель, в якій усунуто недоліки теорії ефективного середовища [124, 136] і узагальненої теорії ефективного середовища McLachlan's і поєднано особливості моделі перколоції і теорії ефективного середовища. В роботі [137] авторами на основі аналізу попередніх робіт, для опису електропровідності бінарних систем було запропоновано наступне співвідношення:

$$\frac{f \cdot \left(\sigma_p^{\frac{1}{t'}} - \sigma_m^{\frac{1}{t'}} \right)}{\left(\sigma_p^{\frac{1}{t'}} + A \sigma_m^{\frac{1}{t'}} \right)} + \frac{\phi \cdot \left(\sigma_f^{\frac{1}{t'}} - \sigma_m^{\frac{1}{t'}} \right)}{\left(\sigma_f^{\frac{1}{t'}} + A \sigma_m^{\frac{1}{t'}} \right)} = 0 , \quad (2.6)$$

де f - об'ємна частка полімеру, індекси p , m , f відповідають фазі полімеру, середовища (КМ) та наповнювача, $f + \phi = 1$, $A = (1 - \phi_c)/\phi_c$.

В цій моделі критичний індекс t' може бути розрахований або визначений із апроксимуючих кривих і є функцією коефіцієнтів деполяризації частинок

наповнювача і матриці.

В роботі [171] представлено результати дослідження електропровідності композитів ВНТ-епоксидна смола, для опису якої було запропоновано наступний вираз:

$$\sigma_{sample} \approx \frac{l}{2\pi \cdot r^2} \cdot \frac{\Phi^{2x+1}}{R + R_c}, \quad (2.7)$$

де r , l - радіус та довжина однієї частинки (нанотрубки), R - опір однієї частинки, R_c – опір контакту з наступною частинкою, Φ - вагова концентрація наповнювача. Величина показника ступеню x визначається із експериментальних концентраційних залежностей електропровідності композитів. В роботі представлено оціночні значення величин контактного опору для різних розмірів частинок наповнювача, яка склала 10^5 Ом для матеріалів, досліджених в [172,173], 10^6 Ом в [174], 10^7 Ом в [175] і 10^3 Ом в [176]. Найменша величина контактного електроопору спостерігалась для частинок діаметром 100 нм.

Тенденцією останніх років є використання декількох наповнювачів (в основному суміші), що може значно покращувати характеристики створюваних КМ, такі як електро- та теплопровідність, пружні характеристики – міцність, модуль Юнга, температура склування та механічні втрати в порівнянні із КМ, де використовується один наповнювач. Додавання в полімерну матрицю багатокомпонентних наповнювачів сприяє процесу взаємодії між цими наповнювачами. Так, в КМ на основі поліетилену з графітовими частинками і вуглецевими волокнами [176], а також в КМ із сажею та вуглецевими волокнами (ВВ) [177, 178] спостерігався синергетичний ефект, що призводив до покращення електропровідності КМ. Механізм підвищення електропровідності полягає у подвійній перколоції і відображає роль ВВ у підвищенні зв'язності електропровідних шляхів. Співіснування двох електропровідних сіток, утворених із частинок сажі та із вуглецевих волокон, що підсилюють одна одну, призводить до значного покращення електричних характеристик КМ, оскільки волокнистий наповнювач взаємодіє із сферичними

частинками сажі, що стимулює процес утворення електропровідної сітки в полімерній матриці. Синергетичний ефект може проявлятись в покращенні електричних чи теплових властивостей КМ навіть тоді, коли один із наповнювачів не є високоелектро- чи теплопровідним. Так, в роботі [179] досліджувались КМ на основі поліефіралкоксикетону із гібридним наповнювачем SiC і вуглецевими волокнами (ВВ) і спостерігалось значне покращення теплопровідності в КМ, що є результатом формування ефективних теплових шляхів в КМ. В останній час з'являються також роботи, в яких представлені результати досліджень КМ із нанорозмірними наповнювачами та їх сумішами. Так, в роботі [180] було показано, що додавання ВНТ в КМ із сажею збільшує електропровідність КМ. Крім того, частинки сажі також підвищують в'язкість та тріщиностійкість нанокомпозитів, таким чином підтверджуючи синергетичний ефект сажі як багатофункціонального наповнювача. Новизна цієї роботи полягає в тому, що синергизм є результатом комбінації двох електропровідних наповнювачів як з унікальною геометричною формою і різним AR, так і з різними характеристиками дисперсності.

В останній час приділяється багато уваги дослідженням механічних [181-185], теплових [185-186] та електричних [88, 187-190] властивостей ряду об'ємних зразків із компактованого ТРГ. Умовно пресовані зразки ТРГ можна представити як композитну гетерогенну систему: наповнювач – частинки ТРГ, матриця – повітря. В зв'язку з цим, для опису в макроскопічному масштабі таких властивостей компактованих ТРГ, як теплопровідність, електропровідність та пружні модулі також можна використовути дві основні моделі – теорія переколяції [122] та наближення ефективного середовища [123-125]. В роботах [88, 138, 184, 185] автори запропонували застосувати для опису електро- σ , теплопровідності λ та модулів пружності E пресованих зразків терморозширеного графіту переколяційний підхід. В такому випадку порогом переколяції є деяка критична густина зразка d_c , при якій стає можливою електропровідність, а густина d_r – так званий поріг жорсткості,

при якій стають ненульовими модулі пружності:

$$\sigma \sim (d_{KM} - d_c)^t \sim (\phi - \phi_c)^t; \quad \lambda \sim (\phi - \phi_c)^t; \quad E \sim (d_{KM} - d_r)^\tau \sim (\phi - \phi_c)^\tau, \quad (2.8)$$

де d_{KM} – густина зразка, $\phi = d_{KM} / d_M$ - об'ємний вміст твердої фази графіту, t – критичний індекс, а критичний індекс τ може бути як більшим, так і майже рівним t , в залежності від того, які напруження в зразку переважають.

В рамках моделі Кірквуда-Кітінга [132] показано, що $d_r/d_c \approx 8/5$, тобто поріг провідності завжди менше порогу жорсткості в компактованих ТРГ.

Як вже відзначалося, при компактуванні ТРГ відбувається орієнтування графітових пластин перпендикулярно до вісі компактування в результаті чого з'являється анізотропія властивостей, яка зростає зі збільшенням густини зразків. Крім того, ця анізотропія може бути різною по висоті зразка вздовж вісі пресування, локальна густина d_i максимальна у верхній та нижній частинах зразка і мінімальна всередині, отже маємо ефективну усереднену густину зразка, і відповідно усереднені по всьому об'єму зразка такі характеристики, як теплопровідність, електропровідність і т.д. [191].

Підсумовуючи вище викладене, можна зробити висновок, що запропоновані моделі для опису електропровідності не є універсальними і можуть бути використані лише в першому наближенні, оскільки не враховують структурно-морфологічних особливостей частинок електропровідного наповнювача, характеру їх контактування між собою при утворенні електропровідного неперервного кластеру і особливостей електропереносу в місцях контактування, орієнтації частинок наповнювача відносно напрямку дії електричного поля. В зв'язку з цим, основним завданням при дослідженнях композитних матеріалів вуглець-полімер було моделювання порогу переколяції в композитах із наповнювачами різної морфології і розробка адекватної моделі електропровідності, яка враховує як структурно-морфологічні особливості частинок вуглецевого наповнювача, так і характер їх просторового розподілу в полімерній матриці.

2.2. Електропровідність композитних матеріалів з вуглецевими наповнювачами

З метою визначення, як структурно-морфологічні особливості вуглецевого наповнювача впливають на явища електротранспорту в КМ полімер-вуглець, були досліджені електричні властивості полімерних композитів із наповнювачами різних типів, класифікація яких була представлена в розділі 1, а дослідження епоксидних композитів із бінарним наповнювачем - графітові нанопластинки (ГНП) та вуглецеві волокна (ВВ) - дозволило встановити вплив комбінації наповнювачів різного типу та морфології на характер переколяційного переходу і величину електропровідності в таких КМ. Перелік виготовлених для досліджень зразків представлений в Додатку А (А.4) в таблицях А.4.1-А.4.7, а опис установки для дослідження температурних залежностей електроопору зразків наведений в Додатку Б (Б.3).

2.2.1. Концентраційні залежності електропровідності КМ вуглець-полімер.

Композити із вмістом наповнювачів до 10 ваг.%.

В таблиці 2.1 представлено характеристики досліджених епоксидних КМ такі, як густина, поруватість, величина питомого електроопору, а на рис. 2.3 - концентраційні залежності електропровідності цих композитів. Як видно із наведених на рис. 2.3 даних, усі криві мають переколяційний характер, але існує відмінність у поведінці залежностей $\sigma_{km}(\phi)$ для КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів: найменші пороги переколяції ϕ_c і різкий переколяційний перехід спостерігаються для КМ із ТРГ і ВНТ, а при зменшенні розмірів частинок ТРГ і зміні їх морфології (комірчаста структура частинки ТРГ → пластинчаста структура частинок ГНП) в результаті повторної термохімічної та ультразвукової обробки відбувається поступове збільшення порогу переколяції ϕ_c і ширини переколяційного переходу $\Delta\phi_c$. І найбільший

Таблиця 2.1

Характеристики епоксидних композитів вуглець-ЕД20

Вміст наповнювача		d_{KM} , г/см ³	P	ρ_{ab} (293К), Ом·м
C , ваг.%	ϕ , об.ч.			
1	2	3	4	5
Гр.-ЕД20				
0	0	1,20		$1 \cdot 10^{12}$
5	0,026	1,10	0,14	$5,6 \cdot 10^{10}$
10	0,56	1,18	0,09	$9,5 \cdot 10^8$
20	0,115	1,22	0,11	$2,1 \cdot 10^5$
30	0,15	1,16	0,21	9,4
40	0,24	1,34	0,12	$5,0 \cdot 10^{-1}$
ТРГ-ЕД20				
0,5	0,0024	1,07	0,15	$2,1 \cdot 10^8$
1	0,0038	0,85	0,32	$3,0 \cdot 10^2$
1,5	0,0062	0,92	0,27	$7,6 \cdot 10^{-1}$
2	0,0075	1,00	0,34	$7,6 \cdot 10^{-2}$
5	0,011	0,49	0,62	$2,0 \cdot 10^{-2}$
10	0,031	0,70	0,45	$2,7 \cdot 10^{-3}$
ТРГ2-ЕД20				
2	0,008	0,94	0,26	$9,6 \cdot 10^7$
3,5	0,014	1,02	0,20	$7,7 \cdot 10^{-1}$
5	0,020	0,86	0,32	$2,7 \cdot 10^{-1}$
10	0,037	0,82	0,37	$7,4 \cdot 10^{-3}$
ТРГ2д-ЕД20				
1	0,005	1,21	0,04	$1,3 \cdot 10^{11}$
2	0,009	0,80	0,37	$1,8 \cdot 10^7$
5	0,019	0,79	0,38	$7,4 \cdot 10^{-1}$
10	0,032	0,67	0,49	$4,9 \cdot 10^{-2}$

Продовж, табл.2.1

1	2	3	4	5
ГНП-ЕД20				
1	0,005	1,20	0,10	$9,8 \cdot 10^{10}$
2	0,016	1,13	0,10	$6,0 \cdot 10^{10}$
3,5	0,018	1,16	0,09	$9,3 \cdot 10^8$
5	0,023	1,03	0,19	$5,6 \cdot 10^8$
6,5	0,033	1,13	0,16	$2,9 \cdot 10^5$
8,5	0,042	0,87	0,31	$2,7 \cdot 10^2$
10	0,047	1,05	0,20	8,5
ВНТ-ЕД20				
1	0,005	1,04	0,17	$1,9 \cdot 10^2$
2	0,010	1,01	0,20	8,6
5	0,025	1,05	0,18	$1,6 \cdot 10^{-1}$
10	0,040	0,84	0,35	$7,5 \cdot 10^{-1}$
ГНП+ВВ-ЕД20				
3	0,015	1,09	0,10	$6,6 \cdot 10^{10}$
5	0,025	1,10	0,11	$2,7 \cdot 10^6$
8,5	0,044	1,11	0,09	$2,1 \cdot 10^3$
10	0,051	1,12	0,11	$1,5 \cdot 10^3$

поріг переколяції спостерігається для КМ із дисперсним графітом.

В класичній теорії переколяційний перехід є різким, величина електропровідності σ стрибкоподібно змінюється, але в деяких досліджуваних системах переколяційний перехід дещо розмазаний і має певну ширину $\Delta\phi$. Ширину переколяційного переходу і поріг переколяції можна визначити з похідної концентраційної кривої: значення ϕ_c відповідає максимуму першої похідної [192], як це показано на рис. 2.4.

Аналіз отриманих концентраційних залежностей електропровідності досліджених КМ показав, що вони задовільно описуються як в рамках класичної моделі переколяції виразами (2.1), (2.2), так і в моделі ефективного

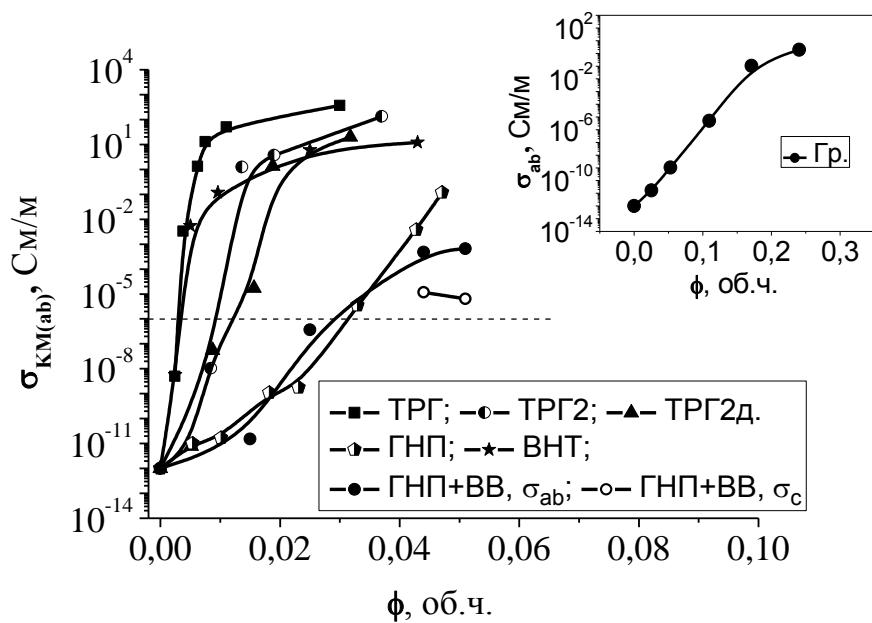


Рис. 2.3. Концентраційні залежності електропровідності для КМ з різними вуглецевими наповнювачами

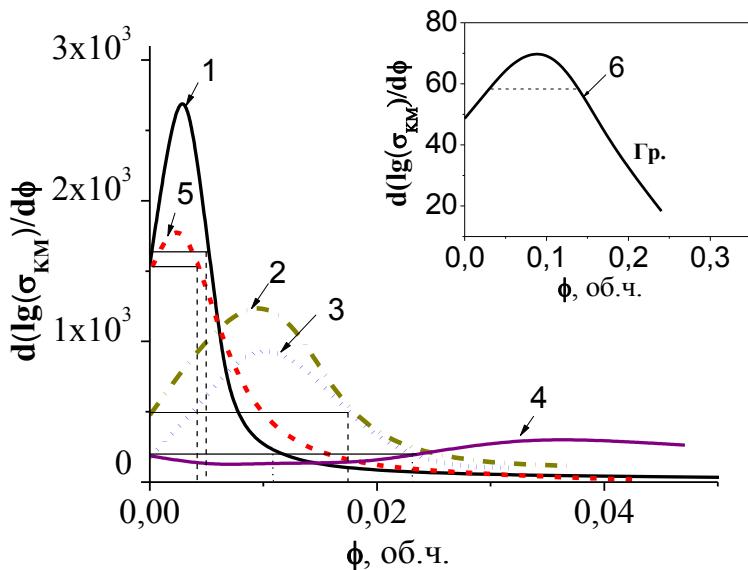
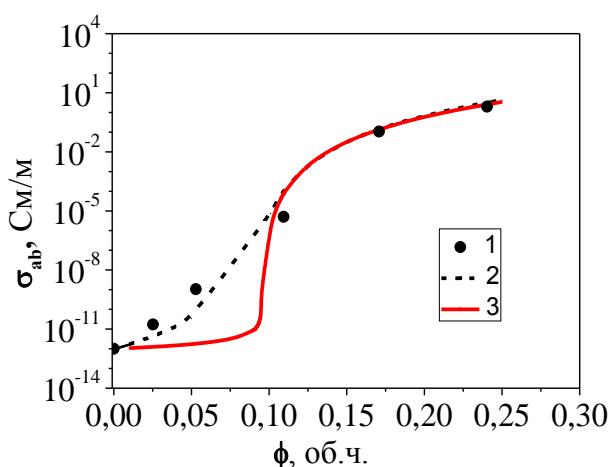
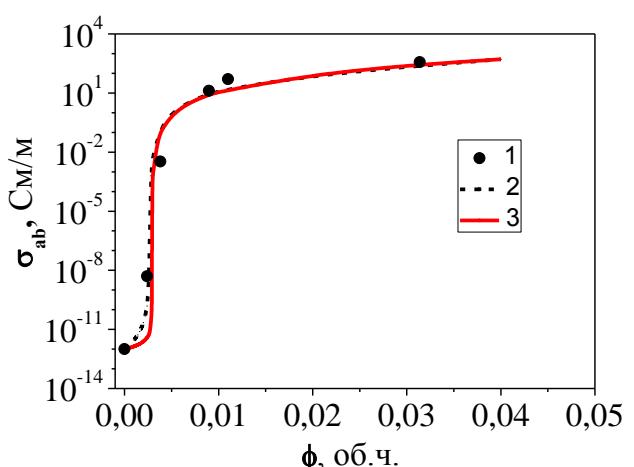


Рис. 2.4. Концентраційні залежності похідної електропровідності в області перколяційного переходу для КМ із вуглецевими наповнювачами: 1 – ТРГ; 2 – ТРГ2; 3 – ТРГ2д; 4 – ГНП; 5 – ВНТ; 6 – дисперсний графіт

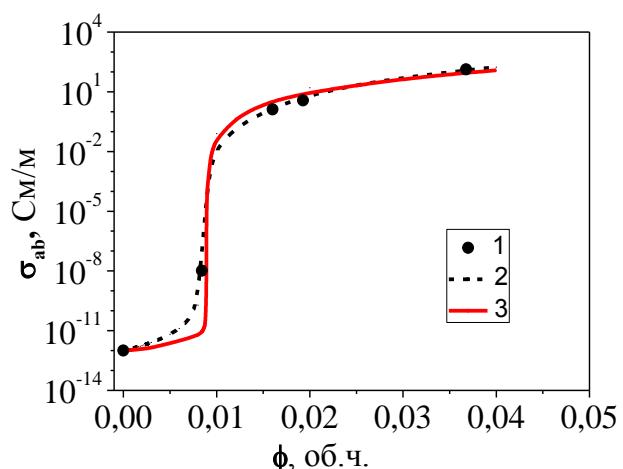
середовища виразом (2.6) (див. рис. 2.5). В табл. 2.2 представлено характеристики перколяційного переходу – поріг перколяції ϕ_c , ширину перколяційного переходу $\Delta\phi_c = \phi_{c1} \div \phi_{c2}$, критичний індекс t , провідність фази



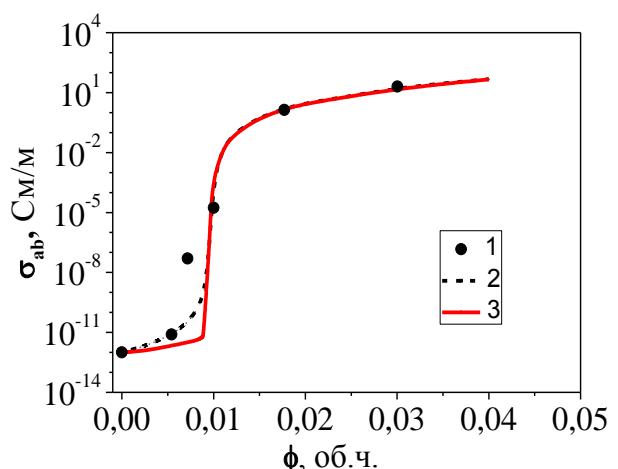
а) дисп.Гр



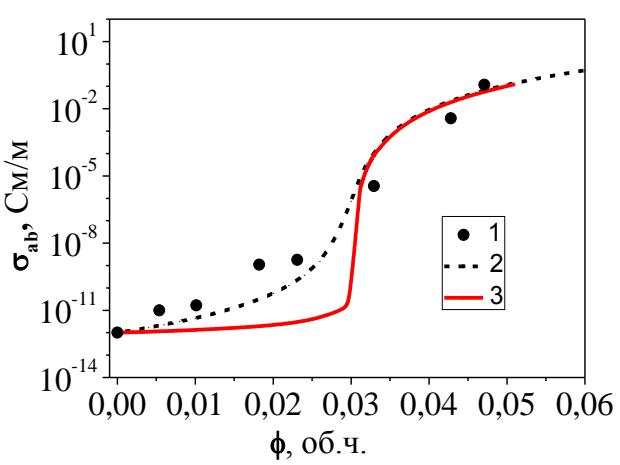
б) ТРГ



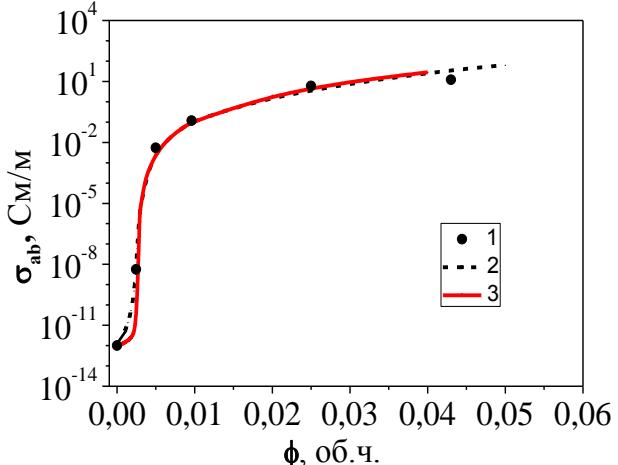
в) ТРГ2



г) ТРГ2Д



д) ГНП



е) ВНТ

Рис. 2.5. Концентраційні залежності електропровідності епоксидних КМ з різними наповнювачами: 1- експеримент; 2 та 3 - розрахунок за (2.6) та (2.1), відповідно

Таблиця 2.2

Характеристики перколоційного переходу в КМ нановуглець-епоксидна смола

Наповнювач	ϕ_c , об.ч.	$\Delta\phi$, об.ч.	t	ϕ_c , об.ч.	t	σ_f , См/м
	Експеримент (із рис. 2.5)			Розрахунок за (2.1), (2.2), (2.6)		
Дисперсний графіт	0,095	0,11	4,8	0,095	4,8	$2 \cdot 10^4$
ТРГ	0,0027	0,005	2,3	0,0027	2,3	$1 \cdot 10^6$
ТРГ2	0,0094	0,010	2,3	0,0089	2,3	$5 \cdot 10^5$
ТРГ2д	0,010	0,011	2,6	0,0096	2,6	$4 \cdot 10^5$
ГНП	0,032	0,028	3,7	0,030	3,7	$2 \cdot 10^5$
ВНТ	0,0027	0,004	3,4	0,0026	3,4	$2 \cdot 10^6$
ГНП+ВВ	0,029	0,028	4,2	0,028	4,2	$1 \cdot 10^4$

наповнювача σ_f які, як видно із таблиці, залежать від структурно-морфологічних особливостей наповнювача, а саме, від форми і розміру частинок, коефіцієнту форми частинок AR , який визначає параметр пакування F і, відповідно, поріг перколоції ($\phi_c \sim F$ [193]), та характеру розподілу наповнювача в епоксидній матриці. Як було показано в розділі 1, найбільш ефективно процес формування електропровідної сітки відбувається у випадку частинок із комірчастою структурою (ТРГ) або видовжених деформованих циліндрів (ВНТ) завдяки їх високому коефіцієнту форми AR , і відповідно, низькому параметру пакування F (див. табл. 1.4). При цьому необхідно враховувати, що в'язкість матриці впливає на характер заповнення пор ТРГ, а також руйнує вихідну структуру ТРГ, тобто F зростає на стадії виготовлення композиту і поріг перколоції ϕ_c буде зростати. У випадку ж частинок пластинчастого або дископодібного типу (ГНП, дисперсний графіт) кластери із наповнювача формуються із окремих частинок відносно невеликих розмірів в порівнянні із частинками ТРГ та ВНТ і момент формування нескінченного електропровідного кластера (поріг перколоції) настає при значно більшому

об'ємному вмісті частинок наповнювача. Крім цього, ширина перколоційного переходу (так звана область розмазки $\Delta\phi$) досить велика, і ширину цієї області пов'язують з числом контактів [194]. При $\phi = \phi_c$ на одну частинку припадає один контакт і КМ є непровідним, при збільшенні кількості частинок зростає число контактів і при досягненні $\phi = \phi_c + \Delta\phi$ на одну частинку припадає два контакти і стає можливим утворення провідних ланцюгів, система стає провідною (модель Ахароні). Отже, в проміжку ($\phi_c ; \phi_c + \Delta\phi$) відбувається ріст неперервного кластеру, а при більших концентраціях збільшується їх кількість. Як видно із таблиці 2.2, значення параметру σ_f може відрізнятись від власної питомої електропровідності частинок наповнювача, що пов'язано як із просторовою структурою струмопровідної сітки із частинок наповнювача, так із характером контактування частинок наповнювача між собою. Так само, власна електропровідність частинок наповнювача може бути різною, в залежності від типу частинок наповнювача. Так, в роботах [195, 196] для багатостінних ВНТ показано, що їх електропровідність може змінюватись в межах від $5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^6$ См/м. Електропровідність одностінних ВНТ також змінюється в широких межах – від 17 до $2 \cdot 10^7$ См/м [197, 198].

Приведені в табл.2.2 значення критичних індексів t для досліджуваних КМ більші за ті, що наводяться в класичній теорії перколоції ($t \approx 2$), оскільки рівняння (2.1) не враховує особливостей структури конкретних систем – форми частинок, взаємодії наповнювача з матрицею, присутності контактних явищ на границі частинка-частинка, впливу умов виготовлення композицій на просторовий розподіл провідних частинок. Ця різниця у величинах t може бути пояснена також нестатистичним розподілом частинок наповнювача в полімерній матриці [199-201]. Крім того, високе значення t пояснюється екстремальною геометрією електропровідних частинок наповнювача і вказує на присутність різних механізмів електротранспорту в КМ. Саме тунельна провідність між анізометричними частинками наповнювача в реальному композиті, покритими тонким шаром полімеру, може бути основним

механізмом електротранспорту в КМ при концентраціях в околі порогу перколяції [202] і може призводити до неуніверсальних значень критичного індексу t , а також до збільшення ширини перколяційного переходу $\Delta\phi$.

Як видно із рис. 2.5, використання моделі ефективного середовища (вираз (2.6)) дозволяє краще (в порівнянні із моделлю перколяції) описати широкий перколяційний перехід в КМ, який найчастіше спостерігається на практиці, оскільки реально контакт між частинками наповнювача може здійснюватись через полімерний прошарок, а перенесення заряду відбувається через механізм тунелювання носіїв заряду між частинками наповнювача.

Пресовані зразки ТРГ та ТРГ(ТРГ-Ni)-ЕД20

Компактовані зразки ТРГ можна розглядати як композити, де матрицею виступає повітря, а наповнювачем - частинки графіту. Поріг перколяції для електропровідності компактованих ТРГ низький завдяки червоподібній структурі і низькій густині частинок ТРГ і, відповідно, низькій насипній густині порошків ТРГ і, як показано в роботі [203], при густині компактованих зразків ТРГ $d_c = (2-7) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, що відповідає об'ємному вмісту твердої фази графіту $\phi_c = 0,001-0,003$ об.ч., вони починають проводити електричний струм і величина електропровідності складає близько 1 См/см, анізотропії електропровідності при цьому ще немає, оскільки при такій густині зразки є ізотропними. При збільшенні густини компактованих зразків відбувається руйнування комірчастої структури ТРГ і орієнтування анізотропних пластинок графіту перпендикулярно вісі пресування, що призводить до зростання анізотропії електроопору.

В таблиці 2.3 і на рис. 2.6, 2.7 – наведено дані із електропровідності пресованих зразків ТРГ. Густина пресованих зразків $d_{KM} \geq 0,51 \text{ г/см}^3$, тобто досліджувані зразки ТРГ вже є електропровідними, оскільки вже подолано поріг перколяції для ТРГ.

Як видно із рис. 2.6 та таблиці 2.3, при збільшенні густини зразків (об'ємної частки твердої фази графіту ϕ) електропровідність σ_{ab} збільшується,

Таблиця 2.3

Електроопір компактованих зразків ТРГ різної густини

d_{KM} , г/см ³	P , поруват.	Вміст графіту ϕ об.ч.	σ_{ab} , См/м	σ_c , См/м	σ_{ab}/σ_c
0,51	0,77	0,23	$2,48 \cdot 10^4$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	2
0,64	0,71	0,29	$3,64 \cdot 10^4$	$2,84 \cdot 10^3$	13
0,71	0,68	0,32	$4,52 \cdot 10^4$	$2,48 \cdot 10^3$	18
1,33	0,40	0,60	$6,58 \cdot 10^4$	$1,74 \cdot 10^3$	38
1,74	0,22	0,78	$9,26 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^3$	70
1,91	0,14	0,86	$1,05 \cdot 10^5$	$1,31 \cdot 10^3$	80
2,01	0,10	0,90	$1,41 \cdot 10^5$	$1,79 \cdot 10^3$	80

а σ_c зменшується. Такі зміни σ_{ab} та σ_c є результатом декількох процесів: 1) збільшення кількості струмопровідних шляхів при збільшенні вмісту графіту в одиниці об'єму при збільшенні густини зразка, 2) орієнтування анізотропних графітових пластинок в площині зразка ab (електропровідність в площині пластинок (вздовж графітових шарів) висока в порівнянні із електропровідністю перпендикулярно графітовим шарам), 3) покращення

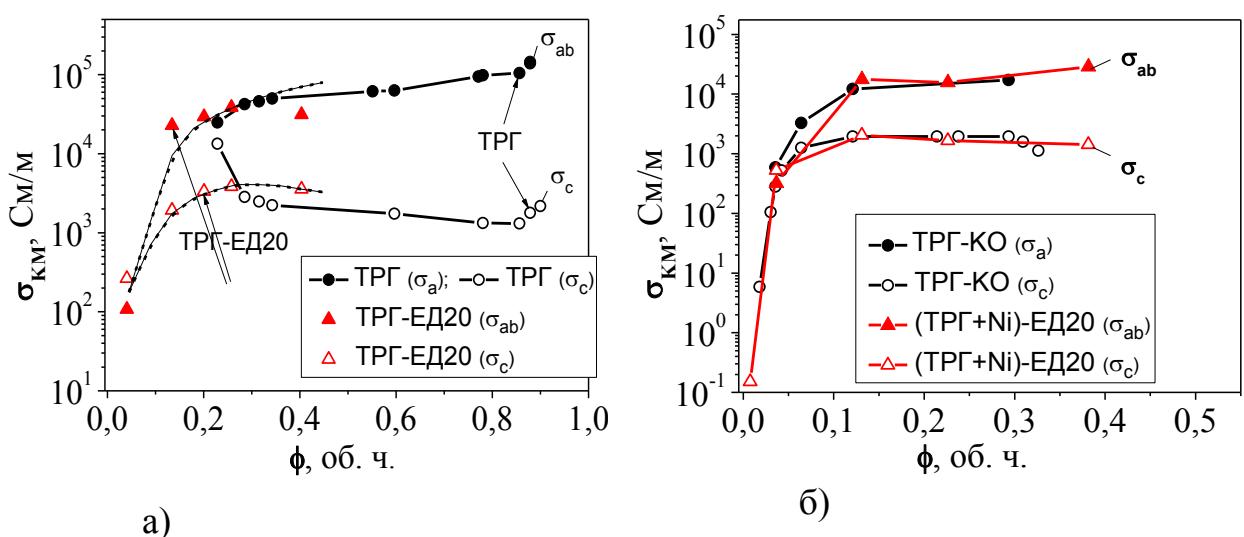


Рис. 2.6. Перколоційні залежності електропровідності компактованих зразків на основі ТРГ: 1, 2 – ТРГ, КМ ТРГ – полімер

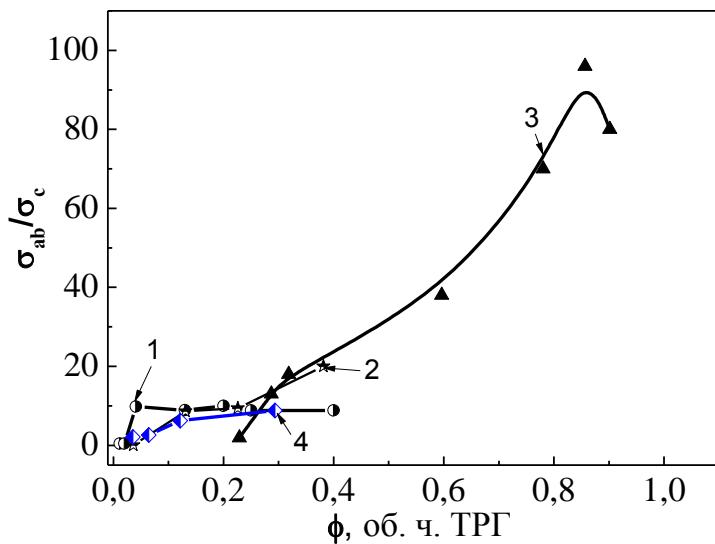


Рис. 2.7. Анізотропія електропровідності композитів в залежності від об'ємного вмісту наповнювача: 1 - ТРГ-ЕД20, 2 – (ТРГ-Ni)+ЕД20, 3 – ТРГ, 4 – ТРГ-КО

контакту між частинками графіту за рахунок збільшення площі контакту при ущільненні. Відмінність між σ_{ab} та σ_c полягає в тому, що перераховані вище процеси призводять до збільшення електропровідності σ_{ab} при ущільненні зразків ТРГ, а у випадку σ_c орієнтування анізотропних графітових пластинок в площині зразка *ab* завжди призводить до зменшення електропровідності вздовж вісі пресування *C*. Сумарне зменшення σ_c (зростання ρ_c) при зростанні густини пресованих зразків ТРГ свідчить про те, що орієнтування анізотропних графітових пластинок в площині зразка *ab* (тобто перпендикулярно вісі *C*) є домінуючим фактором, що визначає зміни σ_c (ρ_c).

На рис.2.6 а, б представлено концентраційні залежності електропровідності пресованих зразків КМ, отриманих із порошків ТРГ(ТРГ-Ni), просочених розчинами епоксидної смоли ЕД20 або кремнійорганічного зв'язуючого КО (див. табл. А.4.1 та А.4.7 в Додатку А). Типовим для цих пресованих зразків є наявність, як і у випадку зразків пресованого чистого ТРГ, анізотропії їх характеристик, зокрема, електропровідності, яка обумовлена орієнтуванням анізометричних з анізотропними характеристиками частинок

наповнювача в полімерній матриці, що відбувається за рахунок дії механічного навантаження при пресуванні зразків. Як видно із рис. 2.6, 2.7, при збільшенні концентрації наповнювача ця анізотропія зростає, але при високому вмісті ТРГ в пресованих зразках ТРГ-ЕД20 та ТРГ-КО (0,3-0,4 об.ч.), ця анізотропія електропровідності є нижчою в порівнянні із анізотропією електропровідності пресованого чистого ТРГ. Це пояснюється, як вже відзначалося вище (див. п. 1.5), високою поруватістю цих пресованих КМ ($P = 0,20 \div 0,45$), обумовленою жорсткістю просочених полімером частинок ТРГ і менш ефективними процесами розшарування ТРГ на окремі пластинки і орієнтування їх паралельно вісі пресування при компактуванні.

Отже, незважаючи на те, що в першому наближенні класичні моделі (переколяції та ефективного середовища) задовільно описують концентраційні залежності електропровідності, вони не дають відповіді на питання, чому такі параметри, як поріг переколяції, ширина переколяційного переходу, електропровідність вуглецевої фази σ_f є різними для досліджених КМ, а величина критичного індексу t є значно вищою універсального значення $t=2$ для трьохмірних композитів. В цих моделях не враховується також просторова орієнтація анізометричних частинок наповнювача, що призводить до анізотропії електропровідності композиту. В зв'язку з цим, для встановлення взаємозв'язку між структурно-морфологічним складом отриманих НКМ вуглець-полімер і їх електропровідністю було проведено моделювання порогу переколяції в композитах із наповнювачами різних типів і розроблено модель електропровідності, яка враховує як особливості частинок вуглецевого наповнювача, так і характер їх просторового розподілу в полімерній матриці.

2.2.2. Моделювання порогу переколяції в КМ із наповнювачами різної морфології методом Монте Карло.

У багатьох теоретичних роботах [204-210] було показано, що поріг переколяції обернено пропорційній геометричному співвідношенню розмірів частинок наповнювача (коєфіцієнт форми AR) в області високих значень AR

для різних об'єктів (циліндри, еліпсоїди обертання). З іншого боку, поріг перколоції залежить від форми частинок наповнювача (їх геометрії), їх просторового розподілу в полімерній матриці (орієнтації анізометричних частинок наповнювача) і здатності частинок наповнювача до структурування (утворення ланцюжкових структур) в полімерній матриці. Було проведено тривимірні (3-D) Монте-Карло розрахунки порогу перколоції електропровідності полімерних композитів, заповнених ізотропно орієнтованими електропровідними частинками різної морфології. Провідні наповнювачі, такі як дисперсний графіт, графітові нанопластиинки моделюються як взаємопроникні тонкі диски або сплюснуті еліпсоїди обертання, а вуглецеві циліндричні нанотрубки - як видовжені еліпсоїди. Комірчасті частинки терморозширеного графіту було запропоновано змоделювати як ланцюжки із m дисків, з'єднаних між собою під певним кутом β . При розрахунках методом Монте-Карло, об'єкти (частинки наповнювача) по одному додаються до одиничного куба, поки не утворюється неперервний перколоційний кластер вздовж вибраної вісі z (рис. 2.8 а). Ця процедура повторюється принаймні 500 разів для декількох розмірів частинок. Потім ймовірнісні криві протікання генеруються для різних розмірів частинок і оцінюється критична об'ємна частка наповнювача для нескінченної системи.

Процедура розрахунків описана в Додатку В (В.1). Для таких об'єктів, як диски, закриті циліндри і еліпсоїди обертання, випадковим чином задаються довільні координати в одиничному кубі і кути φ і β , які визначають орієнтацію їх осі симетрії. В ізотропному випадку азимутальний кут φ рівномірно розподіляється всередині інтервалу $(0, 2\pi)$, в той час як сферичний кут β має густину розподілу $f(\beta) = \sin(\beta)/2$ всередині інтервалу $(0, \pi)$.

Також накладаються періодичні граничні умови.

Для моделювання частинок ТРГ, що складаються з декількох з'єднаних дисків тільки перший диск генерується з описаною вище схемою. Для створення інших дисків, спочатку визначається початкова точка на бічній поверхні першого диску. Ця точка завжди обирається на середньому колі диску, і

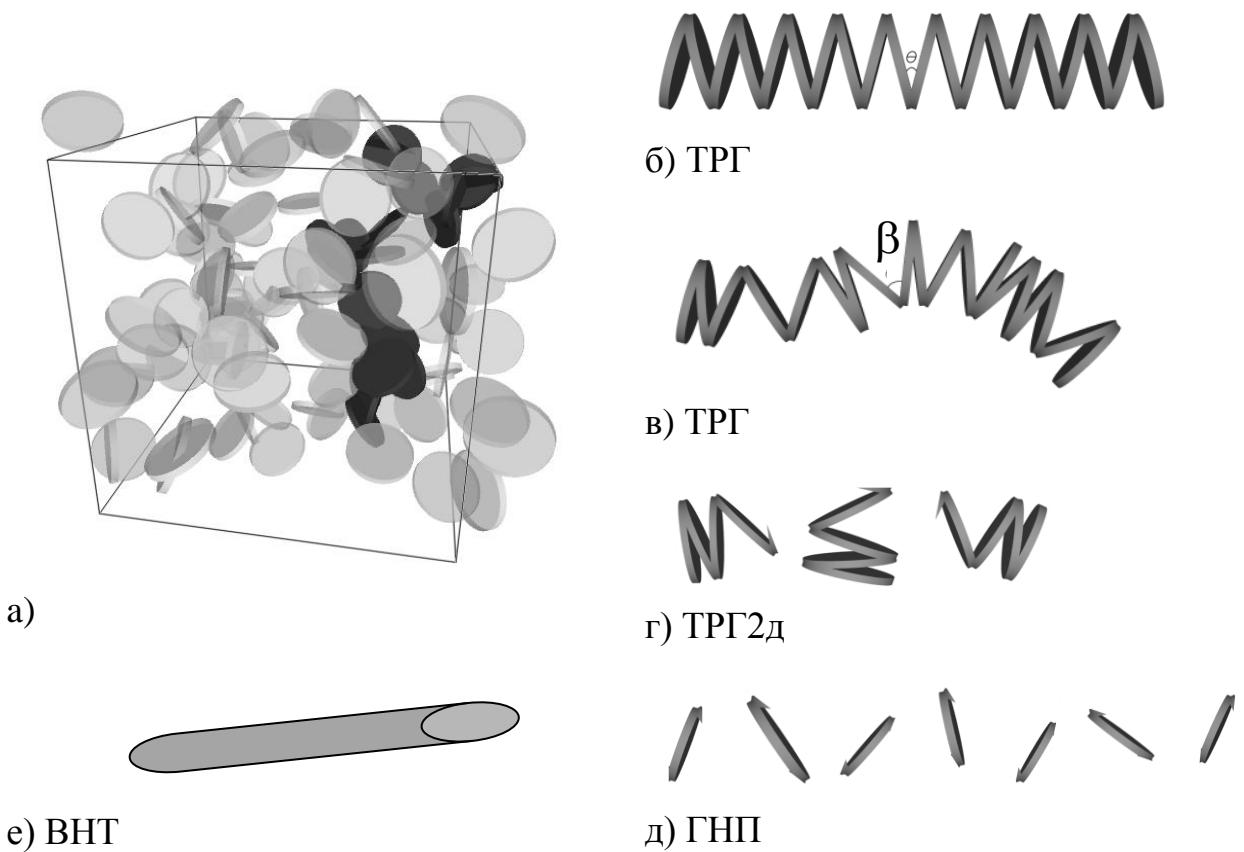


Рис. 2.8. а) Моделювання порогу перколяції в системі з випадковим розподілом дископодібних наповнювачів (чорні диски утворюють нескінчений електропровідний кластер), б), в) Схематичне зображення червоподібних частинок ТРГ, що складаються із декількох (m) з'єднаних між собою дисків, кут між орієнтаційними вісями дисків дорівнює $\beta + \Delta\beta$ з $\beta = 30^0$, $\Delta\beta = 0^0$ (б) і $\beta = 30^0$, $-30^0 < \Delta\beta < 30^0$ (в); г), д) зміна морфології частинок ТРГ при ультразвуковому диспергуванні; е) циліндри

таким чином, необхідно згенерувати лише азимутальний кут, значення якого рівномірно розподілені в інтервалі $(0, 2\pi)$. Після цього генерується кут між орієнтаційними осями дисків. Він дорівнює $\beta + \Delta\beta$, де β є заданий середній кут між осями, а $\Delta\beta$ є випадковою добавкою заданої амплітуди. Для наступних дисків генерується лише кут між орієнтаційними осями диску, у той час як точка контакту однозначно обирається таким чином, щоб центри всіх дисків лежали на одній площині (рис. 2.8 б, в).

Для перевірки, що наша система є ізотропною, було розраховано поріг

перколоції для випадків, коли провідний неперервний перколоційний кластер формується вздовж осі x або осі y і встановлено, що результати не відрізняються від тих, які розраховані для напрямку осі z .

A. Результати розрахунків порогу перколоції для систем, що складаються із частинок у вигляді окремих дисків або сплюснутих еліпсоїдів обертання

Критичну об'ємну частку ϕ_c , як функцію коефіцієнта форми $AR = D/h$ для ізотропно орієнтованих дисків наведено на рис. 2.9а. Видно, що критична об'ємна частка зменшується при зростанні аспектного відношення і при великих значеннях $AR \gg 1$ ця залежність є обернено пропорційною AR : $\phi_c \approx 1.46/AR_{disk}$. Очевидно, що критичну об'ємну частку не можна розглядати як інваріант, як це можна робити у випадку паралельно орієнтованих об'єктів ($\phi_c = 0.29$). У той же час, загальний критичний середній виключений об'єм

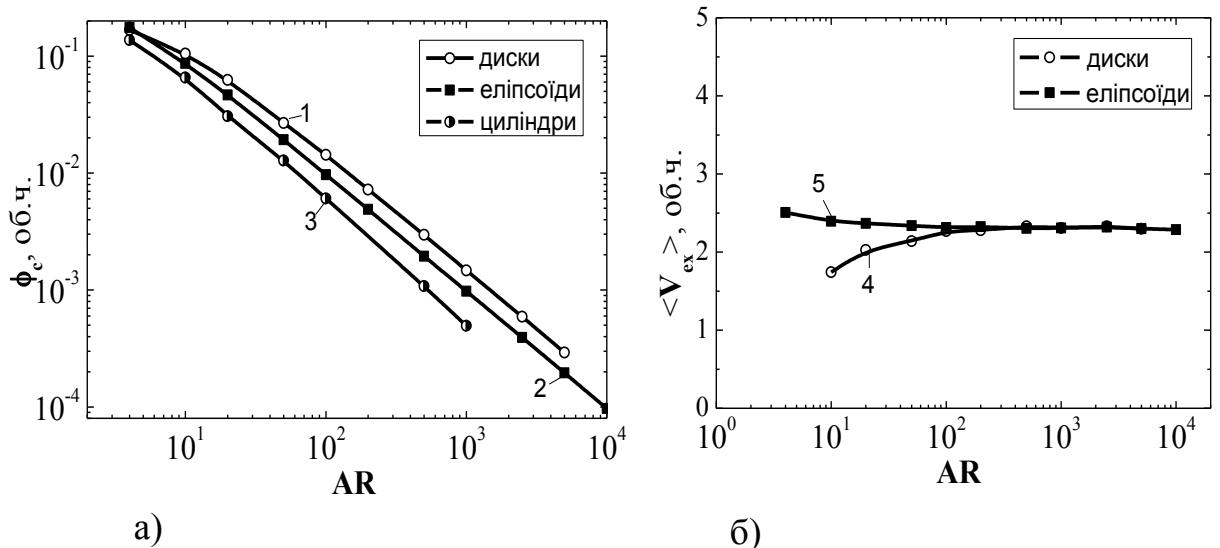


Рис. 2.9. Результати моделювання для критичної об'ємної частки (а) та сумарного критичного середнього виключеного об'єму (б) в залежності від аспектного відношення для ізотропно орієнтованих дисків (1, 4), видовжених еліпсоїдів обертання (2), закритих циліндрів (3) та сплюснутих еліпсоїдів обертання (5)

$\langle V_{ex} \rangle$ (або критичне число зв'язків на один об'єкт B_c) при перколоції може виступати як наближений інваріант проблеми. Він має вигляд [205]:

$$\langle V_{ex} \rangle = N_c \langle v_{ex} \rangle = B_c , \quad (2.9)$$

де N_c - критичне число об'єктів при переколяції ($N_c \rightarrow \infty$ для нескінчених розмірів системи), $\langle v_{ex} \rangle$ - середній виключений об'єм (виключений об'єм - це об'єм навколо об'єкту, в якому центр будь-якого іншого ідентичного об'єкту не повинен бути присутнім, якщо взаємопроникнення цих двох об'єктів є неможливим), і $\langle V_{ex} \rangle$ - це критичний сумарний виключений об'єм.

Використовуючи співвідношення

$$\phi_c = 1 - \exp(-N_c V) = 1 - \exp\left(-\frac{N_c \langle v_{ex} \rangle V}{\langle v_{ex} \rangle}\right) = 1 - \exp\left(-\langle V_{ex} \rangle \frac{V}{\langle v_{ex} \rangle}\right), \quad (2.10)$$

$\langle V_{ex} \rangle$ можна представити як функцію критичної об'ємної частки

$$\langle V_{ex} \rangle = -\frac{\langle v_{ex} \rangle}{V} \ln(1 - \phi_c). \quad (2.11)$$

У випадку нескінченно тонкого диску $\langle v_{ex} \rangle = \pi^2 (D/2)^3$ [211] і, відповідно, $V = \pi(D/2)^2 h$. Враховуючи це, ми отримаємо $\langle V_{ex} \rangle$ для дисків з високим аспектним відношенням AR у наступному вигляді:

$$\langle V_{ex} \rangle = -\frac{\pi}{2} \frac{D}{h} \ln(1 - \phi_c) = -\frac{\pi}{2} AR \cdot \ln(1 - \phi_c). \quad (2.12)$$

Залежність $\langle V_{ex} \rangle$ як функції AR показано на рис.2.10б.

Для великих значень AR наші розрахунки дають $\langle V_{ex} \rangle \approx 2,3$ (нескінченно тонкий диск). Це добре узгоджується з результатами, отриманими для сильно сплюснутих призм ($\langle V_{ex} \rangle \approx 2,3$) [212] і менше, ніж верхня межа 2,8, запропонована в роботі Балберга [205], але відрізняється від значення представленого Гарбочи та співавт. [213] ($\langle V_{ex} \rangle \approx 3,0$) для сильно сплюснутих еліпсоїдів обертання. Використовуючи той же алгоритм, що і для дисків, було проведено розрахунки для сплюснутих еліпсоїдів обертання (рис. 2.9). Можна відмітити, що отримані величини є меншими, ніж ті, що запропоновані в [213]. $\langle V_{ex} \rangle$ також можна обчислити, використовуючи співвідношення (2.11). Середній виключений об'єм для пари випадково орієнтованих еліпсоїдів може

бути визначений аналітично [214]:

$$\frac{\langle V_{ex} \rangle}{V} = 2 + \frac{3}{2} \left(1 + \frac{\sin^{-1} \varepsilon}{\varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2}} \right) \left(1 + \frac{1 - \varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right), \quad (2.13)$$

де ексцентричність $\varepsilon = \sqrt{1 - b^2/a^2}$ дана для видовженого і сплющенного еліпсоїдів з довгою віссю a і короткою віссю b . Використовуючи це співвідношення, ми можемо розрахувати $\langle V_{ex} \rangle$ для сплюснутого еліпсоїду обертання (рис. 2.9б). Для граничного випадку сплюснутого сфероїду результати моделювання дають значення $\langle V_{ex} \rangle \approx 2.3$, що приблизно співпадають із відповідними результатами для нескінченно тонких дисків.

Для видовжених еліпсоїдів (циліндрів) з великим коефіцієнтом форми було показано, що критична об'ємна частка (поріг перколяції ϕ_c) також обернено пропорційна величині AR і описується як $\phi_c \approx 0.97/AR_{cyl}$. У випадку закритих циліндрів $\phi_c \approx 0.53/AR_{cyl}$.

В таблиці 2.4 наведено результати порівняння експериментальних і розрахованих значень порогу перколяції ϕ_c для дископодібних частинок наповнювача (дисперсний графіт та ГНП) і циліндрів (ВНТ). Розраховані значення ϕ_c наведені для різних величин AR , оскільки для реальних систем AR не є однаковим для всіх частинок, а існує певний розподіл за розмірами. Оскільки для КМ із дисперсним графітом і ГНП перколяційний перехід є досить широким, в таблиці представлено дані, що умовно відповідають початку перколяційного переходу ϕ_{c1} і його завершенню ϕ_{c2} . Як видно із таблиці, спостерігається задовільне узгодження експериментальних даних початку перколяції в КМ ϕ_{c1} із розрахованими значеннями ϕ_c при використанні для наповнювачів дисперсний графіт та ГНП відповідних експериментальних значень коефіцієнту форми AR і чим більша величина AR , тим менший поріг перколяції $\phi_c(\phi_{c1})$. Слід зауважити, що розраховані методом Монте Карло величини порогу перколяції відповідають моменту утворення першого неперервного кластеру із електропровідних частинок при їх безпосередньому

Таблиця 2.4

Поріг перколяції ϕ_c для композитів вуглець-ЕД20

Тип КМ	Розмір і форма частинок наповн.	експеримент	розрахунок
		$\phi_{c1} - \phi_{c2}$	ϕ_c , об. ч.
Дисперсний Графіт Гр.	Дископодібні пластинки, $AR=10-50$	~0,05-0,095	~0,027, $AR=50$ ~0,061, $AR=20$ ~0,11, $AR=10$
ГНП-ЕД20	Дископодібні пластинки, $AR=50-250$	~0,008-0,030	~0,007, $AR=200$ ~0,014, $AR=100$ ~0,027, $AR=50$
ТРГ-ЕД20	Черв'яки, 3-5мм (довж.), 50-100мкм (діам.)	0,0027	$AR=200:$ ~0,0019 при $m=35$ ~0,0033 при $m=20$ $AR=100:$ ~0,0029 при $m=50$ ~0,0061 при $m=20$
ТРГ2Д.- ЕД20	Поруваті частинки (фрагм. черв'яків), 0,1-0,2мм (товщ.), 50-100 мкм (діам.)	0,009-0,01	$AR=200:$ ~0,008 при $m=3$ $AR=100:$ ~0,010 при $m=11$
Компактов. ТРГ	Черв'яки, 3-5мм (довж.), 50-100мкм (діам.)		$AR=200:$ ~0,0013 при $m=50$
ВНТ-ЕД20	Циліндричні частинки $AR=400-700$	~0,0026	~0,0023, $AR=250$ ~0,0013, $AR=400$

контакті і не враховується тип середовища, в якому утворюється цей кластер. В реальних полімерних КМ суттєву роль в процесі утворення нескінченних кластерів відіграє тип полімерної матриці, її реологічні властивості, метод виготовлення КМ і т.д. Той факт, що для КМ із дисперсним графітом і ГНП перколяційний перехід не є різким, а досить широкий свідчить про існування великої кількості контактів між частинками через полімерний прошарок товщиною δ і електротранспорт здійснюється за рахунок тунельного механізму електропровідності.

Б. Частинки із комірчастою структурою

На рис. 2.10 представлено результати розрахунків критичної об'ємної частки для комірчастих частинок ТРГ (частинки, що складаються з декількох (m) з'єднаних між собою дисків, кут між вісами дисків β) в залежності від числа m дисків для різних значень аспектного числа дисків $AR = D/h$.

Середній кут β між дисками дорівнює $\sim 30^0$, у відповідності з даними наведеними в [203]. Із рисунка 2.10 видно, що поріг перколоції зменшується при збільшенні аспектного відношення AR дисків і числа дисків m у частинці ТРГ. Очевидно, що найменший поріг перколоції буде спостерігатись для найменш деформованих частинок ТРГ (число m велике) і цей випадок реалізується для компактованого ТРГ з найменшою можливою густину d_c , де матриця повітря (з нульовою в'язкістю і не руйнує частинки ТРГ), а ТРГ – наповнювач.

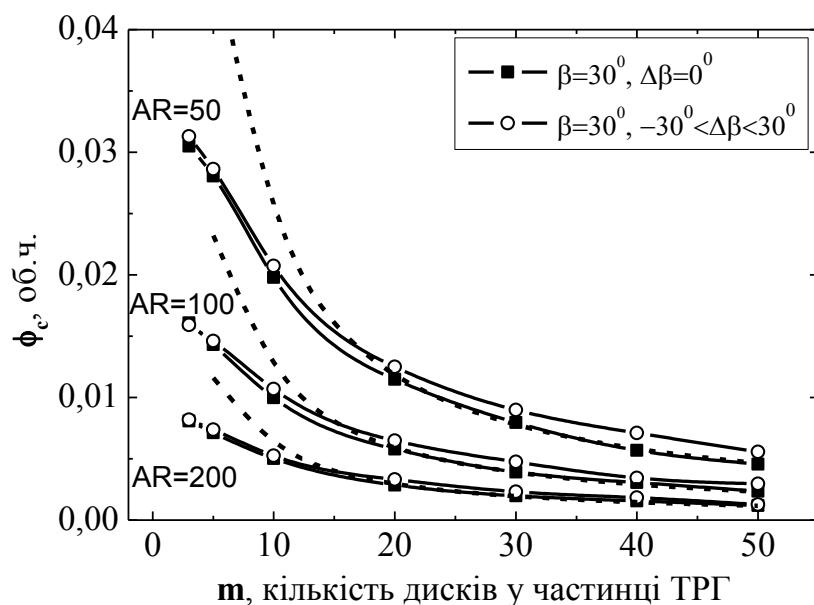


Рис. 2.10. Результати моделювання для критичної об'ємної частки в залежності від кількості дисків m в червоподібних частинках, ізотропно орієнтованих в полімерній матриці: $AR=50, 100, 200$; $\beta=30^0$; $\Delta\beta=0^0$ і $-30^0 < \Delta\beta < 30^0$; пунктирні криві – розрахунок за формулою (2.14) при $\beta=30^0$; $\Delta\beta=0^0$

Експериментальні дані для порогу перколяції в епоксидних композитах з ТРГ різної дисперсності (див. табл. 2.4) корелюють з розрахованими методом Монте-Карло в рамках запропонованої моделі: порогова об'ємна концентрація ϕ_c мінімальна для довгих (велике m) червоподібних частинок вихідного ТРГ – (0,0027-0,0055) об.ч. і збільшується для частково диспергованих ТРГ (фрагменти черв'яків ТРГ, кількість дисків m , з'єднаних в червоподібну частинку, значно зменшується) – (0,009-0,010) об.ч.

З іншого боку, частинки ТРГ можна модельно представити як закриті циліндри з високою поруватістю P . Поріг перколяції в композитах ТРГ-полімер може бути визначений шляхом розрахунків $\phi_{c(cyl)}$ для циліндричних наповнювачів (із коефіцієнтом форми $AR^* = L/D^*$, де $L = m \cdot D \cdot \sin(\beta/2)$ - довжина циліндра, m – кількість дисків діаметром D в цидіндричній частинці, $D^* = D \cdot \cos(\beta/2)$ - ефективний діаметр циліндра (див. рис. 2.8 б, в). Тоді, реальне значення $\phi_{c,TRG}$ для КМ ТРГ-полімер визначається наступним виразом:

$$\begin{aligned} \phi_{c,TRG} &= \phi_{c(cyl)} \cdot (1 - P) = \frac{K^*}{AR^*} \cdot \left(\frac{1}{AR_{disk} \cdot \cos^2(\beta/2) \cdot \sin(\beta/2)} \right) = \\ &= \frac{K^*}{m \cdot AR_{disk} \cdot \cos(\beta/2) \cdot \sin^2(\beta/2)} \end{aligned}, \quad (2.14)$$

де K^* - коефіцієнт пропорційності між $\phi_{c(cyl)}$ і $1/AR^*$ і який може мати значення від 0,53 (частинки у вигляді закритих циліндрів) до 0,97 (видовжені еліпсоїди). Як видно із виразу (2.14), поріг перколяції для частинок ТРГ є обернено пропорційним кількості дисків m у частинці ТРГ і аспектному відношенню дисків AR_{disk} , та залежить від орієнтації графітових дисків в частинці ТРГ (кут β). На рис. 2.11 наведено розраховані залежності $\phi_{c,TRG}$ від величини m із використанням виразу (2.14) (криві представлені пунктирними лініями) для різних значень AR_{disk} (50, 100, 200) при $\beta = 30^\circ$; $\Delta\beta = 0^\circ$, $K^* = 0,75$.

Як видно із представлених даних, спостерігається непогане узгодження між

розрахованими за методом Монте Карло значеннями $\phi_{c,TRG}$ і з використанням виразу (2.14) при $m \geq 15$, що відповідає аспектному відношенню частинки ТРГ як поруватого циліндра $AR^* \geq 4$. Порівнюючи експериментальні значення порогу перколоції для композитів ТРГ-ЕД20 і розрахунки (див. рис. 2.10 та табл. 2.4) визначено, що величина m приймає значення від ~20 до ~50 при зміні AR дисків від 200 до 100. Ці величини m є значно меншими, ніж для вихідних частинок ТРГ з розмірами, представленими в табл. 2.4, що може бути пояснено суттєвим руйнуванням поруватих частинок ТРГ в процесі виготовлення епоксидних композитів.

B. Суміші циліндричних та дископодібних наповнювачів

Використання гібридного наповнювача (або суміші наповнювачів) при створенні полімерних КМ завдяки синергетичному ефекту дозволяє значно знизити поріг перколоції [176-180] в порівнянні із КМ, наповненими одним типом частинок наповнювача. Використовуючи метод Монте-Карло були проведені розрахунки порогу перколоції для КМ, наповнених двома типами наповнювачів різної морфології: частинки у вигляді дисків і частинки у вигляді циліндрів. Диски діаметром D і товщиною h були змодельовані як дуже сплющені еліпсоїди обертання, а цилінди діаметром d і довжиною l – як дуже витягнуті еліпсоїди обертання. Розрахунки проводились для наповнювачів, випадковим чином розподіленими і орієнтованими в непровідній матриці, тобто система є ізотропною. Як вже було показано вище, циліндричні частинки є кращими з точки зору досягнення порогу перколоції електропровідності, ніж дископодібні частинки з таким самим коефіцієнтом форми AR . Отже, заміна деякої кількості дископодібних частинок на циліндричні повинна знизити поріг перколоції в КМ із сумішшю цих наповнювачів. Метою цих розрахунків було виявити рівень впливу концентрації циліндричних частинок в КМ на величину порогу перколоції в електропровідності. На рис. 2.11 представлено результати розрахунків порогу перколоції для КМ із сумішшю наповнювачів для різних значень їх відносного

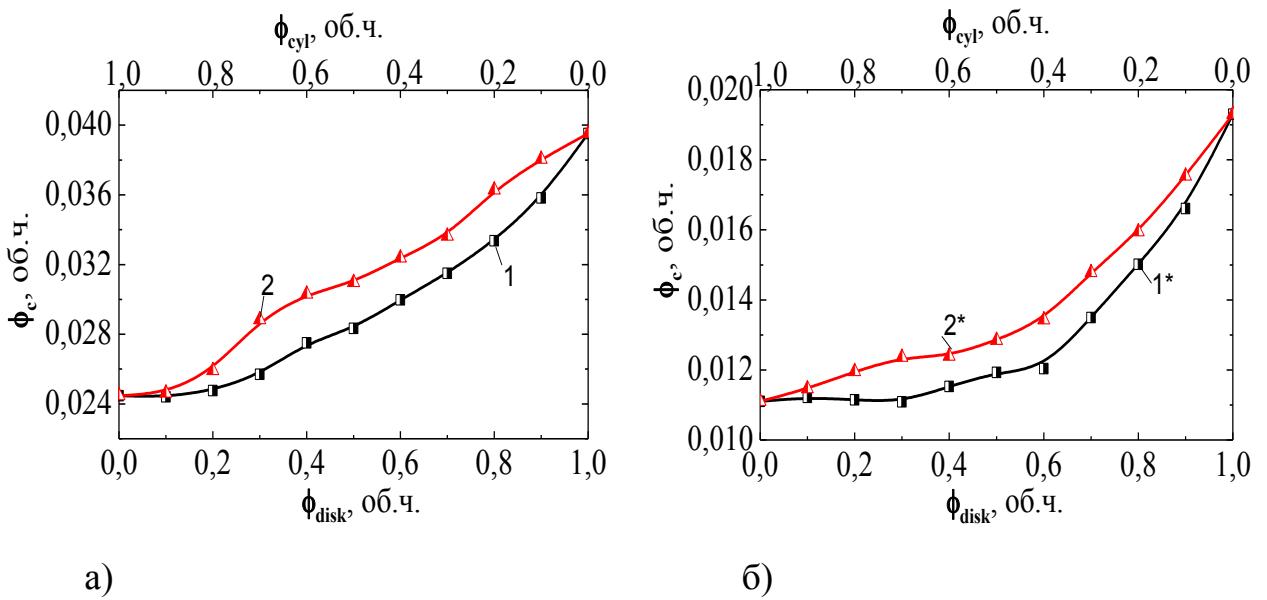


Рис. 2.11. Результати моделювання порогу перколляції ϕ_c в залежності від вмісту двох різних типів наповнювачів – дископодібних і циліндричних, змодельованих як сплюснуті і видовжені еліпсоїди обертання, відповідно: а) $AR_{disk}=AR_{cyl}=25$, б) $AR_{disk}=AR_{cyl}=50$; криві 1, 1* - $l/D=5$, криві 2, 2* - $l/D=10$

об'ємного вмісту: сумарний вміст наповнювачів в КМ береться за 1 ($V_{cyl} + V_{disk} = V_{tot} = 1$), а відносний об'ємний вміст циліндричних частинок визначається як V_{cyl}/V_{tot} , а вміст частинок у вигляді дисків – як V_{disk}/V_{tot} . Розрахунки проводились для двох різних значень аспектного відношення частинок наповнювача ($AR_{disk} = D/h$ і $AR_{cyl} = l/d$) і для двох різних значень відносних розмірів циліндрів і дисків, яке задавалось величиною співвідношення l/D . Як видно із наведених рисунків, поріг перколляції ϕ_c зменшується зі збільшенням аспектного відношення частинок наповнювачів AR_{disk} і AR_{cyl} і відносного об'ємного вмісту циліндрів, в той час як збільшення розміру циліндричних частинок по відношенню до розмірів дисків (збільшення величини l/D) призводить до збільшення ϕ_c для тих же значень AR_{disk} і AR_{cyl} .

Крім того, було встановлено, що при високих значеннях AR (≥ 50) поріг перколляції ϕ_c різко зменшується вже при низькому вмісті циліндричних наповнювачів у суміші наповнювачів, після чого спостерігається досить

повільне зменшення порогу перколяції при зростанні відносного об'ємного вмісту циліндричних частинок наповнювача.

Отже, підсумовуючи результати моделювання (3-D) методом Монте-Карло порогу перколяції в полімерних композитних матеріалах, заповнених випадково (ізотропно) орієнтованими електропровідними частинками різної морфології, можна зробити наступні висновки:

- показано, що при використанні циліндричних частинок наповнювача поріг перколяції є меншим, ніж при використанні дископодібних частинок наповнювача з тим самим коефіцієнтом форми AR і для великих значень AR цей поріг обернено пропорційний величині AR ;

- запропоновано при розрахунках методом Монте Карло порогу перколяції для комірчастих частинок терморозширеного графіту розглядати їх як частинки, що складаються з декількох (m) з'єднаних між собою дисків під певним кутом β і встановлено, що поріг перколяції сильно залежить від аспектного відношення дисків AR , їх орієнтації в комірчастій структурі і довжини частинки ТРГ: ϕ_c зменшується із збільшенням m і AR ;

- показано, що поріг перколяції для суміші двох типів наповнювачів (частинки у вигляді дисків і циліндричні частинки) обернено пропорційний величині AR частинок наповнювача і суттєво зменшується при збільшенні відносного об'ємного вмісту циліндричних частинок і зменшення їх розміру відносно дискових частинок при одинакових значеннях AR_{disk} і AR_{cyl} .

Порівняння експериментальних і розрахованих значень порогу перколяції ϕ_c для частинок наповнювачів різної морфології дозволило також пояснити уширення перколяційного переходу. 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 ефективної електропровідності композитів.

2.3. Моделювання електропровідності КМ із різними типами наповнювачів

2.3.1. Модель ефективної електропровідності композитних матеріалів

Висока різниця в величині порогу перколяції електропровідності ϕ_c , в абсолютних значеннях електропровідності σ_{KM} , в значеннях критичного індексу t епоксидних КМ із вуглецевими наповнювачами різної морфології обумовлена різним характером і ймовірністю утворення неперервних ланцюжків із частинок наповнювача, типом контакту між частинками наповнювача у ланцюжку (величиною контактного опору між частинками наповнювача) і кількістю контактів на одиницю довжини неперервного ланцюжка. При збільшенні об'ємного вмісту електропровідної фази зростає кількість струмопровідних шляхів i , відповідно, збільшується електропровідність композиту. На основі такого розгляду для опису електропровідності композиту, що складається із електропровідного та діелектричного компонентів, було запропоновано модель [215, 216], згідно якої електроопір такого композиту R_{KM} вздовж одного із напрямків зразка можна представити як електроопір паралельно з'єднаних електроопорів R_{f_c} ланцюжків (їх число $N_{f_c}^*$) із частинок електропровідного наповнювача:

$$R_{KM} = \frac{R_{f_c}}{N_{f_c}} \quad (2.15)$$

Електроопір окремого струмопровідного ланцюжка R_{f_c} залежить від власного електроопору індивідуальних частинок наповнювача r_f , їх кількості в ланцюжку n^* і величини контактного електроопору R_k між ними:

$$R_{f_c} = n^* \cdot (r_f + R_k) \quad (2.16)$$

Кількість неперервних струмопровідних ланцюжків із слабо деформованих частинок наповнювача в околі порогу перколяції $\phi \geq \phi_c$ (утворення першого ланцюжка) змінюється за скейлінговим законом від об'ємного вмісту наповнювача ϕ , так само, як і електропровідність в моделі перколяції:

$$N_{f_c}^* = G \cdot (\phi - \phi_c)^t \quad (2.17)$$

де G - коефіцієнт, що визначається, головним чином, параметром пакування частинок наповнювача F , їх розміром (об'єм частинки V_f) і кількістю n^* в неперервному струмопровідному ланцюжку в композиті об'ємом V_{KM} :

$$N_{f_c}^* = \frac{F \cdot V_{KM}}{V_f \cdot n^*} \cdot \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t. \quad (2.18)$$

Величину електроопору зразка в рамках запропонованої моделі можна представити в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} R_{KM} &= \frac{n^*(\theta)}{N_{f_c}(\phi, \phi_c)} (r_f + R_k) = \frac{n^*(\theta)^2 \cdot V_f}{F \cdot V_{KM}} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (r_f + R_k) = \\ &= R_f(\theta, \phi) + R_k^{tot}(\theta, \phi) \end{aligned}, \quad (2.19)$$

де $R_f(\theta, \phi)$ - сумарний електроопір вуглецевих частинок, а $R_k^{tot}(\theta, \phi)$ - сумарний контактний електроопір між вуглецевими частинками.

Кількість частинок наповнювача в ланцюжку визначається довжиною зразка в напрямку вимірювання електроопору, розміром і формою частинок і їх просторовою орієнтацією в об'ємі композиту, яка визначається кутом θ між довгою віссю частинки і вертикальною віссю зразка (перпендикулярно до площини зразка ab), як це показано на рис. 2.12а. Для випадкового розподілу частинок наповнювача (при невеликому вмісті наповнювача) $\langle \theta \rangle \approx 45^\circ$, а при збільшенні вмісту наповнювача відбувається часткове вирівнювання частинок в площині зразка, кут θ збільшується і може зростати до 90° при пресуванні

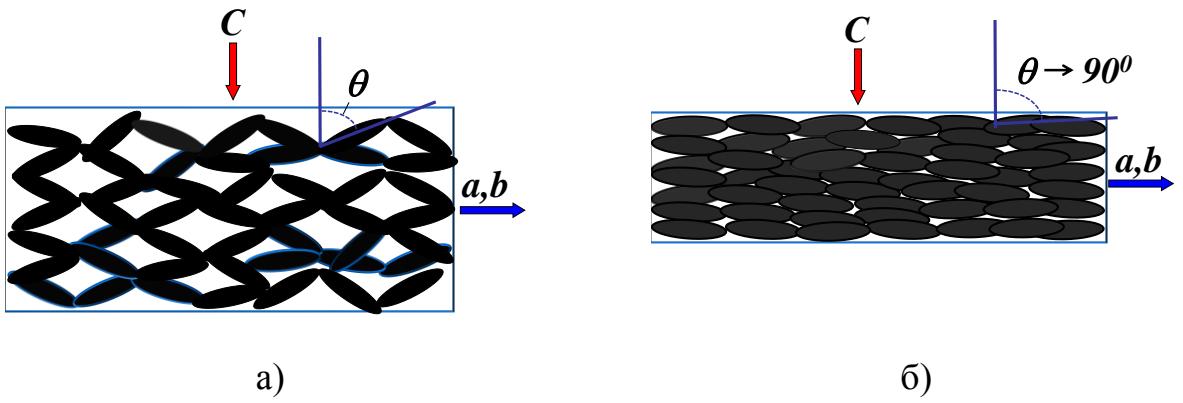


Рис. 2.12. Модельне представлення ланцюжкової структури із частинок наповнювача: а) низький вміст наповнювача; б) високий вміст наповнювача

зразків (наприклад ТРГ), коли орієнтування анізометричних частинок наповнювача відбувається під дією тиску пресування (див рис. 2.12б).

У випадку орієнтування анізометричних частинок наповнювача в композиті для різних напрямків у зразку відносно вертикальної вісі C утворюються різні ланцюжки і величина n^* буде різною, так само буде різною і кількість ланцюжків в різних напрямках зразка:

$$a,b: \quad n_{ab}^*(\theta) = \frac{b \cdot \gamma}{L \cdot \sin \theta}; \quad N_{f-c(ab)}^* = \frac{L \cdot \sin \theta \cdot F \cdot V_{KM}}{b \cdot \gamma \cdot V_f} \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t, \quad (2.20)$$

$$C: \quad n_c^*(\theta) = \frac{c \cdot \gamma}{L \cdot \cos \theta}; \quad N_{f-c(c)}^* = \frac{L \cdot \cos \theta \cdot F \cdot V_{KM}}{c \cdot \gamma \cdot V_f} \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t, \quad (2.21)$$

де $b(a)$ – лінійні розміри зразка в площині ab , c – висота зразка (вздовж віси 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).

Враховуючи співвідношення (2.19)-(2.21) для питомого електроопору КМ в площині зразка $\rho_{KM(ab)}$ і вздовж віси C $\rho_{KM(ab)}$ можна записати наступні вирази:

$$\rho_{KM(ab)} = \frac{\gamma^2 \cdot V_f}{L^2 \cdot \sin \theta^2 \cdot F} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (r_f + R_{k(ab)}), \quad (2.22)$$

$$\rho_{KM(c)} = \frac{\gamma^2 \cdot V_f}{L^2 \cdot \cos \theta^2 \cdot F} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t \left(r_f + R_{k(c)} \right) . \quad (2.23)$$

Отримані в рамках моделі вирази (2.22)-(2.23) для опису електроопору композитів в інтервалі концентрацій наповнювача $\phi_c \leq \phi \leq F$, тобто після порогу перколяції, 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 [126, 134] і наближення ефективного середовища [135-138], ще й враховують просторовий розподіл анізометричних частинок наповнювача в об'ємі композиту (кут θ) і контактний електроопір між частинками наповнювача R_k , величина якого залежить як від характеру контактування частинок наповнювача (прямий контакт або контакт через полімерний прошарок δ) [217, 218, 219-222], так і від площині контакту.

2.3.2. Ізотропні композити вуглець-полімер в рамках моделі ефективної електропровідності.

Для досліджених полімерних композитів із вмістом наповнювача до 10 ваг.% було встановлено, що питомий електроопір є практично однаковим для різних напрямків зразка, що свідчить про відсутність переважної орієнтації анізометричних частинок наповнювача відносно якоїсь вісі зразка (розподіл частинок ізотропний і кут $\langle \theta \rangle \approx 45^\circ$). Невелика анізотропія електроопору спостерігалась лише для зразків (ГНП+ВВ)-ЕД20, що пов'язано із відносно великою довжиною волокон в порівнянні із діаметром дископодібних частинок ГНП і їх частковим орієнтуванням при формуванні зразків (див. рис. 2.3).

В рамках запропонованої моделі, електроопір зразків КМ із частинками наповнювача різної морфології при їх випадковому орієнтуванні в композиті ($\langle \theta \rangle \approx 45^\circ$, $\sin^2 \theta = \cos^2 \theta \approx 0,5$) можна описати наступними виразами:

- 1) Частинки наповнювача є дископодібними, або пластинчастими (дисперсний графіт, графітові нанопластинки діаметром D і товщиною h):

$$\begin{aligned}\rho_{KM(ab)} &= \frac{\gamma^2 \pi \cdot h}{4 \cdot F \cdot \sin^2 \theta} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (r_{f(ab)} + R_k) = \\ &= \frac{\gamma^2 \pi}{2 \cdot F} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (\rho_{ab} + R_k \cdot h) = R_f^{tot} + R_k^{tot}\end{aligned}, \quad (2.24)$$

де електроопір індивідуальної пластиинки графіту у вигляді диску представлений як $r_{f(ab)} \approx \rho_{ab} \cdot D / (D \cdot h) = \rho_{ab} / h$ (ρ_{ab} - питомий електроопір в площині графітової пластиинки).

- 2) Частинки наповнювача у вигляді m скріплених між собою дисків (пластиинок) товщиною h (терморозширеній графіт):

$$\begin{aligned}\rho_{KM(ab)} &= \frac{\gamma^2 \pi \cdot h}{4 \cdot F \cdot m \cdot \sin^2 \theta} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (m \cdot r_f + R_k) = \\ &= \frac{\gamma^2 \pi}{2 \cdot F} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (\rho_{ab} + R_{k(ab)}^*) = R_{f(ab)}(\theta, \phi) + R_{k(ab)}^{tot}(\theta, \phi)\end{aligned}, \quad (2.25)$$

де $R_{k(ab)}^* = R_{k(ab)} / m$.

Формально, в неперервному струмопровідному ланцюжку із фрагментів частинок ТРГ (m скріплених між собою графітових дисків) в m разів зменшується кількість контактних опорів на одиницю довжини ланцюжка, ніж у випадку дископодібних частинок наповнювача (дисперсний графіт та ГНП), що відповідає зменшенню величини одиничного контактного електроопору в m разів у виразі (2.24): $R_k \rightarrow R_k / m \rightarrow R_k^*$:

- 3) Частинки наповнювача є циліндричними із діаметром d і довжиною l (углецеві нанотрубки, волокна):

$$\begin{aligned}\rho_{KM(ab)} &= \frac{\gamma^2 \pi \cdot d^2}{4 \cdot F \cdot l \cdot \sin^2 \theta} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t (r_{f_cyl} + R_{k(ab)}) = \\ &= \frac{\gamma^2}{F} \cdot \left(\frac{F - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t \left(\rho_{CNT} + R_k \cdot \frac{\pi d^2}{4l} \right)\end{aligned}, \quad (2.26)$$

де електроопір індивідуальної циліндричної частинки наповнювача $r_{f_cyl} \approx \rho_f \cdot 4l / (\pi d^2)$ (ρ_f - питомий електроопір наповнювача).

Використавши знайдені експериментально критичні параметри (ϕ_c та t , див. табл. 2.2) для КМ із різними типами наповнювачів, в рамках запропонованої моделі визначено кількість струмопровідних ланцюжків, що утворюються в цих КМ. На рис. 2.13 представлено результати оціночного розрахунку кількості вуглецевих ланцюжків, що приймають участь в електропровідності для всіх КМ з нанорозмірними наповнювачами при $\phi = 0,025$ об.ч. Як видно із рисунка, найменша кількість ланцюжків утворюється в КМ з ГНП, що узгоджується із більшою величиною порогу переколіяції ϕ_c в цих композитах в порівнянні з КМ з використанням ТРГ, ТРГ2 та ВНТ як наповнювачів.

З використанням експериментальних залежностей $\sigma = f(\phi)$ для досліджуваних КМ проведено оцінку величини одиничного (між двома частинками) контактного опору R_k^* . Для композитів Гр.-ЕД20 та ГНП-ЕД20 переколіяційний перехід відносно широкий, тому було отримано сімейство

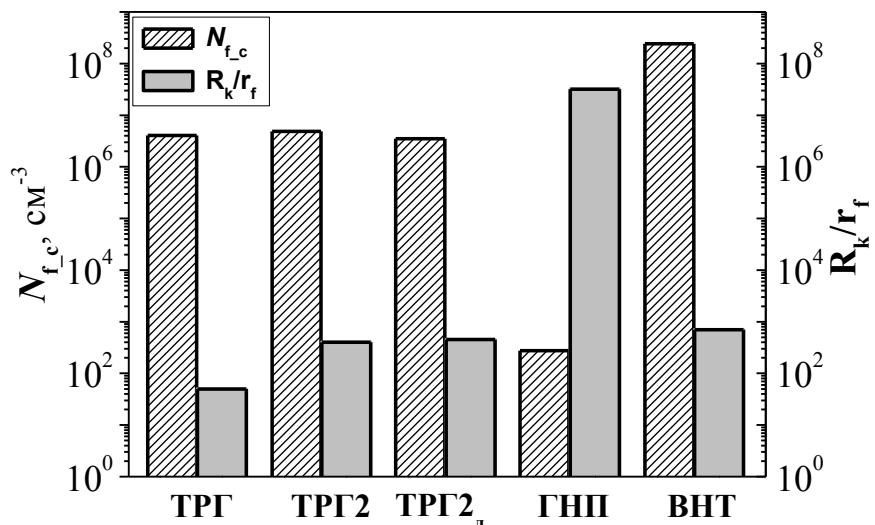


Рис. 2.13. Кількість неперервних ланцюжків із вуглецевих частинок, що приймають участь в електропровідності і величина R_k^{tot} / R_f^{tot} для КМ із вмістом 0,025 об.ч. наповнювача

кривих $\sigma = f(\phi)$ в деякому проміжку значень $\Delta\phi$ в околі критичної концентрації для різних значень R_k^* , яке зменшується при збільшенні вмісту наповнювача. Результати цих розрахунків, а також концентраційні залежності контактного електроопору наведено на рис. 2.14, 2.15. Звичайно, мова йде про усереднене значення одиничного контактного опору, оскільки контакт може бути як безпосередньо між частинками (прямий контакт), так і через полімерний прошарок між частинками.

У випадку прямих контактів між частинками сферичної форми R_k є функцією питомого електроопору частинок наповнювача, радіусу контактної плями a і довжини вільного пробігу носіїв струму в матеріалі [217, 218]:

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

$$R_k = \frac{\rho_{ab}}{2a} \cdot \frac{l}{2a} \quad \text{при } a \ll l \quad (\text{контакти типу Шарвіна}). \quad (2.27)$$

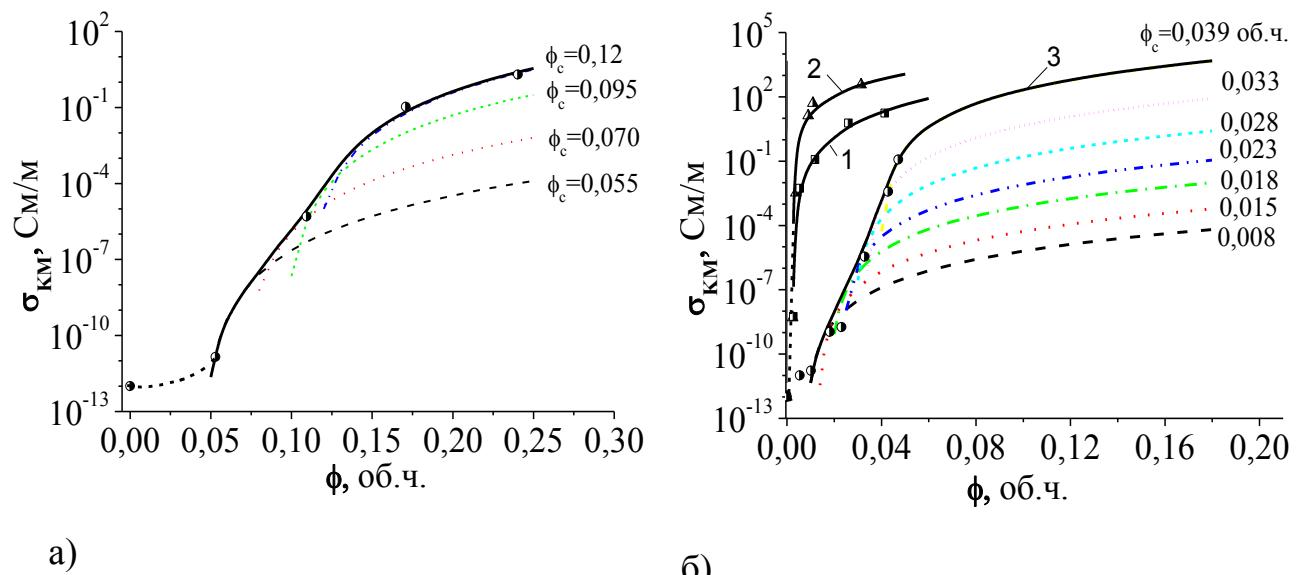


Рис. 2.14. Електропровідність епоксидних КМ з різними типами вуглецевих наповнювачів: а) дисперсний графіт; б) 1 - ВНТ, 2 - ТРГ та 3 - ГНП; експериментальні дані - маркери; лінії – розрахунок в рамках моделі (2.26) із різними значеннями величини контактного електроопору R_k^* (див. рис. 2.15)

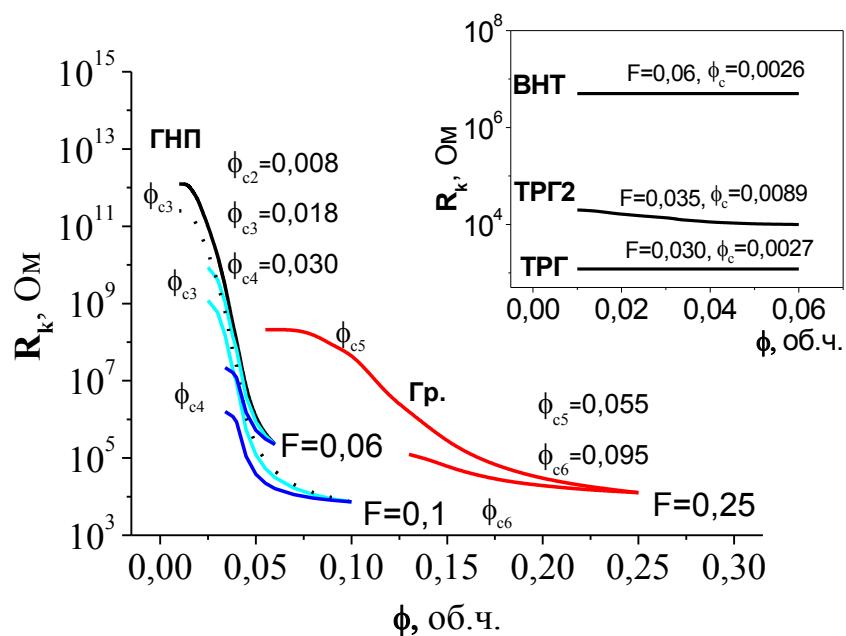


Рис. 2.15. Концентраційні залежності одиничного контактного опору для КМ вуглець-ЕД20; на вставці визначені з модельних розрахунків концентраційні залежності величин одиничного контактного опору для КМ з ТРГ, ТРГ2 та ВНТ

У нас частинки графіту не є сферичними, але в першому наближенні для порівняльного аналізу КМ можна використовувати формули (2.27).

У випадку контактування через полімерний прошарок чи повітряний зазор товщиною δ між частинками в рамках тунельного ефекту електроопір R_k між двома контактуючими частинками наповнювача може бути представлений наступним співвідношенням [220]:

$$R_{k(tunel)} = \frac{V}{w \cdot j} = \frac{h^2 \delta}{w e^2 \sqrt{2m\lambda}} \exp\left(\frac{4\pi\delta}{h} \sqrt{2m\lambda}\right), \quad (2.28)$$

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 [223-225] (для епоксидної смоли $\lambda \approx 1$ eV [220]), w - поперечний переріз тунелювання.

В роботі [222] для КМ із вуглецевими нанотрубками контактний електроопір,

викликаний при балістичному тунелюванні електронів через контактне з'єднання апроксимується формулою Ландауера-Баттикера [226-228]:

$$R_{cont} = \frac{h}{2e^2} \cdot \frac{1}{M^* \cdot J} , \quad (2.29)$$

де M^* - сумарна кількість електропровідних каналів і $h/2e^2 \approx 12,9054$ кОм. Рівняння (2.29) вказує на те, що контактний електроопір багатостінних вуглецевих нанотрубок значно менший, ніж для одностінних вуглецевих нанотрубок завдяки більшій кількості струмопровідних каналів. Символ J характеризує ймовірність тунелювання, яка оцінюється при розв'язку рівняння Шредінгера для прямокутного потенціального бар'єру або із наближення Вентцеля-Крамерса-Бріллюена (ВКБ) [229]:

$$\begin{aligned} J &= \exp\left(-\frac{\delta_{vdW}}{\delta_{tunel}}\right) \quad \text{при} \quad 0 \leq \delta \leq d + \delta_{vdW} , \\ J &= \exp\left(-\frac{\delta - d}{\delta_{tunel}}\right) \quad \text{при} \quad d + \delta_{vdW} \leq \delta \leq d + \delta_{cutoff} , \end{aligned} \quad (2.30)$$

де d - діаметр нанотрубки, $\delta_{tunel} = \hbar/\sqrt{8m_e\lambda}$ - характеристична довжина тунелювання, δ_{vdW} - ван-дер Ваальсова відстань (0,335 нм для графіту), δ_{cutoff} - гранична ширина тунельного бар'єру.

Для КМ ймовірність тунелювання завжди $J \leq \exp(\delta_{vdW}/\delta_{tunel})$, оскільки завжди існує полімерний прошарок в місті контакту, більший за ван-дер-Ваальсову відстань в графіті.

Аналіз отриманих величин R_k^* показав, що в КМ із ТРГ величина контактного електроопору складає $1,2 \cdot 10^3$ Ом і на 3 порядки менша, ніж для КМ із ВНТ і, крім того, для цих КМ R_k^* не залежить від вмісту наповнювача в інтервалі концентрацій (0,0027-0,05) об.ч., що свідчить про переважну кількість прямих контактів в КМ із ТРГ і велику кількість контактів (як прямих, так і через ван-дер-Вальсовий проміжок між частинками наповнювача) в КМ із ВНТ. Слід зауважити, що визначена для КМ із нанотрубками величина

електроопору одиничного контакту в $1,2 \cdot 10^6$ Ом, корелює із даними, представленими в роботах для композитів із ВНТ на основі різних полімерних матриць [230, 231].

Порівняльний аналіз КМ із однаковим вмістом різних типів наповнювачів (0,025 об.ч.) показав, що при збільшенні дисперсності ТРГ відбувається збільшення величини R_k і зменшення кількості струмопровідних шляхів. Так, для КМ із ГНП співвідношення між електроопором графітової фази та контактного електроопору R_k/r_f є найбільшим, а кількість струмопровідних шляхів – найменша (див. рис. 2.13).

Для КМ із дисперсним графітом та із ГНП R_k зменшується при збільшенні вмісту наповнювачів, а порядок величин R_k для цих КМ вказує на те, що при концентраціях менше, ніж 0,025 об.ч. для ГНП і менше, ніж 0,17 об.ч. для Гр. електропровідність між частинками наповнювача здійснюється, головним чином, шляхом тунелювання носіїв струму через полімерний прошарок. Для КМ із дисперсним графітом, для якого поріг перколоції є найвищим ($\phi_c \approx 0,07$ об.ч.), R_k зменшується від 10^8 до 10^4 Ом, але при значно більшому вмісті наповнювача – від 0,055 до 0,25 об.ч. Значне зменшення (на декілька порядків) величини R_k при збільшенні концентрації наповнювачів для КМ із ГНП і Гр. відбувається за рахунок зменшення відстані δ між частинками і зростання ефективності тунелювання носіїв струму між частинками наповнювача.

Відстань між частинками наповнювача $\delta = D_{IP}$ суттєво залежить від форми частинок та їх об'ємного вмісту в композиті. Як було показано в роботі [232], для наповнювачів у вигляді дисків (діаметром D і товщиною h), ізотропно (випадковим чином) розподілених в полімерній матриці, відстань між частинками наповнювача визначається наступним чином:

$$\frac{1}{3}(D + D_{IP}) = \left(\frac{\pi D^2 h}{4\phi} \right)^{1/3} \rightarrow D_{IP} = 3 \cdot \left(\frac{\pi D^2 h}{4\phi} \right)^{1/3} - D \quad (2.31)$$

Для наповнювачів у вигляді циліндрів (вуглецеві нанотрубки) (діаметром d і довжиною l) відстань між частинками визначається як [233]:

$$\frac{1}{3}(l + D_{IP}) = \left(\frac{\pi d^2 l}{4\phi}\right)^{1/3} \rightarrow D_{IP} = 3 \cdot \left(\frac{\pi d^2 l}{4\phi}\right)^{1/3} - l \quad (2.32)$$

Із цих співвідношень випливає, що відстань між частинками наповнювача зменшується при збільшенні вмісту наповнювача за законом $\sim \phi^{-1/3}$ і, чим тонші диски (менше h), або довші циліндри (більша l), тим меншою є ця відстань між частинками. Отже, якщо порівнювати між собою КМ із ГНП та із дисперсним графітом, то при однаковому об'ємному вмісті цих наповнювачів, середня відстань між частинками наповнювача буде значно більшою для КМ із дисперсним графітом, для якого параметри D і h значно вищі, і відповідно буде вищим поріг перколляції і контактний (тунельний) електроопір між частинками графіту.

На рис. 2.16 наведено значення величин контактного електроопору при тунельному механізмі провідності в залежності від відстані (товщини прошарку δ) між частинками наповнювача для різних значень поперечного перерізу тунелювання w , розраховані із використанням виразу (2.28).

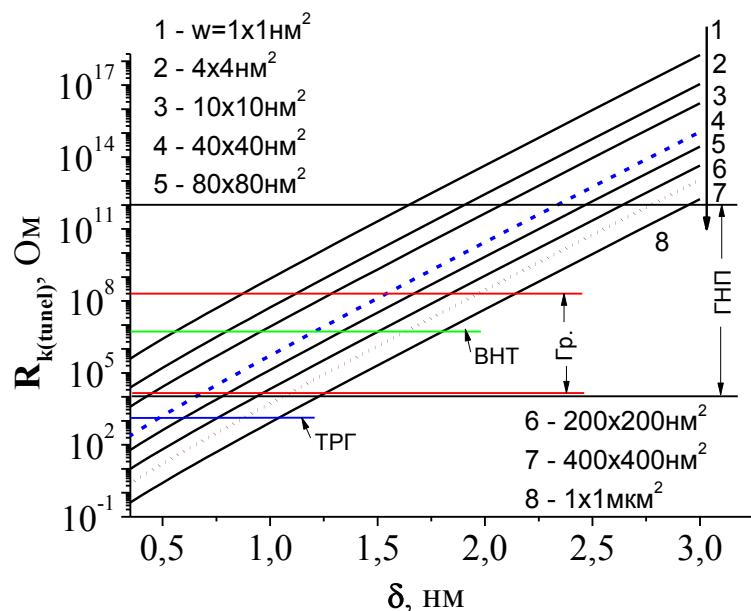


Рис. 2.16. Розраховані залежності одиничного контактного опору в залежності від товщини полімерного прошарку між частинками наповнювача для різних значень поперечного перерізу тунелювання w

Із рисунка видно, що існує сильна залежність тунельного опору $R_{k(tunel)}$ від величини полімерного прошарку δ між частинками наповнювача. Так, при збільшенні величини δ від 0,5 до 2,5 нм величина $R_{k(tunel)}$ зростає на 9 порядків незалежно від величини поперечного перерізу тунелювання w . Результати розрахунків для КМ із ГНП показали, що контактний електроопір між частинками зменшується від 10^{12} до 10^5 Ом в діапазоні концентрацій 0,009-0,06 об.ч., що відповідає зменшенню відстані між частинками наповнювача від 2,3 до 0,64 нм в припущені, що $w=40 \times 40$ нм².

Аналогічно, для КМ із дисперсним графітом, контактний електроопір між частинками зменшується від $2 \cdot 10^8$ до $1,3 \cdot 10^4$ Ом в діапазоні концентрацій 0,055-0,25 об.ч., що відповідає зменшенню міжчастинкової відстані (товщини полімерного прошарку) δ від 2,14 до 1,25 нм при $w=1 \times 1$ мкм² (для КМ із Гр. ця величина вища за рахунок значно більших розмірів пластинок дисперсного графіту в порівнянні із розмірами нанопластинок графіту).

Припускаючи, що відстань між частинками $\sim \phi^{-1/3}$ (при випадковому ізотропному розподілі частинок по всьому об'єму КМ), для КМ із ГНП і з Гр. характер зміни товщини полімерних прошарків, а також величини контактного електроопору при тунелюванні матиме вигляд, як це показано на рис. 2.17. Порівняння концентраційних залежностей контактного електроопору, визначеного в рамках запропонованої моделі електроопору (рис. 2.16) та при тунельному kontaktі між частинками через полімерний прошарок δ в моделі випадкового ізотропного розподілу наповнювача (рис. 2.17) для КМ із ГНП та з дисперсним графітом показує їх задовільне узгодження, а деякі кількісні відмінності в характері цих залежностей, очевидно, пов'язані з тим, що не враховуються характер взаємодії на межі наповнювач-полімерна матриця, здатність наповнювача до структурування (утворення ланцюжкових структур) або до агломерування (що погіршує процес утворення розгалуженої струмопровідної сітки із наповнювача) і т.д. Тим не менш, проведена оцінка величин контактного електроопору $R_{k(tunel)}$ і полімерного прошарку між

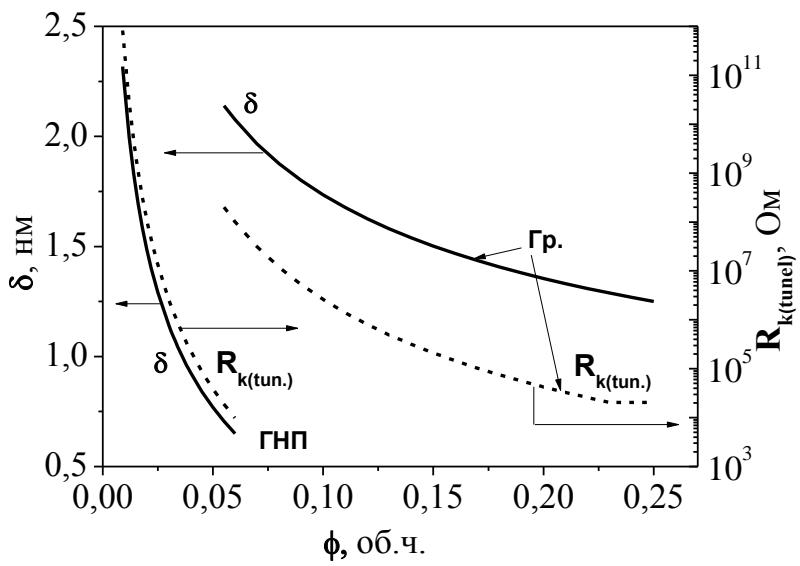


Рис. 2.17. Розраховані залежності відстані між частинками наповнювача і величини одиничного контактного опору для КМ в залежності від вмісту наповнювача – Гр. та ГНП

частинками наповнювача δ в досліджуваних КМ дозволяє проводити аналіз зміни електроопору КМ при зміні цих двох параметрів при дії зовнішніх чинників, зокрема температури і механічного навантаження.

2.3.3. Електропровідність пресованих зразків ТРГ та ТРГ(ТРГ-Ме)-полімер в рамках моделі.

При компактуванні ТРГ відбувається деформація частинок ТРГ, графітові пластинки ковзають одна відносно одної в черв'яку, орієнтується своїми площинами перпендикулярно вісі пресування C , хоча деяка разорієнтація ГНП зберігається навіть у дуже щільних зразках, середній кут разорієнтації θ (кут між площиною графітової пластинки і віссю пресування) може сягати $4\text{--}5^\circ$ [203], що відповідає середньому куту θ між віссю пресування і графітовими нанопластинками в $\sim 87\text{--}88^\circ$ (див. рис. 2.13б). При збільшенні густини компактованого ТРГ збільшується об'ємний вміст графітової фази, при цьому фактично $\phi = F$. Тоді вирази (2.22), (2.23) для електроопору пресованого ТРГ в площині зразка ab (перпендикулярно вісі пресування C) і вздовж вісі пресування C значно спрощуються і набувають наступного

вигляду:

$$\rho_{KM(ab)} = \frac{\gamma^2 \cdot \pi h}{4 \cdot \sin \theta^2 \cdot \phi} \cdot (r_f + R_{k(ab)}^*), \quad (2.33)$$

$$\rho_{KM(c)} = \frac{\gamma^2 \cdot \pi h}{4 \cdot \cos \theta^2 \cdot \phi} \cdot (r_f + R_{k(c)}^*), \quad (2.34)$$

де $R_{k(ab)}^* = R_{k(ab)}/m$, $R_{k(c)}^* = R_{k(c)}/m$, а $R_{k(ab)}$, $R_{k(c)}$ – електроопори одиничного контакту між частинками ТРГ і для пресованих зразків густину вище 0,51 г/см³ можна вважати, що контакт між частинками графіту є безпосереднім, без повітряного прошарку, і, згідно [217, 218], є обернено пропорційним радіусу контактної плями a : $R_{k(ab)} = \rho_{ab}/2a_{ab}$, $R_{k(c)} = \rho_{ab}/2a_c$.

Для компактованих зразків ТРГ з однаковим об'ємним вмістом твердої фази графіту (тобто з однаковою густину) електроопір в площині зразка $\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi)$ буде тим більший, чим більша товщина графітових пластинок h , із яких складається зразок і чим вища їх разорієнтація, при приблизно однакових середніх значеннях одиничного контактного електроопору R_k .

Як видно із наведених співвідношень, в повністю ізотропному зразку $\langle\theta\rangle \approx 45^\circ$ і $\sin^2 \theta = \cos^2 \theta \approx 0,5$ і вирази (2.33), (2.34) для $\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi)$ та $\rho_{KM(c)}(\theta, \phi)$ співпадають, оскільки і $a_{ab} = a_c$.

При збільшенні об'ємного вмісту графітової фази в пресованих зразках ТРГ (збільшення густини) електропровідність в площині зразків монотонно зростає $\sigma_{KM(ab)}(\theta, \phi) = 1/\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi) \sim \phi \cdot \sin^2 \theta$, оскільки $\sin^2 \theta$ збільшується при збільшенні θ від 45° (ізотропний випадок) до $\sim 90^\circ$ при максимальній густині ТРГ. Зміни ж електропровідності в напрямку вісі пресування відбуваються за законом $\sigma_{KM(c)}(\theta, \phi) = 1/\rho_{KM(c)}(\theta, \phi) \sim \phi \cdot \cos^2 \theta$ і є результатом двох конкуруючих процесів – 1) збільшення електропровідності за рахунок збільшення об'ємного вмісту графіту ϕ і покращення контакту між частинками графіту та 2) зменшення електропровідності за рахунок вирівнювання

графітових пластинок в площині зразка і збільшення кількості контактних електроопорів на одиницю довжини струмопровідного ланцюжка в напрямку вісі C : при зміні θ від 45 до 90^0 $n_c^*(\theta)$ збільшується від $2\gamma/(\sqrt{2}D)$ до γ/h ($D \cdot \cos\theta \rightarrow h$ при $\theta \rightarrow 90^0$). Отже, слід очікувати, що залежність електропровідності $\sigma_{KM(c)}(\theta, \phi)$ не буде монотонною, а матиме екстремум.

При вирівнюванні графітових пластинок перпендикулярно вісі пресування при збільшенні тиску пресування кут $\theta \rightarrow 90^0$, $\sin^2 \theta \rightarrow 1$, $\cos^2 \theta \rightarrow h/D$, а об'ємний вміст графітової фази $\phi \rightarrow 1$ і, відповідно $\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi)$ прямує до мінімального значення, а $\rho_{KM(c)}(\theta, \phi)$ - до максимального значення при даних параметрах ρ_{ab} , h і a_{ab} і a_c :

$$\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi) \rightarrow \frac{\gamma^2 \pi}{4} \cdot \rho_{ab} \cdot \left(1 + \frac{h}{2a_{ab}m} \right), \quad (2.35)$$

$$\rho_{KM(c)}(\theta, \phi) \rightarrow \frac{\gamma^2 \pi}{4} \cdot \rho_{ab} \cdot \left(\frac{D}{h} \right)^2 \left(1 + \frac{h}{2a_c m} \right). \quad (2.36)$$

Отже, чим більшим є коефіцієнт форми $AR = D/h$ дископодібних частинок графіту, тим більшою буде різниця у величинах електроопору в площині зразка, і в напрямку вісі пресування при максимально можливому вирівнюванні графітових пластинок перпендикулярно вісі пресування C .

На рис. 2.18 наведено розраховані значення сумарної електропровідності $\sigma_{KM(ab)}(\theta, \phi)$ частинок графіту (у вигляді дисків діаметром D і товщиною h) в залежності від їх розміру і густини компактованих зразків графіту d при $\rho_{ab}=1 \cdot 10^{-6}$ Ом·м без врахування контактного електроопору між частинками в ланцюжку), розміри зразка $1 \times 1 \times 1 \text{cm}^3$ і значення електропровідності КМ з врахуванням $R_{k(ab)}$ між частинками графіту, яке взято для порівняння рівним 10^2 Ом. При розрахунках використовувались значення θ , що змінюються за законом, запропонованим в моделі Бонісселя для опису теплопровідності компактованих зразків ТРГ [191]:

$$\theta = \frac{\pi}{4} \left(2 - \frac{d_M - d_{KM}}{d_M - d_2} \right), \quad (2.37)$$

де d_2 – густина, після якої частинки починають переорієнтовуватися.

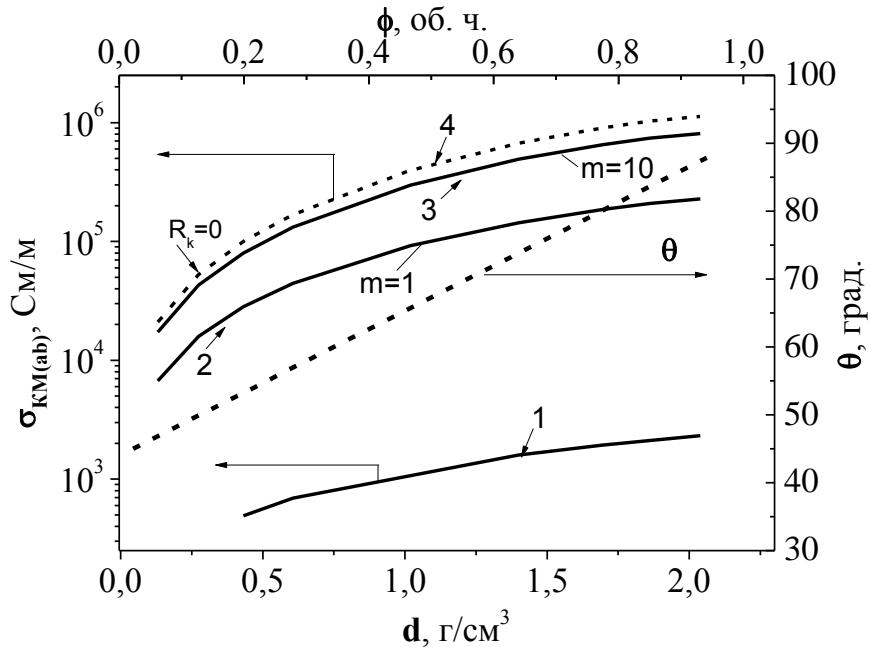


Рис. 2.18. Електропровідність пресованих зразків графіту в залежності від густини зразків (об'ємного вмісту графіту): 1 – дисперсний графіт, $D=50\text{ мкм}$, $h=5\text{ мкм}$, $R_{k(ab)}=100\text{ Ом}$; 2-4 – ТРГ, $D=10\text{ мкм}$, $h=40\text{ нм}$; $R_{k(ab)}=100/m$; 2 - $R_{k(ab)}=100/m\text{ Ом}$; $m=1$; 3 - $R_{k(ab)}=100/m\text{ Ом}$; $m=10$; 4 - $R_{k(ab)}=0\text{ Ом}$

Якщо, гіпотетично, вважати контактний електроопір між частинками графіту нульовим, то електроопір пресованого КМ визначається фактично об'ємом твердої фази графіту, яка приймає участь в електропровідності, незалежно від розміру частинок графіту, як це видно із рисунка 2.19, графік електропровідності при $R_k \approx 0$ (пунктирна крива) одинаковий для дисперсного графіту з розмірами частинок $\langle D \rangle = 50\text{ мкм}$, $\langle h \rangle = 5\text{ мкм}$ і для пресованого ТРГ із розмірами пластинок графіту $\langle D \rangle = 10\text{ мкм}$, $\langle h \rangle = 40\text{ нм}$. На практиці, в пресованих зразках графіту електроопір значно вищий, що свідчить про високі значення контактного електроопору між частинками графіту.

Як вже відзначалося вище, із дисперсного природного графіту неможливо отримати об'ємні зразки методом холодного пресування без використання зв'язуючого, і саме можливість отримувати із порошків ТРГ шляхом пресування об'ємні зразки різної густини, починаючи від $0,11 \text{ г}/\text{cm}^3$ [203] є його особливою перевагою над іншими формами вуглецевих матеріалів.

Оскільки насипна густина природного графіту дисперсністю $50\text{-}100 \text{ мкм}$ складає близько $0,43 \text{ г}/\text{cm}^3$ (що відповідає $\phi=0,2$), то саме при об'ємному вмісті графітової фази $\phi \geq 0,2$ об.ч. можна порівнювати пресовані зразки ТРГ і умовно «пресовані» зразки дисперсного графіту (із 25ваг.% зв'язуючого ПВА). Порівнюючи розраховані дані для електропровідності КМ однакової густини з урахуванням $R_{k(ab)}$, бачимо, що навіть при однаковому значенні контактного електроопору між частинками графіту $R_{k(ab)} (\sim 10^2 \text{ Ом})$ електропровідність пресованих порошків ТРГ (тобто КМ із ГНП) значно вища, ніж у випадку пресованих порошків дисперсного графіту, який складається із значно крупніших частинок, але з низьким аспектним відношенням D/h .

Значне збільшення електропровідності $\sigma_{KM(ab)}$ компактованого ТРГ в порівнянні із компактованим дисперсним графітом (при однаковій густині зразків d_{KM}) пов'язано із зменшенням розмірів пластинок графіту (насамперед товщини), із яких складається ТРГ, а отже збільшенням кількості частинок графіту і, відповідно, збільшенням кількості електропровідних ланцюжків із частинок графіту, що контактиують між собою через $R_{k(ab)}$. Крім того, при пресуванні не всі частинки ТРГ розшаровуються на окремі пластинки графіту, певна частина ТРГ трансформується при деформаціях у фрагменти ланцюжків із m , як і раніше, скріплених між собою пластинок графіту, таким чином зменшується кількість контактів на одиницю довжини ланцюжка і відповідно, сумарний контактний опір між частинками як в окремому ланцюжку, так і в усьому зразку.

При збільшенні густини компактованих зразків ТРГ d_{KM} буде змінюватись рівень анізотропії електроопору :

$$\frac{\rho_{KM(c)}(\theta, \phi)}{\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi)} = \frac{\sigma_{KM(ab)}}{\sigma_{KM(C)}} = \frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta} \cdot \frac{(1 + R_{k(C)}^*/r_f)}{(1 + R_{k(ab)}^*/r_f)} . \quad (2.38)$$

Отже, як видно із цього виразу, рівень анізотропії електроопору визначається не тільки орієнтацією частинок графіту відносно вісі пресування C , а ще й величиною контактного електроопору між частинками графіту і лише у випадку, коли $R_{k(ab)}^* \approx R_{k(C)}^*$ вираз (2.38) набуває наступного вигляду:

$$\frac{\rho_{KM(c)}(\theta, \phi)}{\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi)} = \frac{\sigma_{KM(ab)}}{\sigma_{KM(C)}} \approx \frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta} . \quad (2.39)$$

Отже, величина $\rho_{KM(c)}(\theta, \phi)/\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi)$ зростає від 1 для ізотропного зразка (при $\langle \theta \rangle \approx 45^\circ$) до досить значної величини при збільшенні θ до 90° .

В роботі Бонісселя [191] для опису теплопровідності компактованих зразків ТРГ було запропоновано модель, що враховує анізотропну теплопровідність частинок графіту і їх орієнтацію відносно вісі пресування в залежності від густини зразків. Відомо [127, 130-133], що при розгляді процесів електро- та теплотранспорту в композитах використовується загальний підхід і отримані вирази для опису електро- та теплопровідності КМ є аналогічними, враховується лише той факт, що перенесення заряду здійснюється носіями струму, а тепла – фононами і електронами. У зв’язку з цим, використовуючи модель Бонісселя, для електропровідності можна записати наступні вирази:

$$\begin{aligned} \sigma_{KM(ab)} &= (\sigma_{M(c)}(1 - f(\theta)) + \sigma_{M(a)}f(\theta)) \frac{d_i}{d_M} , \\ \sigma_{KM(c)} &= (\sigma_{M(c)}f(\theta) + \sigma_{M(a)}(1 - f(\theta))) \frac{d_i}{d_M} , \end{aligned} \quad (2.40)$$

де $\sigma_{M(a)}$ та $\sigma_{M(c)}$ – питома електропровідність монокристалічного графіту вздовж графітових шарів і вздовж вісі C , відповідно, $f(\theta) = 0,5 \cdot (1 - \cos 2\theta)$. При досить високій різниці у величинах електропровідності вздовж графітових

шарів і вздовж вісі C , коли $\sigma_{M(a)}/\sigma_{M(c)} \geq 10^3$, вирази (2.40) набувають більш спрощеного вигляду:

$$\begin{aligned}\sigma_{KM(ab)} &\approx \sigma_{M(a)} \cdot f(\theta) \cdot \frac{d_i}{d_M} = \sigma_{M(a)} \cdot f(\theta) \cdot \phi, \\ \sigma_{KM(c)} &\approx \sigma_{M(a)} \cdot (1 - f(\theta)) \cdot \frac{d_i}{d_M} = \sigma_{M(a)} \cdot (1 - f(\theta)) \cdot \phi\end{aligned}\quad (2.41)$$

Шляхом нескладних перетворень $f(\theta)$ можна представити як $f(\theta) = \sin^2 \theta$ і, відповідно, $1 - f(\theta) = \cos^2 \theta$. Тоді вирази для електропровідності (2.41) можна записати наступним чином:

$$\sigma_{KM(ab)} \approx \sigma_{M(a)} \cdot \sin^2 \theta \cdot \phi, \quad \sigma_{KM(c)} \approx \sigma_{M(a)} \cdot \cos^2 \theta \cdot \phi \quad (2.42)$$

Анізотропія електропровідності пресованих зразків ТРГ в рамках моделі Бонісселя буде визначатись таким співвідношенням:

$$\frac{\sigma_{KM(ab)}}{\sigma_{KM(C)}} = \frac{f(\theta)}{1 - f(\theta)} = \frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta} \quad (2.43)$$

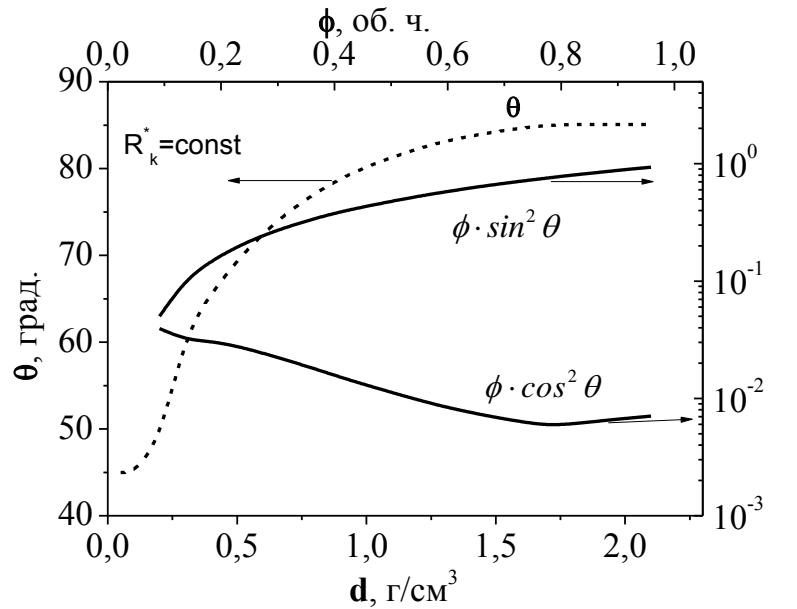
Отже, отриманий нами вираз (2.39) для анізотропії електроопору (електропровідності) в рамках запропонованої моделі електропровідності компактованого ТРГ (при умові $R_{k(ab)}^* \approx R_{k(C)}^*$) повністю збігається із виразом (2.43), отриманим в рамках моделі Бонісселя, у випадку коли анізотропія електропровідності графітових пластинок не менша, ніж 10^3 . Цей факт є свідченням адекватності запропонованої моделі, яка дозволяє також враховувати роль контактних електроопорів у визначенні загального електроопору пресованого ТРГ.

Проведений розрахунок залежностей електропровідності вздовж вісі C $\sigma_{KM(c)}(\theta, \phi)$ від густини пресованих ТРГ для різних значень електроопору одиничного контакту між частинками графіту $R_{k(C)}^*$ і для θ , що змінюється за законом (2.40), запропонованим в моделі Бонісселя, показав, що вони за характером сильно відрізняються від спостережуваної експериментальної

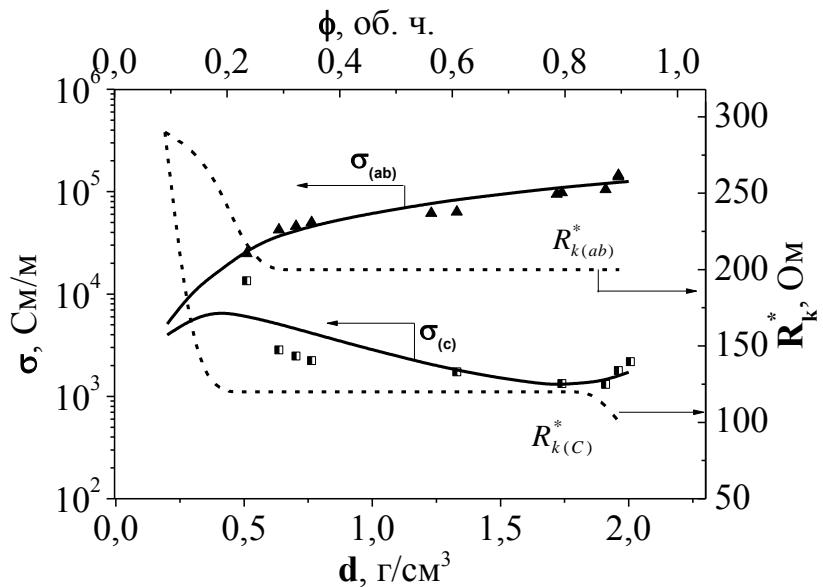
залежності $\sigma_{KM(c)}(\theta, \phi)$. Такий результат може бути пояснений лише іншою залежністю кута θ від густини зразків ТРГ d_{KM} і зменшенням величини контактного електроопору між частинками графіту $R_{k(C)}^*$ у зразках ТРГ з високою густиною за рахунок збільшення площі контакту і тиску на контакт. Враховуючи той факт, що величини електропровідності компактованого зразка ТРГ із густиною 0,5 г/см³ як вздовж вісі C , так і в площині зразків не сильно відрізняються, можна вважати, що гранична густина зразків ТРГ, коли вони є ізотропними, складає близько 0,2 г/см³, і при такій густині $\sin^2 \theta = \cos^2 \theta \approx 0,5$. Із використанням експериментальних даних із електропровідності компактованих зразків ТРГ в площині зразків $\sigma_{KM(ab)}$ і вздовж вісі C $\sigma_{KM(C)}$ в рамках запропонованої моделі було визначено залежність кута θ від густини зразків d_{KM} , а також величини і характер змін електроопору одиничного контакту між частинками графіту $R_{k(ab)}^*$, $R_{k(C)}^*$ при збільшенні густини зразків ТРГ і на рис.2.19 представлено отримані результати. Як видно із рисунка 2.19а, для досліджених зразків ТРГ орієнтація графітових пластинок відносно вісі пресування починається при більших густинах ТРГ, але відбувається більш швидко, ніж це запропоновано в моделі Бонісселя (див. рис.2.18). Це може бути пояснено тим, що спочатку відбувається ущільнення ТРГ за рахунок розламування ТРГ на великі фрагменти і зменшення міжчастинкової поруватості, а починаючи з густини 0,2 г/см³, відбувається інтенсивне ущільнення пластинок графіту і їх вирівнювання (кут θ зростає) перпендикулярно вісі пресування в самих фрагментах ТРГ при їх деформації і зменшення поруватості саме фрагментів ТРГ. Такий характер залежності $\theta(d_{KM})$ призводить саме до таких змін електроопору і його анізотропії при збільшенні густини зразків при пресуванні ТРГ, як показано на рис.2.19б.

На рис. 2.20 наведено результати з коефіцієнту анізотропії електропровідності $\sigma_{KM(ab)}/\sigma_{KM(c)}$ досліджених зразків ТРГ із яких видно, що із зростанням

густини зразків ТРГ анізотропія електропровідності збільшується і $\sigma_{KM(ab)}/\sigma_{KM(c)} = 80$ для густини ТРГ $1,91 \text{ г/см}^3$. Як видно із наведених на



a)



б)

Рис. 2.19. Залежності θ , $\phi \cdot \sin^2 \theta$, $\phi \cdot \cos^2 \theta$ (а) та $R_{k(ab)}^*$ та $R_{k(C)}^*$ (б) від густини компактованих зразків ТРГ, визначені із експериментальних даних з $\sigma_{ab}(\theta, \phi)$ та $\sigma_c(\theta, \phi)$ та електропровідність компактованих зразків ТРГ (б): маркери – експеримент, суцільні криві – розрахунок за (2.35) та (2.36) для визначених із експерименту $R_{k(ab)}^*$ та $R_{k(C)}^*$

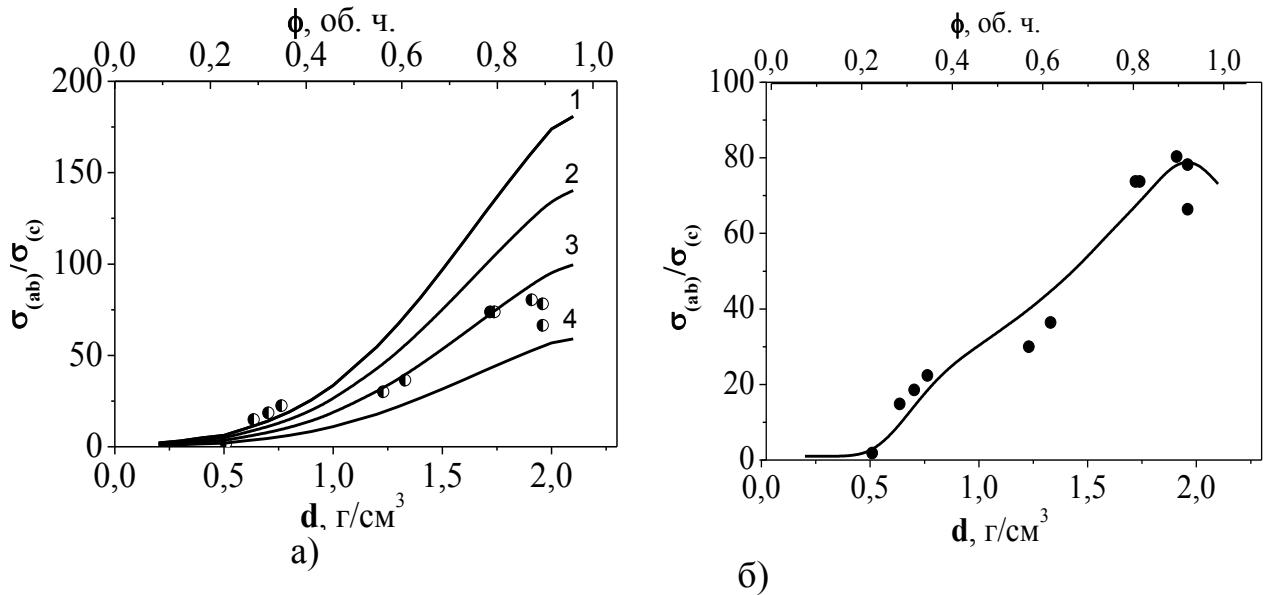


Рис. 2.20. Коефіцієнт анізотропії електропровідності компактованих зразків ТРГ в залежності від густини (об'ємного вмісту графіту): а) розрахунок для $R_{k(ab)}^*/r_f = 9$ і різних значень $R_{k(c)}^*/R_{k(ab)}^*$; 1 – 1; 2 – 0,75; 3 – 0,50; 4 – 0,25; б) досліджувані зразки ТРГ; маркери – експеримент, суцільні криві – розрахунок за (2.35) та (2.36)

рис. 2.20а розрахункових кривих, при збільшенні величини контактного електроопору $R_{k(c)}^*$ по відношенню до $R_{k(ab)}^*$ коефіцієнт анізотропії електропровідності $\sigma_{KM(ab)} / \sigma_{KM(c)}$ збільшується.

Отже, спостерігаємо зменшення анізотропії електропровідності щільних зразків ТРГ в порівнянні із анізотропією електропровідності індивідуальних частинок графіту, яке обумовлене високим впливом на електропровідність ТРГ контактних електроопорів між частинками графіту та орієнтації графітових пластинок в пресованому ТРГ. При розглядуваніх розмірах частинок графіту (середній $D=10\text{мкм}$, товщина $h=40\text{нм}$) електроопір індивідуальної частинки близько 20 Ом, що в 5-10 разів менше, ніж величини контактного електроопору між частинками R_k^* .

Як видно із співвідношень (2.33), (2.34), при зменшенні товщини пластинок графіту h в ТРГ (що ми спостерігаємо для ТРГ2) відбувається

зменшення ефективного електроопору композиту $\rho_{KM(ab)}(\theta, \phi)$. І дійсно, це було підтверджено експериментально для компактованих зразків ТРГ2 високої густини, для яких спостерігалось зменшення електроопору майже в 3 рази в порівнянні із компактованим ТРГ, дані наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Характеристики компактованих зразків ТРГ та ТРГ2 високої густини

Зразок	Густина d_{KM} , г/см ³	P , поруватість	Вміст графіту ϕ , об.ч.	ρ_{ab} , Ом·м, при T=293К
ТРГ	1,87	0,16	0,84	$5,50 \cdot 10^{-6}$
ТРГ2	1,98	0,11	0,89	$1,47 \cdot 10^{-6}$

Із використанням експериментальних даних $\sigma_{KM(ab)}$ та $\sigma_{KM(C)}$ для пресованих зразків 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 $R_{k(ab)}^*$, $R_{k(C)}^*$, результати цих розрахунків наведено на рис. 2.21, де також для порівняння представлено залежність $\theta(\phi)$ для чистого пресованого ТРГ. Отже, пресування порошків ТРГ, просочених розчинами полімерів, дозволяє отримувати КМ із відносно високим об'ємним вмістом ТРГ, що забезпечує високі показники електропровідності цих композитів.

На основі проведеного аналізу отриманих даних із електропровідності КМ із різними за структурою та морфологією вуглецевими наповнювачами, що формують в полімерній матриці той чи інший тип струмопровідного кластеру, і даних, представлених в літературі [234-240], виявлено два основні механізми, що відповідають за електропровідність КМ:

1. Безпосередні контакти частинок наповнювача між собою – провідність здійснюється за рахунок електронного транспорту і при переколяційному переході вважається, що цей контакт є достатнім для того, щоб матеріал був

електропровідним. При вмісті наповнювача, вищому за перколоційний поріг, основні параметри, що визначають кількість контактів наступні:

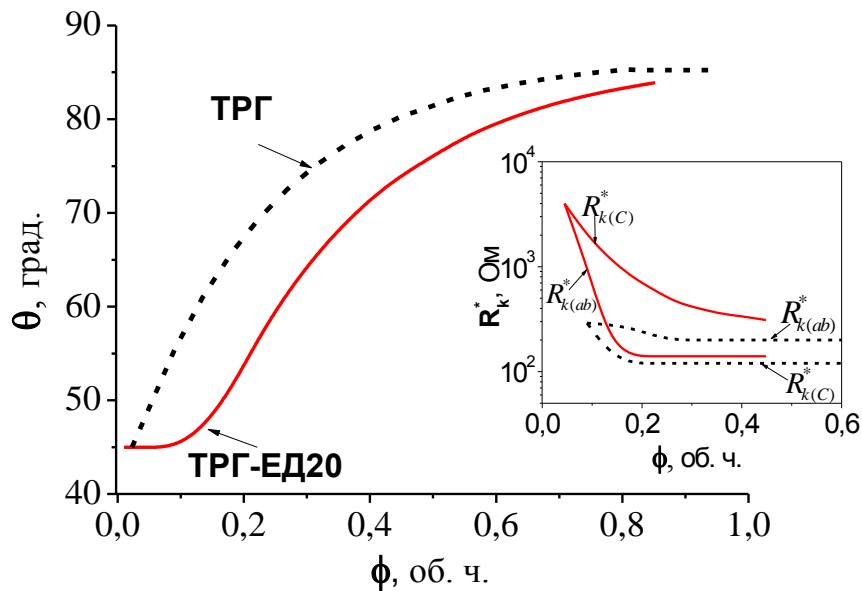


Рис. 2.21. Залежності $R_{k(ab)}^*$ та $R_{k(C)}^*$ від об’ємного вмісту ТРГ, визначені із експериментальних даних з $\sigma_{KM(ab)}(\theta, \phi)$ та $\sigma_{KM(c)}(\theta, \phi)$

- вміст наповнювача, при збільшенні якого збільшується кількість контактів;
- використання тиску при виготовленні КМ сприяє покращенню контактів;
- існує ефект насичення при зростанні вмісту наповнювача і тиску пресування КМ, тобто ефект зменшення електроопору є більш ефективним при невеликому вмісті наповнювача (в околі після порогу перколоції) і невеликих тисках пресування – при досягненні гарних контактів між частинками наповнювача електропровідність суттєво зростає і надалі її вже важко значно збільшити при більш високому вмісті наповнювача.
- коефіцієнт форми наповнювача – чим він вищий, тим більші значення електропровідності КМ.

2. Провідність за рахунок електронного тунелювання. На додаток до провідності електронного транспорту через контакт точок, провідність в КМ вуглець-полімер також відбувається за рахунок тунелювання електронів через

зазори між наповнювачами і збільшується при зменшенні товщини зазору між частинками наповнювачів. Параметрами, що впливають на тунелювання електронів, є:

- відносне домінування над числом прямих контактів і зазори між частинками наповнювача. Якщо кількість прямих контактів є домінуючою, то при підвищенні температури зростає активність електронів і електропровідність зростає. Існує деяка критична кількість прямих контактів, вище якої зазори між частинками наповнювача вже не сильно впливають на загальну величину електропровідності КМ;
- жорсткість полімерного матеріалу, яка відіграє важливу роль при відносно невеликій кількості наповнювачів: чим більш жорстка полімерна матриця, тим менші в ній деформації і менший вплив як температури, так і механічних навантажень на зазори між частинками наповнювача, в той час як протилежне справедливе для менш жорстких полімерних матриць. Формування провідних шляхів відбувається шляхом безпосереднього контакту між електропровідними частинками наповнювача або коли відстань між частинками наповнювача всього кілька нанометрів. Існує порогове значення 1,8 нм [240] для цього зазору між частинками, при якому електрони можуть легко перейти крізь зазор (тунельний бар'єр).

Висновки по розділу 2

1. Виявлено залежність характеристик переколяційного переходу (поріг переколяції ϕ_c , ширина переходу) в електропровідності КМ нановуглець-епоксидна смола від структурно-морфологічних особливостей вуглецевого наповнювача (розмір частинок, коефіцієнт форми AR) та їх просторового розподілу в полімерній матриці.
2. Проведено моделювання методом (3-D) Монте-Карло порогу переколяції електропровідності полімерних композитів, заповнених випадково орієнтованими електропровідними частинками різної морфології (включаючи і суміш різних за морфологією частинок) і показано, що він зменшується при

збільшенні коефіцієнту форми частинок AR , а у випадку комірчастих частинок в КМ (ТРГ, ТРГ2, ТРГ2д), змодельованих у вигляді ланцюжків, що складаються з декількох з'єднаних між собою дисків під деяким кутом поріг перколяції ϕ_c зменшується із збільшенням числа дисків і їх коефіцієнту форми і залежить від їх орієнтації в частинках ТРГ.

3. Для опису електропровідності композитних матеріалів вуглець-полімер запропоновано модель, яка враховує структурно-морфологічні характеристики частинок наповнювача і їх власну електропровідність, їх просторовий розподіл і орієнтування в КМ та контактний електричний опір між ними в струмопровідних ланцюжках.

4. В рамках моделі показано, що в КМ із вмістом наповнювача, близьким до порогу перколяції, реалізуються два механізми електропровідності - електронний транспорт в межах частинок наповнювача і тунелювання електронів через тунельні бар'єри між частинками. При збільшенні об'ємного вмісту вуглецевих наповнювачів зростає кількість прямих електричних контактів між частинками і домінуючим є електротранспорт за рахунок делокалізованих носіїв заряду.

5. В анізотропних пресованих зразках ТРГ та ТРГ-полімер (ЕД20, КО) в рамках моделі визначено просторову орієнтацію частинок графіту відносно вісі пресування залежно від об'ємного вмісту графіту в цих композитах.

Оригінальні результати, наведені в Розділі 2, опубліковані автором у роботах [118, 215, 216, 241-258].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЕЛЕКТРООПОРУ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ХАРАКТЕРУ ЙОГО ЗМІНИ ПРИ ДІЇ МЕХАНІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ

Ще однією перевагою запропонованої моделі є можливість описувати зміни електропровідності, що зумовлені зміною мікроструктури композитів під дією зовнішніх чинників, таких як зміни температури [259-260], механічні навантаження, всебічний тиск [220, 261-263]. Такі мікроструктурні зміни у зразках КМ, як переорієнтування анізометричних частинок наповнювача, зміна відстані між ними, часткове руйнування, що може відбуватись внаслідок пластичних та пружних деформацій, термічного розширення зразків, впливають на процеси електротранспорту в КМ і призводять до змін ефективного електроопору зразків композитів $R_{km}(\theta, \phi)$. Характеристики КМ визначають межі їх застосування і дуже важливим є питання стабільності властивостей створюваних композитів при їх експлуатації за призначенням в різних умовах і при дії різних зовнішніх факторів.

3.1. Зміни електроопору композитних матеріалів під дією механічного навантаження

3.1.1. Дослідження характеру структурно-фазових перетворень в компактованих зразках ТРГ та моделювання процесів зміни електроопору при дії механічного навантаження.

З метою вивчення зміни структурно-морфологічних та електричних характеристик компактованих зразків терморозширеного графіту під дією механічних навантажень було проведено дослідження діаграм “навантаження-розвантаження” та електроопору компактованих зразків ТРГ R_{ab} в площині зразків (зразки в формі пластинок) при стисненні вздовж вісі a (вісь a перпендикулярна вісі пресування C), стисненні вздовж вісі пресування C , а

також проведено вимірювання електроопору R_c при стисненні вздовж вісі C (зразки в формі циліндрів). Досліджувані зразки розміщувались у спеціально виготовлених із оргстекла формах, тобто стиснення зразків проводилося в обмеженому об'ємі. Вимірювання електроопору при дії механічного навантаження проводилось при кімнатній температурі чотирьох- або двозондовим методом з використанням автоматизованої установки на базі серійного обладнання ИМАШ-20-78, опис якої наведено в Додатку Б (Б.2).

Зазвичай, при стисненні зразків композитів відбувається їх ущільнення, що призводить до покращення контакту між електропровідними частинками і зменшення електроопору КМ. Але в анізотропних композитах необхідно також враховувати напрямок дії механічного навантаження і його вплив на зміну орієнтування анізометричних частинок електропровідного наповнювача.

В рамках моделі електропровідності зміни електроопору пресованих зразків ТРГ, ТРГ-Ме під дією механічного навантаження, для яких $R_{k(ab,c)}(\theta, \phi)/r_f$ складає ~ 9 (див. рис.2.20), є результатом зміни як контактного електроопору між частинками графіту, так і їх орієнтування в площині зразка:

1) Стиснення в площині зразків (напрям $a(b)$, \perp вісі C), вимірювання $R_{KM(ab)}$:

$$\frac{R_{KM(ab)}(\sigma_p)}{R_{KM(ab)}(0)} \approx \frac{\sin^2 \theta(0)}{\sin^2 \theta(\sigma_p)} \cdot \frac{R_{k(ab)}^*(\sigma_p)}{R_{k(ab)}^*(0)} . \quad (3.1)$$

Значне зменшення θ при розвороті пластинок графіту, $\sin^2 \theta \downarrow$ і $R_{KM(ab)} \uparrow$.

2) Стиснення вздовж вісі пресування C , вимірювання $R_{KM(c)}$:

$$\frac{R_{KM(c)}(\theta, \phi, \sigma_p)}{R_{KM(c)}(\theta, \phi, 0)} \approx \frac{\cos^2 \theta(0)}{\cos^2 \theta(\sigma_p)} \cdot \frac{R_{k(C)}(\sigma_p)}{R_{k(C)}(0)} . \quad (3.2)$$

Невелике збільшення θ , $\cos^2 \theta \downarrow$ і зменшення $R_{k(c)}^*$ під навантаженням σ_p домінує над збільшенням $R_{KM(c)}$ за рахунок $\cos^2 \theta$ і $R_{KM(c)} \downarrow$.

3) Стиснення вздовж вісі пресування C , вимірювання $R_{KM(ab)}$:

Зміни $R_{KM(ab)}$ описуються виразом (3.1), при цьому невелике збільшення θ

призводить до збільшення $\sin^2 \theta \uparrow$ і $R_{KM(ab)}$ зменшується при навантаженні σ_p за рахунок зменшення контактного електроопору $R_{k(ab)}^*$.

У випадку прямих контактів (див вираз (2.26) [217, 218]) між частинками графіту, які домінують в пресованих зразках ТРГ, ТРГ-Ме, зміни контактного електроопору при стисненні пов'язані із зміною площини контакту (радіусу контактної плями a):

$$\frac{R_{k(a)}(\sigma_p)}{R_{k(a)}(0)} \approx \frac{a(0)}{a(\sigma_p)} \quad (3.3)$$

На рис. 3.1-3.7 та в таблицях 3.1-3.2 представлено результати із дослідження зміни мікроструктури пресованих зразків ТРГ(ТРГ-метал) та їх електроопору при одноосьовому стисненні в обмеженому об'ємі вздовж різних напрямків. Проведемо аналіз цих результатів в рамках запропонованої моделі електропровідності із використанням виразів (3.1) та (3.2).

Стиснення в площині зразків (напрямок $a(b)$, \perp вісі C), вимірювання $R_{KM(ab)}$

Як видно із рис. 3.1, на якому представлено оптичні зображення поверхні зразка ТРГ, що стискається вздовж вісі a до фіксованих значень навантаження σ_p , відбувається поступова зміна мікроструктури зразка. Так, при величинах механічного навантаження σ_p до 17 МПа - кількість косих тріщин невелика, структура зразка залишається мало зміненою, тріщини поділяють зразок на недеформовані (незбурені) області.

При збільшенні навантаження σ_p до 33 МПа зразок поділяється на недеформовані області і області з великим числом дуже дрібних тріщин (роздроблені) у співвідношенні приблизно 1:1. При подальшому збільшенні навантаження до 50 МПа кількість роздроблених областей зростає, вони починають ущільнюватися, утворюючи ізотропну структуру за рахунок розвороту графітових макропластинок (ділянки на торцях зразка і на границях тріщин). Співвідношення між недеформованими і роздробленими областями приблизно 1:10. І, нарешті, стиснення зразків при величинах $\sigma_p \geq 67$ МПа

призводить до деформації і ущільнення зразка у всьому об'ємі. Всі ці зміни мікроструктури зразків ТРГ при стисненні вздовж вісі a відображаються у величинах пластичної деформації зразка ε (див. табл.3.1), які пропорційні величині механічного навантаження $\sigma_{p(max)}$. Як видно із рис.3.2б , характер залежностей електроопору $R_{KM(ab)}(\sigma_p)$ зразків ТРГ від величини циклічного

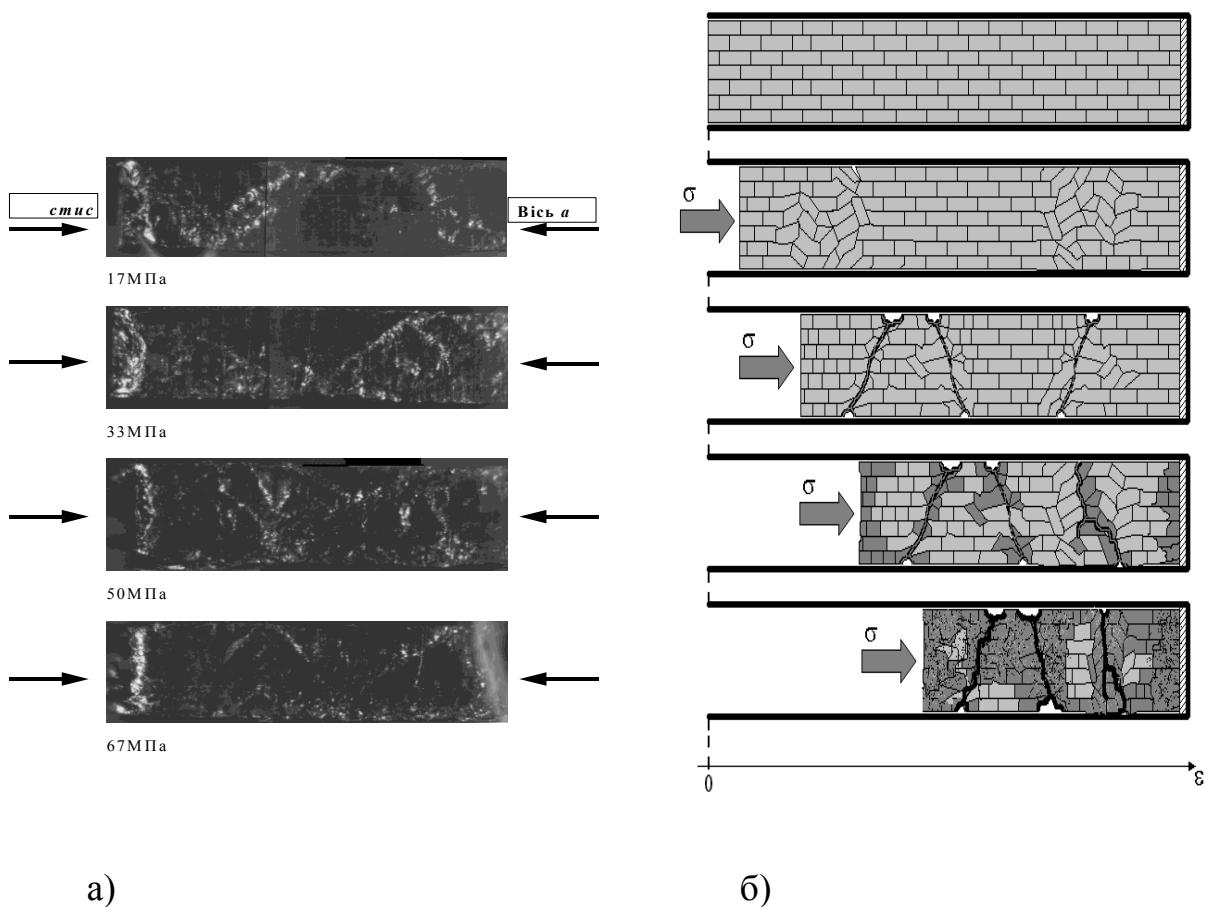


Рис. 3.1. Стиснення компактованих зразків ТРГ вздовж вісі a : а) мікрофотографії бічних сторін компактованих зразків ТРГ; б) модельний вигляд поверхні ТРГ, що складається із “цеглинок” – макропластинок графіту, орієнтованих перпендикулярно вісі пресування при стисненні

навантаження ϵ складним і визначається величиною максимального навантаження $\sigma_{p(max)}$, але для всіх зразків спостерігається велике (у 4,5-5 разів) незворотне збільшення електроопору в результаті циклічних навантажень до 167 МПа. Analogічні за характером залежності $R_{KM(ab)}(\sigma_p)$ спостерігались для пресованих зразків КМ ТРГ-Ме, але незворотне збільшення електроопору в

результаті циклічних навантажень є меншим в порівнянні із ТРГ (див. табл. 3.1). Як видно із рис.3.5а, незворотні зміни (в даному випадку збільшення) електроопору $R_{KM(ab)}$ прямо пропорційні величинам незворотніх деформацій зразка, що виникають внаслідок багаторазових та одноразових циклічних навантажень вздовж вісі a .

Таблиця 3.1

Ефективний модуль Юнга $E_{ef(a)}$ та відносний електроопір R/R_0 зразків ТРГ при стисненні вздовж вісі a

Зразок №; d_{KM} , Г/см ³	Цикл №	$\sigma_{p(max)}$, МПа	$\varepsilon_{(max)}$	ε_{pl}	ε_{el}	$E_{ef(a)}^*$, ГПа	$\frac{R(\sigma_{p(max)})}{R_0}$	$\frac{R_{fin}}{R_0}$
ТРГ								
1; 1,84	1	17	0,03	0,024	0,006	2,73	1,91	1
	2	33	0,09	0,07	0,019	1,75	2,23	1,38
	3	50	0,13	0,10	0,033	1,52	2,47	2,0
	4	67	0,17	0,12	0,048	1,39	2,53	2,25
	5	83	0,21	0,15	0,062	1,34	2,68	2,95
	7	117	0,29	0,20	0,089	1,31	3,16	3,53
2; 1,85	—	167	0,46	0,36	0,101	1,65	3,28	5,26
3; 1,92	—	167	0,43	0,33	0,101	1,65	2,95	4,74
ТРГ-Ні (збільшення навантаження при кожному наступному циклі)								
4; 2,52	1→7	109	0,23	0,18	0,05	2,18	1,71	2,01
ТРГ-Со (збільшення навантаження при кожному наступному циклі)								
5; 2,32	1→7	102,5	0,28	0,29	0,05	2,05	1,42	1,64

$$- E_{ef(a)} = \sigma_p / \varepsilon_{el}$$

Із аналізу даних із зміни $R_{KM(ab)}$, наведених на рис. 3.2, 3.5а та в таблиці 3.1, а також виразу (3.1) можна зробити наступні висновки:

- 1) при навантаженнях стиснення $\sigma_{p(max)}$ до 50 МПа і величинах

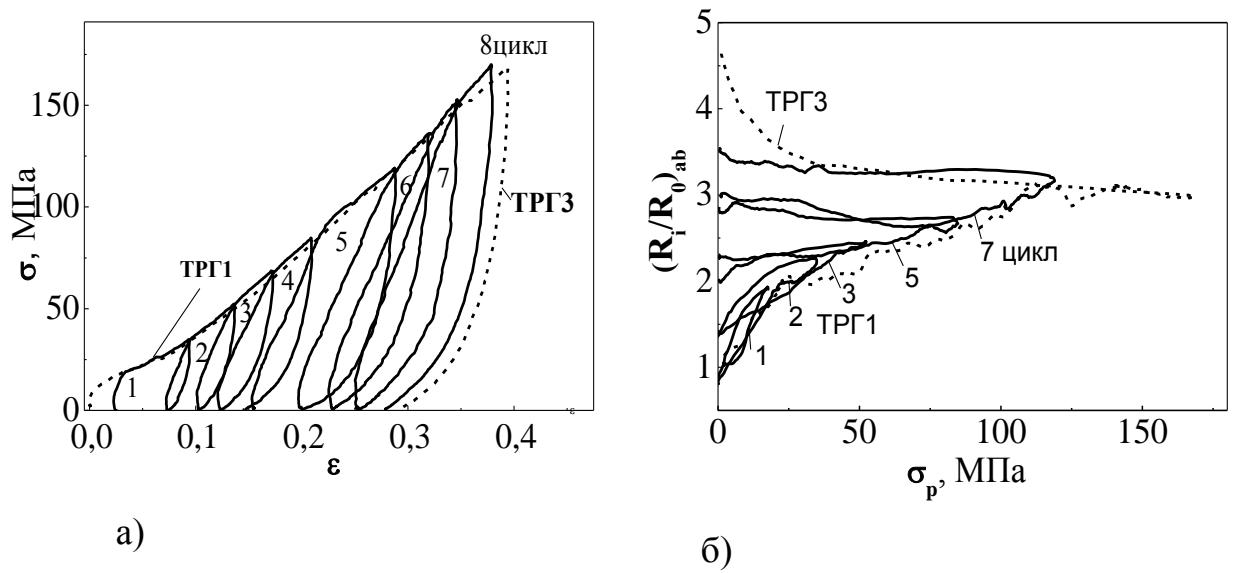


Рис. 3.2. Діаграми „навантаження-розвантаження” (а) та відносний електроопір (б) зразків ТРГ при стисненні вздовж вісі а

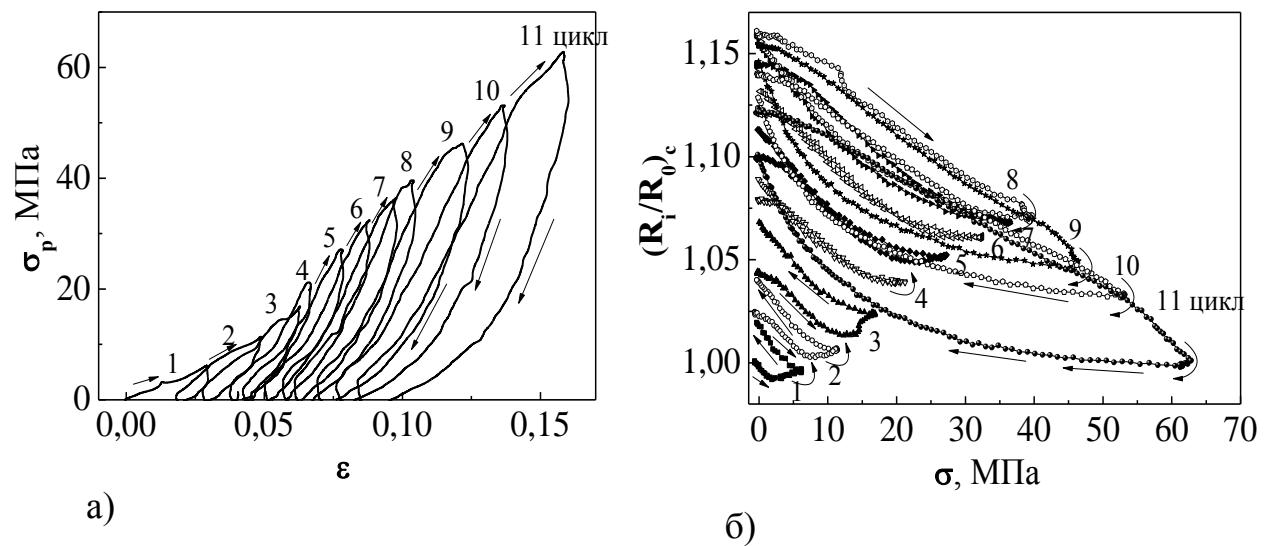


Рис. 3.3. Діаграми „навантаження-деформація” (а) і відносний електроопір (б) компактованого ТРГ при стиску вздовж осі С

незворотної деформації $\epsilon_{pl} < 0,10$ зміни електроопору внаслідок дії цих навантажень ϵ частково зворотними - $R_{fin}/R_0 < R(\sigma_{p(max)})/R_0$.

Переорієнтування (зменшення кута θ при стисненні) частинок графіту призводить до збільшення вимірюваного електроопору R_{ab} , оскільки $\sin^2 \theta$ зменшується (див. (2.23) та (3.1)), а при знятті навантаження відбувається

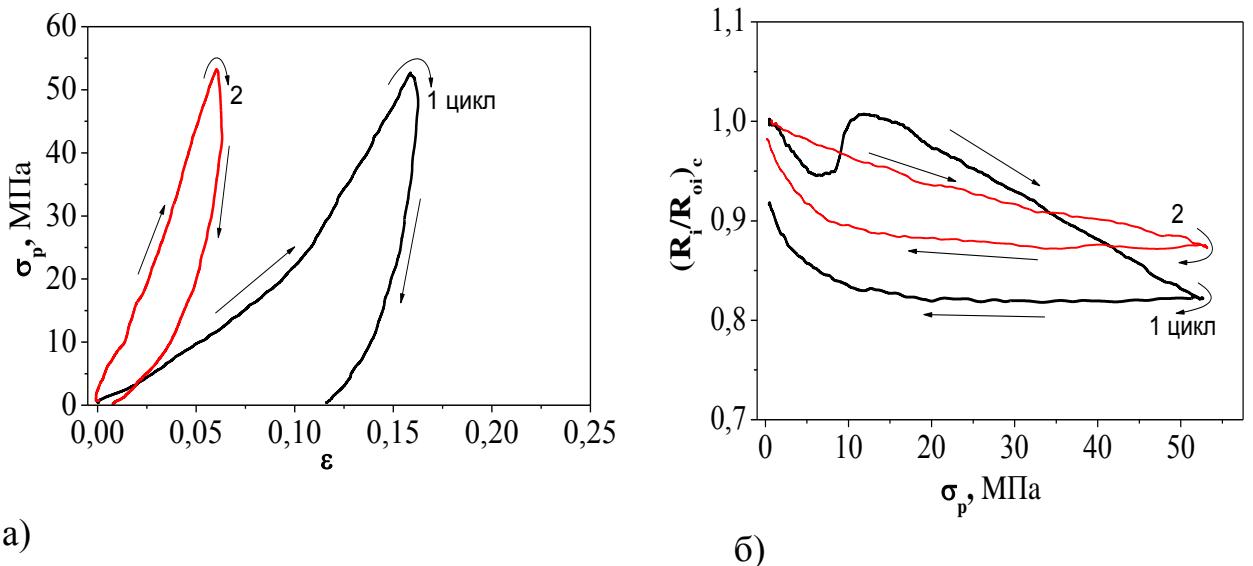


Рис. 3.4. Діаграми „навантаження-деформація” (а) і відносний електроопір $(R_i/R_{0i})_c$ (б) компактованого ТРГ при стисненні вздовж вісі С

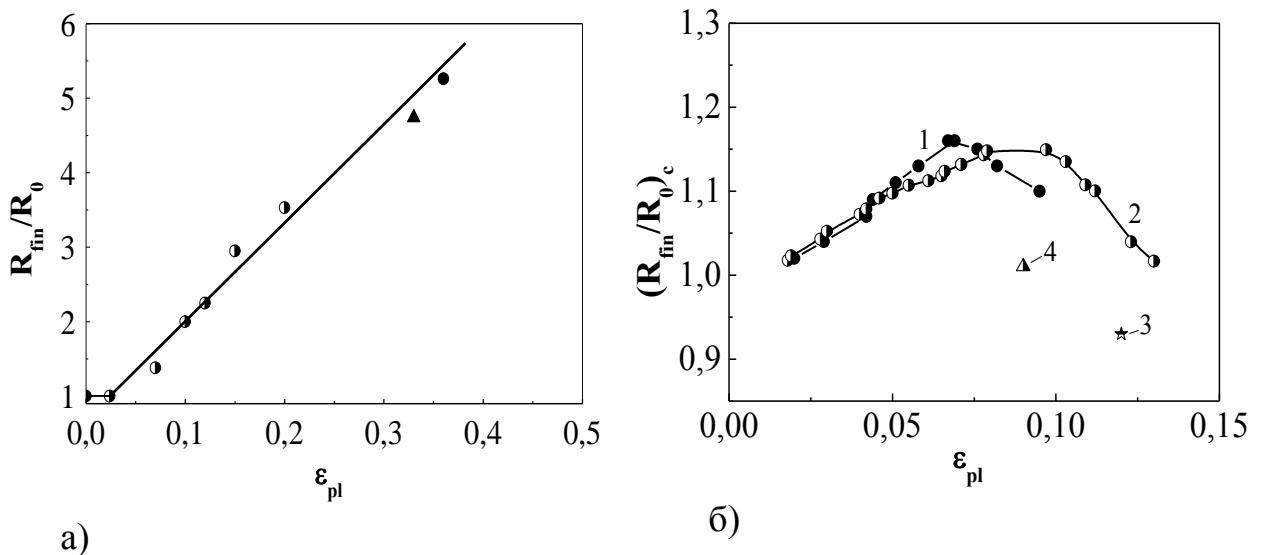


Рис. 3.5. Залежності відносного залишкового електроопору R_{fi}/R_0 (σ_p) для зразків ТРГ від величини пластичної деформації: (а) – зміни $R_{KM(ab)}$ при стисненні вздовж вісі а, ■ - багаторазове циклічне стиснення ТРГ при поступовому зростанні максимального навантаження; ▲, ● - одноразове навантаження до $\sigma_{p(max)}=167$ МПа; (б) – зміни $R_{KM(c)}$ при стисненні вздовж вісі С, номера кривих відповідають номерам зразків в таблиці 3.2

Таблиця 3.2

Стиснення вздовж вісі C , вимірювання R_c

Зразок	d_{KM} , г/см ³	ρ_0 *, Ом·м	σ_p , МПа	ε_{pl}	$\frac{R(\sigma_{p(max)})}{R_0}$	$\frac{R_{fin}}{R_0} **$
ТРГ (11 циклів)	2,00	$3,6 \cdot 10^{-4}$	63,2	0,10	1,0	1,10
ТРГ (11 циклів)	2,07	$3,2 \cdot 10^{-4}$	63,3	0,12	0,92	1,02
ТРГ (2 цикли)	1,86	$9,1 \cdot 10^{-5}$	54,0	0,11	0,82	0,93 0,99
ТРГ (2 цикли)	1,91	$9,5 \cdot 10^{-5}$	53,2	0,09	-	1,05 0,96

* ρ_0 - питомий електроопір зразків у вихідному стані перед першим циклом стиснення; ** R_{fin} - це електроопір зразка після розвантаження.

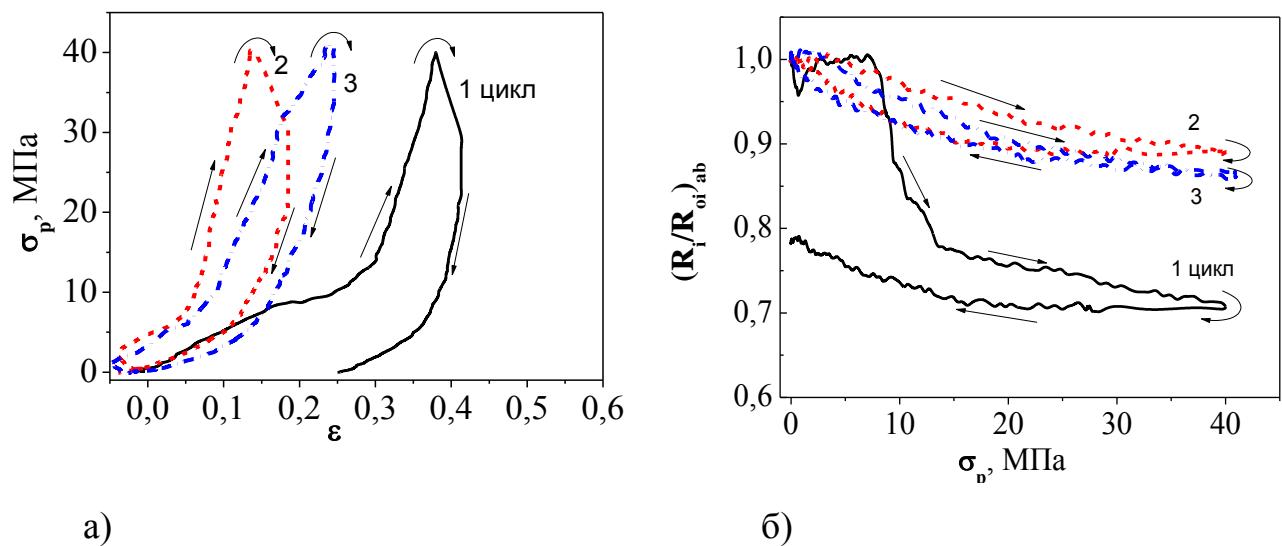


Рис. 3.6. Діаграми „навантаження-деформація” (а) і відносний електроопір R_{ab} (б) компактованого ТРГ при стисненні вздовж вісі C

частково обернений процес, R_{ab} при цьому зменшується. Збільшення електроопору зразка за рахунок розвороту графітових пластинок домінусе над зменшенням за рахунок покращення контактів між частинками графіту при $\sigma_{p(max)}$ до 50 МПа;

2) при навантаженнях стиснення $\sigma_{p(max)}$ від 50 до 90 МПа і величинах

незворотної деформації $\varepsilon_{pl} \approx 0,12\text{-}0,16$ $R_{fin}/R_0 \approx R(\sigma_{p(max)})/R_0$. При цих $\sigma_{p(max)}$ ТРГ вже достатньо деформований і зменшення електроопору при стисненні за рахунок покращення контакту між частинками графіту R_k компенсує збільшення електроопору ТРГ за рахунок розвороту графітових пластинок і утворюваних у зразку мікродефектів;

3) при навантаженнях $\sigma_{p(max)} > 90\text{МПа}$ і величинах незворотної деформації $\varepsilon_{pl} \approx 0,16\text{-}0,32$ $R_{fin}/R_0 > R(\sigma_{p(max)})/R_0$. Зменшення електроопору при стисненні за рахунок покращення контакту між частинками графіту R_k домінує над збільшенням електроопору за рахунок розвороту частинок графіту. При розвантаженні зразків ТРГ, що стискалися до цих значень σ_p , електроопір

Таблиця 3.3

Характеристики досліджених зразків при стисненні вздовж вісі C

Тип зразка	d_{KM} , г/см ³	h , мм	ρ_{a0} , Ом ^{*м}	σ_p , МПа (№ циклу)	$(R_i/R_{0i})_{ab}$ при $\sigma_{p(max)}$ та $\sigma_p = 0$
ТРГ (1*)	2,04	1,86	$1,32 \cdot 10^{-5}$	40,3 (1) 40,3 (2) 40,7 (3)	$0,70 \rightarrow 0,79$ $0,89 \rightarrow \sim 1$ $0,86 \rightarrow \sim 1$
ТРГ (2*)	2,05	1,83	$1,5 \cdot 10^{-5}$	41,4 (1) 41,8 (2) 40,8 (3)	$0,67 \rightarrow 0,70$ $0,94 \rightarrow 0,96$ $0,98 \rightarrow \sim 1$
ТРГ-Ni (3*)	2,52	1,88	$1,41 \cdot 10^{-5}$	41,1 (1) 42,9 (2) 42,0 (3)	$0,73 \rightarrow 0,88$ $0,72 \rightarrow 0,89$ $0,71 \rightarrow 0,90$
ТРГ-Ni (4*)	2,52	1,81	$1,35 \cdot 10^{-5}$	46,0 (1) 40,5 (2) 40,5 (3)	$0,81 \rightarrow 0,88$ $0,81 \rightarrow 0,88$ $0,80 \rightarrow 0,87$
ТРГ-Co (5*)	1,89	2,0	$1,28 \cdot 10^{-5}$	41,5 (1) 44,0 (2) 41,5 (3)	$0,70 \rightarrow 0,83$ $0,70 \rightarrow 0,83$ $0,68 \rightarrow 0,82$
ТРГ-Co (6*)	1,87	2,06	$1,43 \cdot 10^{-5}$	41,5 (1) 41,9 (2) 41,7 (3)	$0,70 \rightarrow 0,88$ $0,70 \rightarrow 0,88$ $0,68 \rightarrow 0,88$

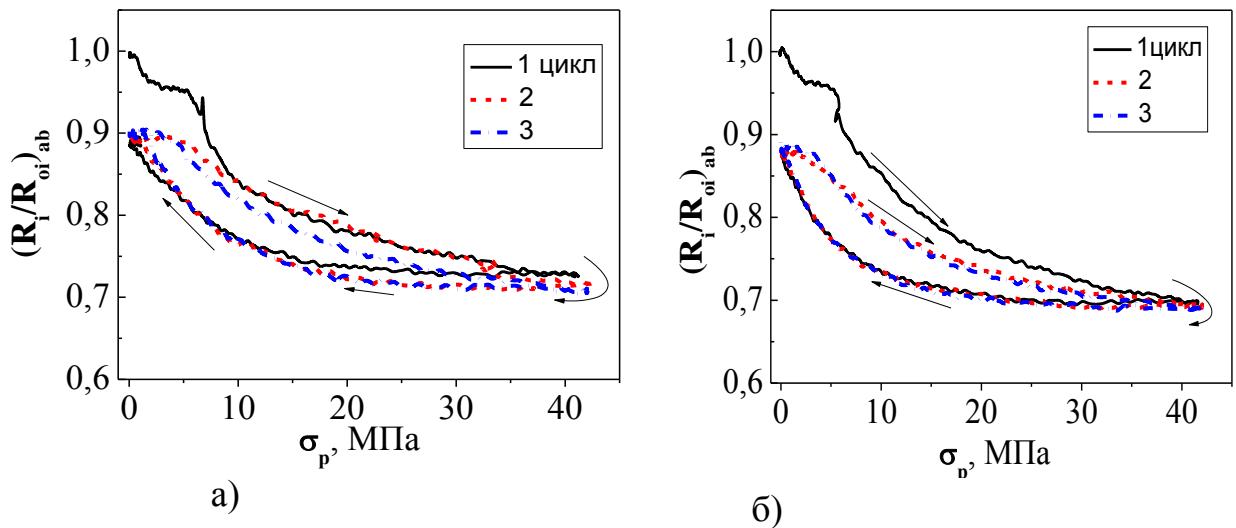


Рис. 3.7. Відносний електроопір $R_{KM(ab)}$ компактованих зразків ТРГ-Ni (а) і ТРГ-Со (б) при стисненні вздовж вісі C

ТРГ зростає, що обумовлено погіршенням контакту між частинками графіту внаслідок зменшення тиску на контакт і площині контактуючих поверхонь.

В припущення, що зростання електроопору $R_{KM(ab)}$ зразків після багаторазових циклічних навантажень відбувається тільки за рахунок розвороту графітових пластинок, проведено оцінку величину θ після завершення циклу навантаження-розвантаження. Так, для зразка ТРГ №3 (рис. 3.2, табл.3.1) збільшення електроопору в 5 разів після циклу навантаження-розвантаження до 150 МПа, відповідає зменшенню середнього кута θ до 26^0 , тобто відбувається сильний розворот пластинок графіту під дією навантаження, причому цей процес є незворотнім і відбувається значна перебудова мікроструктури пресованого зразка.

Стиснення вздовж вісі пресування C , вимірювання $R_{KM(c)}$.

При стисненні щільних зразків ТРГ вздовж вісі пресування C суттєвих змін мікроструктури зразків вже не відбувається, оскільки вісь C графітових пластинок майже співпадає з віссю пресування зразків (тиски пресування були високими, до ~ 100 МПа). Величина електроопору $R_{KM(c)}$ компактованих зразків ТРГ буде максимальною, оскільки напрямок струму перпендикулярний

площинам графітових шарів. Дійсно, як видно із експериментальних даних, наведених на рис. 3.3, 3.4 та в таблиці 3.2, спостерігаємо невеликі зміни електроопору $R_{KM(c)}$ як при навантаженні до 50-63 МПа (зменшення на 20% за рахунок зменшення $R_{k(c)}$), так і після зняття навантаження (збільшення до 5-10%). Причиною збільшення електроопору після зняття навантаження є ще більше вирівнювання графітових пластинок ($\theta \rightarrow 90^0$ ($\cos^2 \theta$ зменшується, див. вираз (3.2)) і, можливо, збільшення $R_{k(c)}$ за рахунок утворення мікродефектів. Зменшення електроопору при повторних циклах навантаження до тих самих значень σ_p обумовлено, головним чином, зменшенням величини одиничного контактного електроопору між частинками графіту $R_{k(c)}$.

Як видно із рис. 3.3, 3.4, характер залежностей $R_{KM(c)}(\sigma_p)$ визначається величиною максимального навантаження $\sigma_{p(max)}$. При $\sigma_{p(max)}$ для кожного циклу механічного навантаження величина $(R(\sigma_p)/R_0)_c$ менша в порівнянні з величиною $(R_i/R_0)_c$ на початку кожного циклу. Спостережувані зміни електроопору при стисненні зразків вздовж вісі пресування C повністю узгоджуються із результатами аналізу в рамках запропонованої моделі електропровідності (див. вираз (3.2) і пояснюються наступним чином. Спочатку, при зростанні навантаження (поступовому або циклічному) електроопір зростає (домінуючим є процес розвороту графітових пластинок ($\theta \rightarrow 90^0$) і їх можливого руйнування), а потім починає спадати (домінуючим є зменшення контактних електроопорів $R_{k(c)}^*$ між частинками за рахунок збільшення площі контакту при ущільненні зразків). При розвантаженні зразків електроопір зростає, що обумовлено зростанням контактного електроопору $R_{k(c)}^*$, і спостерігаються невеликі незворотні зміни електроопору. Такий характер залежностей $R_{KM(c)}(\sigma_p)$ призводить і до нетривіальних залежностей незворотних змін електроопору від величини незворотніх деформацій, крива $R_{c,fin}/R_{c,0}(\varepsilon_{pl})$ на рис. 3.5б, має максимум.

Стиснення вздовж вісі пресування C , вимірювання $R_{KM(ab)}$.

Очевидно, що стиснення компактованих зразків на основі ТРГ вздовж вісі пресування C буде впливати і на величину електроопору в площині зразків $R_{KM(ab)}$, і рівень цього впливу, згідно аналізу, проведеного в рамках запропонованої моделі електропровідності ТРГ, буде невисоким (див. вираз (3.1)). Як видно із рисунків рис. 3.6, 3.7 та таблиці 3.3, незворотні деформації зразків відбуваються при першому циклі навантаження, які і є причиною незворотних змін (зменшення на 20%) електроопору. Наступні цикли навантаження призводять лише до пружних деформацій зразків і практично зворотного зменшення електроопору, яке складає близько 12-22% при максимальних навантаженнях до 40-45 МПа. Як видно із виразу (3.1), електроопір при таких умовах навантаження може тільки зменшуватись, оскільки при стисненні вздовж вісі C $\theta \rightarrow 90^\circ$, ($\sin^2 \theta$ збільшується) і зменшується також і $R_{k(ab)}$. Для щільних зразків, які отримувались при високих тисках пресування, розвороту графітових пластинок практично не відбувається, $\sin^2 \theta$ в цих зразках близький до 1. Для зразків спостерігається незворотня деформація і стиснення призводить лише до покращення мікроструктури компактованого ТРГ (додаткове незначне орієнтування графітових пластинок, збільшення площі контакту між ними) – електроопір R_{ab} зменшується.

3.1.2. Зміни електроопору композитів вуглець-полімер під дією механічного навантаження.

В ізотропних полімерних композитах із вуглецевими наповнювачами, на відміну від пресованих зразків чистого ТРГ, електротранспорт здійснюється по струмопровідним шляхам із частинок наповнювача (їх число N_{f_c}) і велика роль контактів між частинками через полімерний прошарок, тобто реалізується тунельний механізм електропровідності. Зміни величини міжчастинкової відстані δ будуть призводити до значних змін контактного електроопору R_k ,

як це було показано вище на рис. 2.16. З метою визначення впливу змін цього контактного електроопору $R_{k(tunel)}$ і можливих змін мікроструктури зразків КМ на ефективний електроопір всього композиту було проведено дослідження електроопору епоксидних КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів при дії одновісного механічного навантаження. Вимірювання електроопору проводилося в площині зразків (R_{ab}), а стиснення – вздовж вісі, яка перпендикулярна площині зразків (умовно позначаємо її як вісь C).

В рамках запропонованої моделі електропровідності відносні зміні електроопору $R(\sigma_p)/R(0)$ ізотропних зразків КМ вуглець-полімер під дією механічного навантаження σ_p є результатом зміни контактного електроопору R_k між частинками і кількості струмопровідних ланцюжків N_{f_c} в КМ:

$$\frac{R(\sigma_p)}{R(0)} = \frac{N_{f_c}(\phi(0), \phi_c, \theta_0)}{N_{f_c}(\phi(\sigma_p), \phi_c, \theta_\sigma)} \cdot \frac{(r_f + R_k(\sigma_p))}{(r_f + R_k(0))} \quad (3.4)$$

$$N_{f_c} \uparrow R_k \downarrow \Rightarrow R_{KM} \downarrow$$

При стисненні зразків відбувається також часткове переорієнтування частинок наповнювача (збільшення кута θ), але зменшення за рахунок цього електроопору в площині зразків при концентраціях наповнювача до 0,05 об.ч. є незначним в порівнянні із змінами електроопору при зміні R_k і N_{f_c} , тому вплив зміни орієнтування частинок наповнювача можна не враховувати.

На рис. 3.8-3.10 та в таблиці 3.4 наведено результати дослідження деформацій та змін електроопору КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів при дії одновісного механічного навантаження. Характер деформації і зміни електроопору в цих композитах при одновісному стисненні залежить від вмісту наповнювача і типу утворюваної ним просторової структури в КМ.

Згідно (3.4), зміни електроопору зразків полімерних КМ при стисненні є результатом декількох конкуруючих процесів:

- 1) деформація зразків та їх мікроруйнування, руйнація окремих частинок графіту, які утворюють струмопровідні ланцюжки, що призводить як до зміни

електроопору окремої частинки (або фрагментів частинок) графіту r_f , так і кількості контактних опорів на одиницю довжини струмопровідного ланцюжка;

- 2) зміна величини контактного електроопору між частинками графіту R_k^* : у випадку прямих контактів R_k^* зменшується за рахунок збільшення площини контакту (радіусу контактної плями a), а при kontaktі через полімерний прошарок тунельний контактний електроопір $R_{k(tunel)}$ також зменшується за рахунок зменшення товщини полімерного прошарку δ між частинками наповнювача, тобто ширини тунельного бар'єру. В КМ, де домінуючими є контакти між частинками наповнювача через полімерний прошарок, електроопір сильно залежить від величини механічних навантажень.
- 3) утворення нових струмопровідних ланцюжків із частинок наповнювача, $N_{f_c}(\phi, \phi_c)$ за рахунок зменшення відстані між частинками наповнювача δ до величин 2,0-1,5 нм, коли стає можливим тунелювання електронів через цей бар'єр і, відповідно, електроопір КМ зменшується.

Проаналізуємо, який із цих трьох факторів є основним в залежності від структурно-морфологічних особливостей вуглецевих наповнювачів, їх вмісту в композиті і типу утворюваного ними електропровідного кластеру в КМ.

Композити ТРГ(ТРГ2)-ЕД20. У вихідному стані зразки КМ даного типу мають високу поруватість ($P=0,30-0,40$), але електропровідність їх вже відносно висока, що свідчить про наявність високорозгалуженої електропровідної сітки із частинок ТРГ, які безпосередньо контактиують між собою – середнє значення одиничного контактного електроопору $R_k^* \sim 200$ Ом і кількість струмопровідних шляхів висока.

Як видно із рис. 3.8 і табл.3.4, при першому циклі стиснення відбувається значне ущільнення поруватих зразків ТРГ-ЕД20, що супроводжується значними незворотними деформаціями зразка і, відповідно, перебудовою мікроструктури зразків. За рахунок цього фактично збільшується об'ємний вміст наповнювача ϕ в КМ, а також збільшується площа контакту (радіус

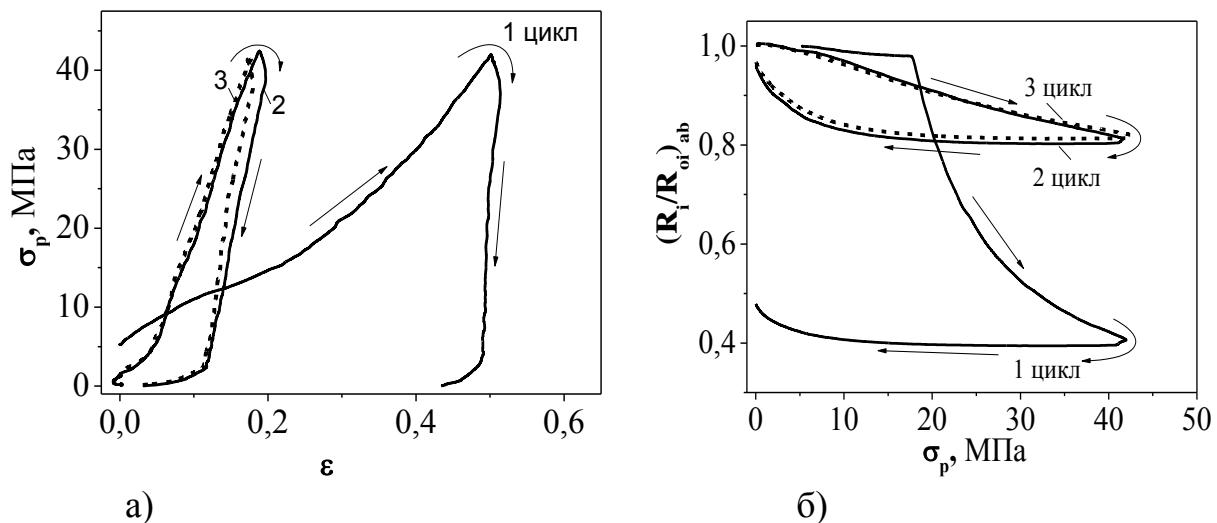


Рис. 3.8. Діаграми „навантаження-деформація” (а) і відносний електроопір (б) КМ 9,4ваг.%ТРГ-ЕД20 при стисненні вздовж вісі C

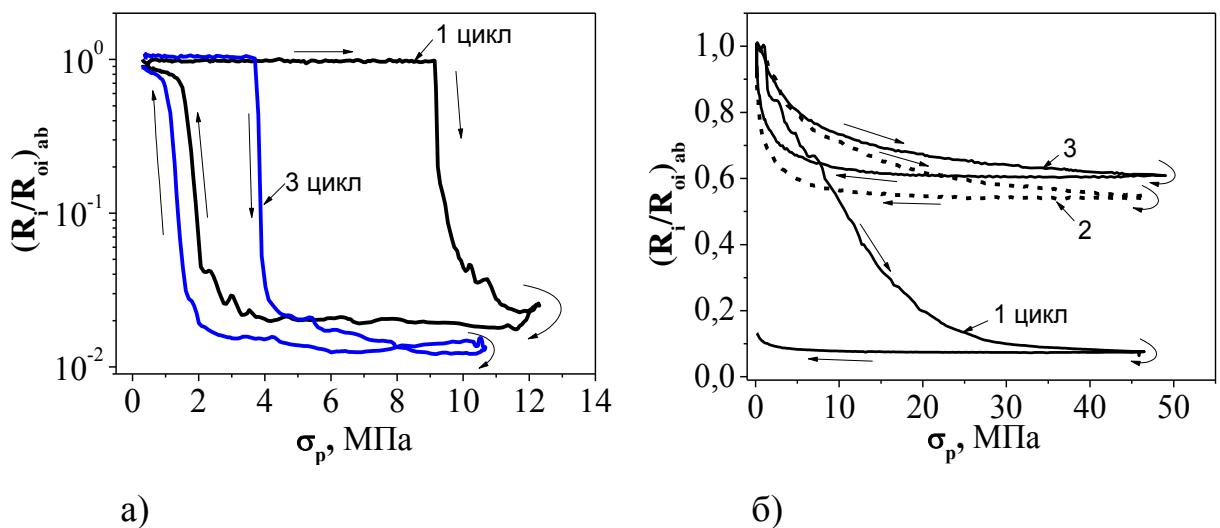


Рис. 3.9. Зміни електроопору КМ 5 ваг.%ГНП-ЕД20 (а) та 10 ваг.%ГНП-ЕД20 при стисненні вздовж вісі C

контактної плями a), що призводить до зменшення R_k і утворення нових струмопровідних шляхів за рахунок більш щільного розташування частинок наповнювача в об’ємі КМ. Зміни контактного електроопору при прямих контактах описуються виразом (3.3). Криві навантаження і розвантаження (вказано стрілками) не співпадають, що пов’язано як із пластичними деформаціями, так і з тим, що пружна деформація відстає від діючого

навантаження σ_p . В зв'язку з цим, при навантаженні-розвантаженні на діаграмі $\sigma_p(\varepsilon)$ замість прямої лінії (у випадку пружних деформацій) утворюється петля гістерезису. Незворотне зменшення електроопору для КМ із ТРГ та ТРГ2 після першого циклу навантаження до 45 МПа складало 50-90%. При другому та третьому циклах навантаження, коли зразки вже є відносно щільними, пластичні деформації при кожному наступному циклі зменшуються, і переважними є лише пружні (тобто зворотні) деформації (див. табл. 3.4).

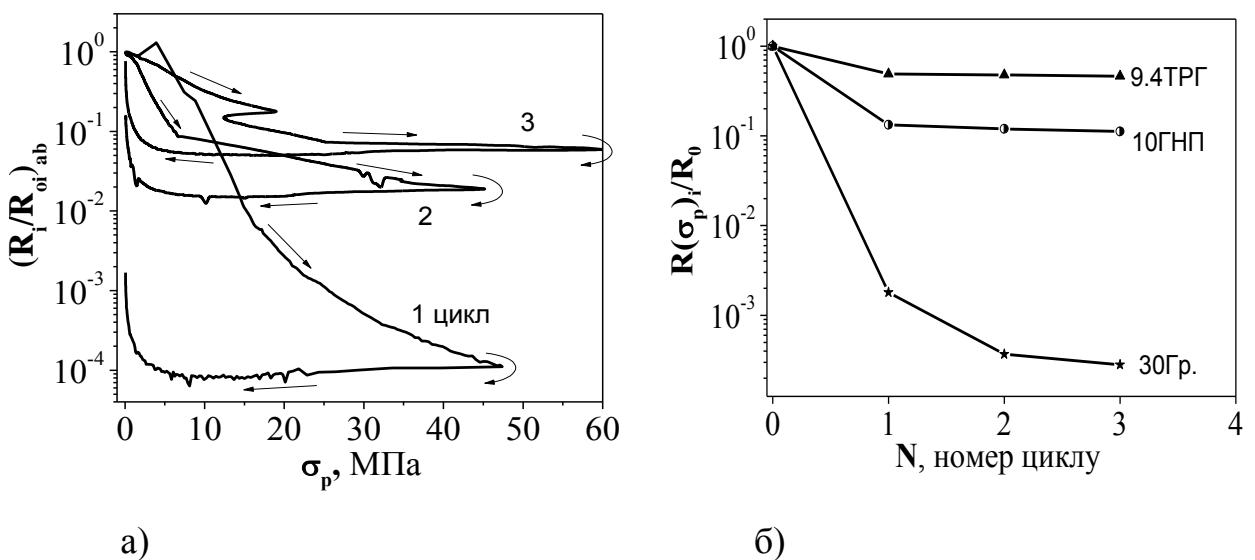


Рис. 3.10. Відносний електроопір зразка епоксидного КМ з 30ваг.%Гр. (а) та незворотні зміни електроопору (б) відносно початкового R_0 (до першого циклу навантаження) для КМ із різними наповнювачами ТРГ, ГНП та Гр. при стисненні вздовж вісі C до ~ 45 МПа

Сильної переорієнтації елементів електропровідної сітки із частинок наповнювача при цьому вже не відбувається і зміни електроопору обумовлені, в основному, зворотними змінами в величині контактного електроопору R_k між частинками наповнювача, величина цих змін складає близько 20-30%. Із порівняння зразків КМ із ТРГ та ТРГ2 можна зробити висновок, що, чим вищий контактний електроопір між частинками графіту R_k та менша кількість струмопровідних ланцюжків в композиті (див. рис. 2.14, 2.16), тим більшими є як зворотні, так і незворотні зміни електроопору при стисненні.

Таблиця 3.4

Вихідні характеристики зразків КМ і їх зміни при навантаженні σ_p

Тип зразка	d_{KM} , г/см ³	ρ_{0ab}^* , Ом*м	σ_p , МПа (номер циклу)	ε_{pl}^{**}	$(R_i/R_{0i})_{ab}$ при $\sigma_{p(max)}$ та $\sigma_p=0$
9,4%ТРГ-ЕД20	0,7	$3,3 \cdot 10^{-3}$	42(1)	0,44	$0,41 \rightarrow 0,47$
			41,4(2)		$0,81 \rightarrow 0,97$
			42(3)		$0,81 \rightarrow 0,97$
5%ТРГ2-ЕД20	0,8	$1,2 \cdot 10^{-1}$	49(1)	0,23	$0,11 \rightarrow 0,19$
			46(2)		$0,47 \rightarrow 0,85$
			48(3)		$0,48 \rightarrow 0,85$
10%ТРГ2-ЕД20	0,8	$2,5 \cdot 10^{-2}$	40(1)	0,32	$0,054 \rightarrow 0,11$
			43(2)		$0,41 \rightarrow 0,77$
			45(3)		$0,46 \rightarrow 0,75$
5% ГНП-ЕД20 (в околі порогу перкол.)	1,03	$>4,7 \cdot 10^8 *$	12,3(1)	0,054	$2,3 \cdot 10^{-2} \rightarrow \sim 1 *$
			12,3(3)		$1,3 \cdot 10^{-2} \rightarrow \sim 1 *$ (мало ГНП)
7% ГНП-ЕД20	1,07	$1,8 \cdot 10^5$	10,07(1)	0,05	$0,22 \rightarrow 0,46$
			10,05(3)		$0,70 \rightarrow 0,99$
10% ГНП-ЕД20	1,05	3,19	40,9	0,07	$0,05 \rightarrow 0,13$
					$0,54 \rightarrow 0,90$
					$0,61 \rightarrow 0,94$
30% Гр.-ЕД20	1,20	$3,3 \cdot 10^3$	47,7	0,41	$1,2 \cdot 10^{-4} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-3}$
					$0,02 \rightarrow 0,17$
					$0,06 \rightarrow 0,78$
5%(ГНП+ВВ)-ЕД20	1,10	$4,7 \cdot 10^7$	47,0(1)	0,002	$0,12 \rightarrow 1$
			47,3(2)		$0,001 \rightarrow 1$
			46,8(3)		$0,001 \rightarrow 0,047 \rightarrow 1,18$
10%(ГНП+ВВ)-ЕД20	1,12	$1,5 \cdot 10^3$	46,3(1)	0,05	$0,17 \rightarrow 1$
			46,6(2)		$0,13 \rightarrow 1$
			47,1(3)		$0,11 \rightarrow 0,98$

* - значення R_{ab} за межами вимірювань установки

** - відносна деформація зразка+хід машини+поправка на оправку

Композити ГНП-ЕД20 та Гр.-ЕД20. Найбільші зміни, а саме зменшення електроопору (як зворотне, так і незворотне) спостерігалося в КМ із пластинчастими частинками графіту (ГНП та Гр.) при концентраціях наповнювача, близьких до області переколяційного переходу ($\phi \approx \phi_c$) (див. рис. 3.9, 3.10). Кількість неперевних струмопровідних ланцюжків в цих КМ значно менша, оскільки вони формуються із окремих частинок (ГНП або Гр.) і утворюваний ними неперевний кластер не є таким розгалуженим, як у випадку КМ ТРГ-ЕД20. І, як наслідок, електроопір високий, велика частка контактів між частинками ГНП (або Гр.) через полімерний прошарок (тунельний механізм електротранспорту), а кількість прямих контактів невелика. В зв'язку з цим, зміни електроопору в цих КМ при дії механічного навантаження можуть бути пов'язані як із утворенням нових неперевних струмопровідних ланцюжків із ГНП при стисненні, так і за рахунок покращення контакту між графітовими частинками (зменшення товщини полімерного прошарку δ між частинками при стисненні, утворення в деяких місцях безпосереднього контакту між частинками, $\delta \rightarrow \delta_{wdW}$).

Як видно із рис. 3.9а, найбільші зміни електроопору як при першому, так і при наступних циклах навантаження до 12 МПа, спостерігаються для зразка КМ із вмістом 5ваг.%ГНП, близьким до порогового значення. Фактично, ми спостерігаємо переколяційний перехід при стисненні зразків і обернений переколяційний перехід при розвантаженні зразка аналогічно тому, як це спостерігалося для масивів вуглецевих нанотрубок при їх стисненні в роботі [263]. Що стосується незворотніх змін електроопору, які зазвичай спостерігаються після першого циклу навантаження, то для КМ 5ваг.%ГНП-ЕД20 кількісно неможливо було їх визначити, оскільки величина електроопору КМ після навантаження (так само, як і початкове значення електроопору) була за межами вимірювань установки. При збільшенні вмісту ГНП в КМ до 7-10ваг.% електроопір КМ зменшується на 3-8 порядків, а його зміни при стисненні є вже меншими в порівнянні із КМ 5ваг.%ГНП-ЕД20, але залишаються відносно великими (див. табл. 3.4). Збільшення механічного

навантаження до 45 МПа призводить до більших деформацій зразків, як пружних, так і пластичних, а також і до значного зменшення електроопору.

Аналогічні зміни електроопору при стисненні спостерігались для композитних систем Гр.-ЕД20 (поріг перколації $\phi_c \sim 0,07$ об.ч.) (рис. 3.10). Як видно із рисунка 3.10б, на якому представлено відносні незворотні зміни величини електроопору різних типів КМ графіт-ЕД20 в залежності від пластичної деформації після кожного із циклів навантаження до 45-47 МПа, найбільші зміни електроопору спостерігались для КМ із дисперсним графітом, найменші - для КМ із ТРГ, причому при збільшенні номеру циклу залежності незворотніх змін електроопору виходять на насичення.

Результати досліджень впливу другого вуглецевого наповнювача іншої морфології (різані вуглецеві волокна (ВВ) циліндричної форми) в КМ ГНП-ЕД20 на характер зміни їх електроопору $(R_i/R_{0i})_{ab}$ під дією механічних навантажень (наведені на рис. 3.11) показали, що зміни електроопору при стисненні є практично зворотними, тобто можна вважати, що пластичні деформації, що відбуваються у зразку при першому циклі навантаження не є суттєвими і не призводять до значних змін мікроструктури зразка і пов'язаної

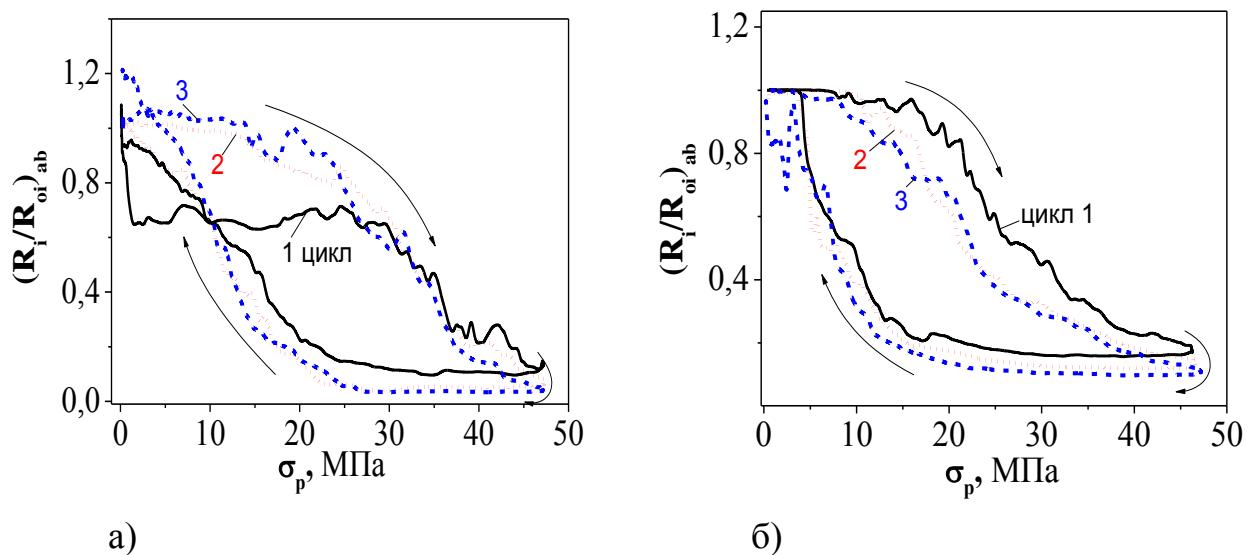


Рис. 3.11. Відносний електроопір КМ 5%ГНП+ВВ+ЕД-20 (а) та 10%(ГНП+ВВ)-ЕД20 (б) при стиску вздовж осі С

із нею кластерної структури із електропровідних частинок вуглецевих наповнювачів – ГНП та ВВ.

У випадку тунельної провідності між частинками наповнювача електроопір одиничного тунельного з'єднання є функцією товщини полімерного прошарку між частинками δ (ширини бар'єру), висоти бар'єру λ і поперечного перерізу тунелювання w і у першому наближенні описується виразом (2.28) [220, 223]. Величина контактного електроопору $R_{k(tunel)}$ відносно висока (від 10^4 до 10^{12} Ом) і сильно залежить від зміни товщини полімерного прошарку між частинками при одновісному стисненні КМ. Саме цією обставиною і пояснюються великі як зворотні, так і незворотні зміни електроопору цих КМ, особливо при вмісті наповнювача, близькому до порогу переколіяції (на 2-3 порядки). Відносна зміна контактного електроопору $R_{k(tunel)}$ згідно виразу (2.28) при зміні δ при стисненні до навантажень величиною σ_p описується наступним чином:

$$\frac{R_{k(tunel)}(\sigma_p)}{R_{k(tunel)}(0)} \approx \exp(-A_k \cdot \Delta\delta(\sigma_p)), \quad (3.4)$$

де A_k - незалежний від навантаження множник, $\Delta\delta(\sigma_p) = \delta(0) - \delta(\sigma_p)$.

На рис. 3.12 наведено розраховані значення відносного тунельного електроопору залежно від зменшення товщини полімерного прошарку між частинками наповнювача $\Delta\delta$ для різних значень початкової товщини δ_i , а на рис. 3.13 модельно представлено мікроструктуру КМ із дисперсним наповнювачем та її зміни під дією одновісного механічного навантаження. Цей розрахунок зміни $R_{k(tunel)}$ від $\Delta\delta$ є незалежним від поперечного перерізу тунелювання w . Отже, порівнявши експериментальні дані із зміни електроопору епоксидних КМ із Гр. та ГНП із розрахованими, можна зробити висновок, що такі великі зміни електроопору цих КМ пов'язані, в першу чергу, із значним зменшенням відстані (товщини полімерного прошарку) між частинками наповнювача, які призводять до значного зменшення тунельного

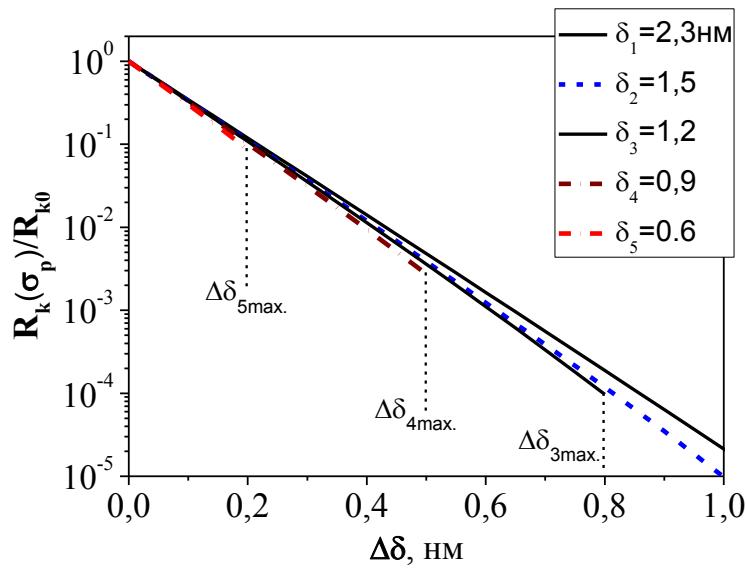


Рис. 3.12. Зміни $R_{k(tunel)}$ залежно від зменшення товщини полімерного прошарку $\Delta\delta$ для різних початкових значень δ_i : вертикальними пунктирними лініями вказано максимально можливе зменшення $\Delta\delta$ для кожного δ_i

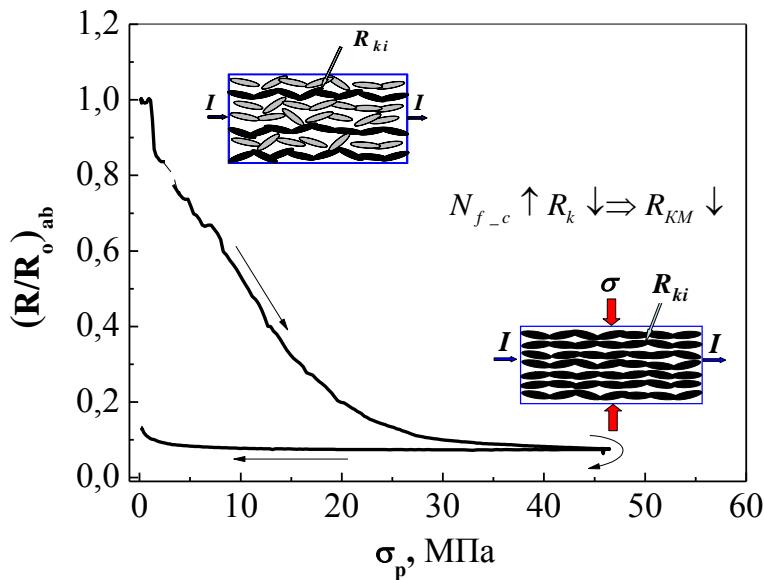


Рис. 3.13. Схематичне зображення взаємозв'язку між змінами мікроструктури КМ 10ваг.%ГНП-ЕД20 і його електроопору при стисненні; сірим кольором показано ізольовані частинки ГНП

контактного електроопору. Так, зменшення електроопору для КМ 5ваг.%ГНП-ЕД20 та для 30 ваг.%Гр.-ЕД20 на 2-3 порядки відповідає зменшенню δ_i на 0,4-0,6 нм. Реально це зменшення δ_i може бути меншим, оскільки можуть

утворюватись при стисненні нові електропровідні ланцюжки із частинок графіту, параметр N_{f_c} зростає. Але ці два процеси є пов'язаними між собою, оскільки зменшення δ_i до величин, коли стає можливим тунелювання носіїв струму через зазор між частинками графіту фактично призводить до утворення нових струмопровідних шляхів в КМ. На рис. 3.14а, б наведено величини зазору між частинками наповнювача δ для КМ із дисперсним графітом і

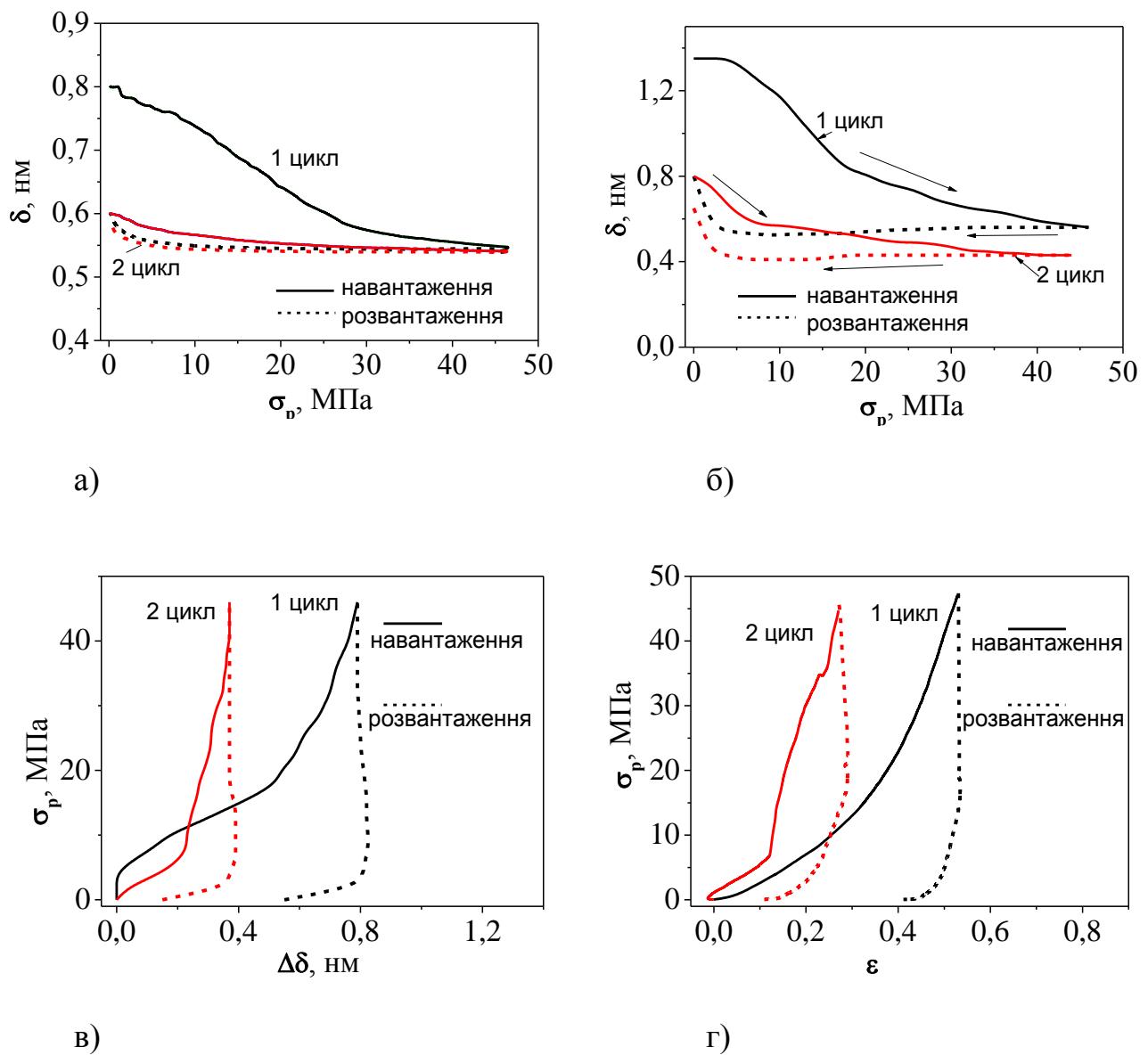


Рис. 3.14. Зміни величини полімерного прошарку δ між частинками наповнювача в КМ при стисненні: а) 10ваг.%ГНП-ЕД20; б) 30ваг.%Гр-ЕД20; в) розрахунок зміни δ із експеримент. даних зміни $R_{k(tunel)}$ 30Гр-ЕД20; г) відносна деформація зразка при стисненні (експеримент) 30Гр-ЕД20

з графітовими нанопластинками ГНП, розраховані із експериментальних даних зміни електроопору цих зразків КМ при їх стисненні для двох циклів навантаження. Як видно із рисунків, при навантаженнях $\sigma_p = 45\text{-}47 \text{ МПа}$ величина δ складає 0,5-0,55 нм, тобто є близькою до ван-дер-Ваальсової відстані в графіті δ_{vdW} . Крім того, при першому циклі навантаження спостерігається відносно велике незворотне зменшення δ , а при наступних циклах зменшення δ при стисненні є практично зворотним. Було встановлено також, що характер розрахованих для КМ 30ваг.%Гр-ЕД20 залежностей $\sigma_p(\Delta\delta)$ для різних циклів навантаження (1-2 цикли) (рис. 3.14 в) повністю корелює із експериментальними діаграмами $\sigma_p(\varepsilon)$ для цього зразка (рис. 3.14 г).

3.2. Температурні залежності електропровідності композитних матеріалів

3.2.1. Температурні залежності електропровідності пресованих зразків ТРГ.

З метою визначення впливу температури на величину електроопору компактованих зразків на основі ТРГ було проведено вимірювання електроопору в інтервалі температур 4,2-300 К і на рис. 3.15-3.17 та в таблиці 3.5 наведено результати цих досліджень для природного дисперсного графіту (Гр.), пресованих зразків ТРГ, ТРГ2 та ТРГ-Ni, ТРГ-Со. Як видно із рисунків 3.15-3.16, в інтервалі температур 30-293 К електроопір зразків монотонно зменшується: так, для ТРГ відношення $\rho_{ab}(4.2)/\rho_{ab}(293) = 1,82$, а для дрібнодисперсного графіту температурна залежність електроопору більш слабка і величина $\rho_{ab}(4.2)/\rho_{ab}(293) = 1,40$. У випадку компактованого зразка ТРГ спостережуване значне зменшення питомого електроопору в порівнянні із умовно пресованим дрібнодисперсним графітом Гр. (із зв'язуючим ПВА) відбувається за рахунок більшої кількості електропровідних ланцюжків із графітових частинок за рахунок розбиття дисперсних частинок природного

графіту на нанопластиинки (товщиною 40-100 нм), що частково з'єднані між собою і утворюють комірчасту структуру частинок ТРГ.

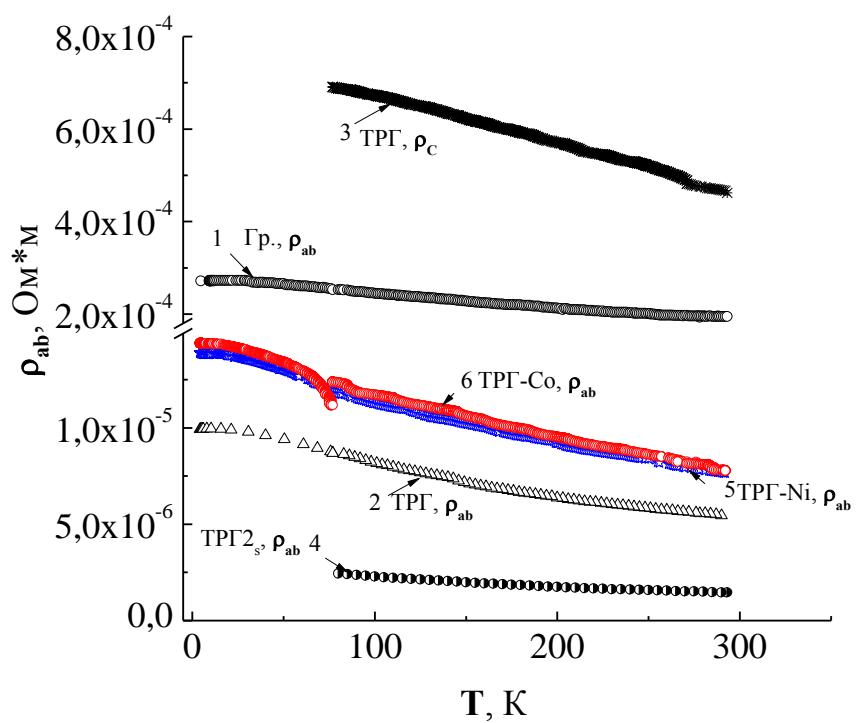


Рис. 3.15. Температурні залежності електроопору різних типів пресованих графітів: 1- вихідний дисперсний графіт Гр.; 2 – ТРГ, ρ_{ab} ; 3 - ТРГ, ρ_c ; 4 – ТРГ2_s, 5 – ТРГ-Ni, ρ_{ab} ; 6 – ТРГ-Co, ρ_{ab}

Таблиця 3.5

Електроопір компактованих зразків ТРГ та ТРГ-Ме

Тип зразка	d_{KM} , г/см ³	P	ρ_{ab} , Ом·м $T=293\text{K}$	$\rho_{ab}(4.2)/\rho_{ab}(293)$
Гр.	1,30	0,33	$1,95 \cdot 10^{-4}$	1,40
TPG	1,87	0,20	$5,46 \cdot 10^{-6}$	1,82
TPG2	1,98	0,11	$1,47 \cdot 10^{-6}$	1,67
TPG-Ni	1,99	0,31	$7,65 \cdot 10^{-6}$	1,82
TPG-Co	2,01	0,27	$7,77 \cdot 10^{-6}$	1,85

Як видно із рисунків 3.15-3.16, відношення $\rho(77)/\rho(293)$ для ТРГ дорівнює 1,6, для компактованого ТРГ2 – 1,67. Щодо температурного коефіцієнту електроопору, який визначається як $TKO = 1/R \cdot (dR/dT)$ (дані

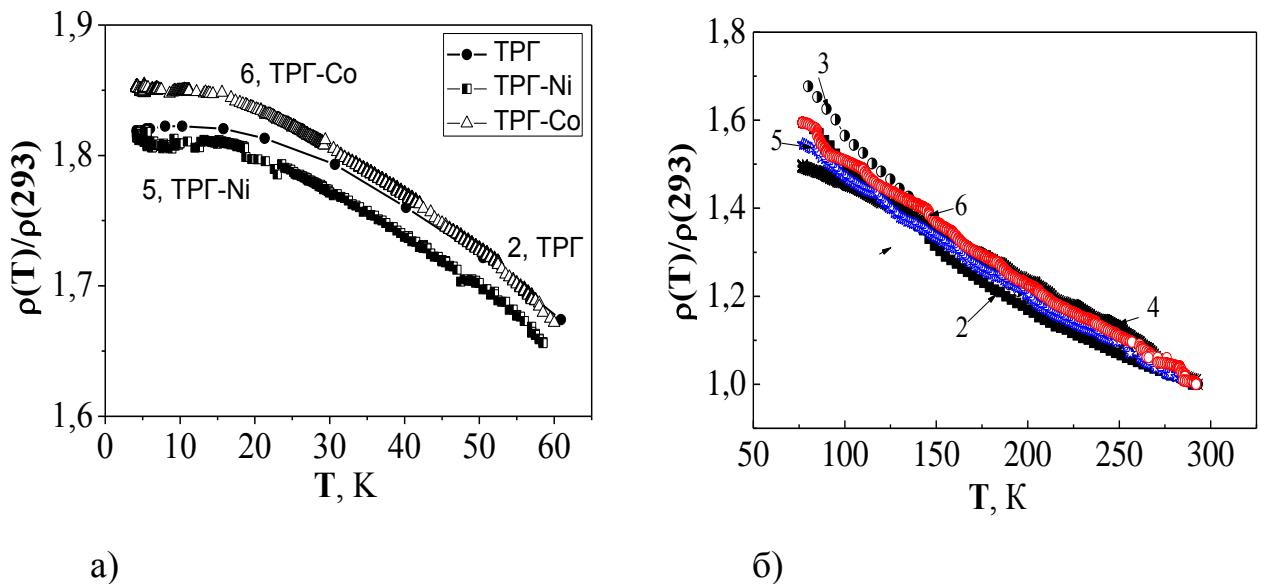


Рис. 3.16. Температурні залежності відносного електроопору $\rho(T)/\rho(293)$ компактованих зразків ТРГ: 2, 3, 5, 6 - в площині зразків *ab*, 2 - ТРГ, 3 – ТРГ2; 4 – для ТРГ вздовж вісі пресування *C*; 5 – ТРГ-Ni; 6 – ТРГ-Co

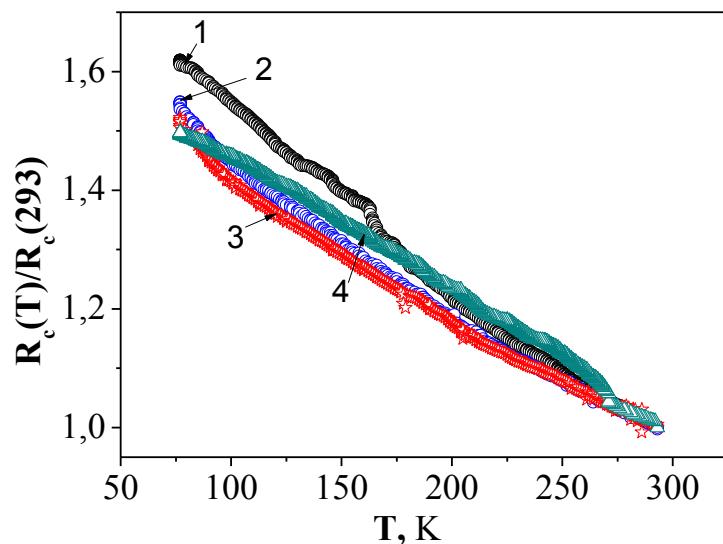


Рис. 3.17. Залежність відношення $R_c(T)/R_c(293)$ від температури для зразків компактованого ТРГ різної густини d , г/см³: 1 – 1,08; 2 – 1,4; 3 – 1,75; 4 – 1,95

наведено на рис. 3.17), то він виявився практично однаковим для зразків ТРГ різної густини, що пояснюється незалежністю величини контактного електроопору між частинками ТРГ від густини зразків (див. рис. 2.20).

Температурна залежність електроопору пресованих зразків ТРГ визначається зміною із температурою двох основних параметрів: 1) електроопору вуглецевих частинок r_f і 2) контактного електроопору R_k^* між ними.

1) Електроопір індивідуальних частинок графіту може бути описаний наступним виразом [264, 265]:

$$\rho_{Tp} = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)} = \frac{1}{e^2 \left(\frac{n}{m_n V_F} + \frac{p}{m_p V_F} \right)} \cdot \left(\frac{1}{L_a} + \frac{1}{L_{ph}} \right) = \frac{1}{e^2 F_n} \cdot \frac{1}{L_{ef}},$$

$$F_n = \frac{n}{m_n V_F} + \frac{p}{m_p V_F}, \quad (3.5)$$

де $\mu_{n,p}$ – рухливість носіїв струму, електронів та дірок; $\mu_{n,p} = eL_{ef}/m_{n,p}V_F$, $m_{n,p}$ – ефективні маси електронів та дірок, E_F , V_F – енергія Фермі та Фермі-швидкість, L_{ef} – ефективна довжина вільного пробігу носіїв струму при розсіюванні на фононах (L_{ph}) та границях кристалітів (L_a).

Збільшення концентрації носіїв струму в графіті (електронів та дірок) вище температури виродження (для графіту ~ 100 К) може бути описано наступним чином [266]:

$$(n + p)_{Tp} = n_0 + K \exp(-k_B T/E_F). \quad (3.6)$$

Використовуючи співвідношення (3.5), можна проводити оцінку розмірів кристалітів в графіті за наступною формулою:

$$L_a = \frac{\frac{F_n(293)}{F_n(77)} - \frac{\rho_{ab}(77)}{\rho_{ab}(293)}}{\frac{\rho_{ab}(77)}{\rho_{ab}(293)} - \frac{L_{ph}(293)}{L_{ph}(77)} \cdot \frac{F_n(293)}{F_n(77)}}. \quad (3.7)$$

Для монокристалічного графіту $F_n(293)/F_n(77)=1,8$ [267] і $L_{ph}(293)/L_{ph}(77) \approx 0,35$ [268].

При розмірах кристалітів $L_a \leq 650$ нм, температурний коефіцієнт електроопору (*TKO*) від'ємний, а величина $\rho_{ab}(77)/\rho_{ab}(293) \geq 1$. Із даних з електроопору для дисперсного графіту з використанням співвідношення (3.7), проведена оцінка середнього розміру кристалітів L_a , який складає приблизно 200 нм. Оскільки в результаті термохімічної обробки дисперсного графіту відбувається часткове руйнування частинок дисперсного графіту то можна припустити, що розміри кристалітів L_a в графіті зменшуються і проведена оцінка для ТРГ високої густини дає значення $L_a \approx 70-80$ нм. Отже, при таких розмірах кристалітів L_a , як в дисперсному графіті, так і в ТРГ відбувається переважно температурно-незалежне розсіювання носіїв струму на границях кристалітів і електроопір частинок графіту із зростанням температури зменшується за рахунок збільшення концентрації носіїв струму (електронів та дірок). Внесок в загальну величину електроопору компактованого ТРГ – зменшення електроопору при зростанні температури T – від'ємний *TKO*. Збільшення відношення $R(4.2)/R(293)$ від 1,4 до 1,72 свідчить про менші розміри кристалітів в ТРГ в порівнянні з Гр.-ПВА (див. вище). Наявність незначного максимуму на залежності $\rho(T)$ в ТРГ при 12 К також пов'язана з незалежністю $(n+p)$ від температури в області гелієвих температур і з незначним зростанням ρ_{ab} внаслідок зменшення L_{ph} . Концентрація електронів та дірок в ТРГ є приблизно такою, як і у вихідному дрібнодисперсному графіті Гр., оскільки рівень Фермі не змінюється, що підтверджується даними із d_{002} для ТРГ, а також дослідженнями термо-ерс для ТРГ, результати яких наведено на рис.3.18. Як видно із рисунка, в ТРГ спостерігається мінімум термо-ерс, пов'язаний із ефектом фононного захоплення носіїв струму [269, 270], температура мінімуму практично така сама, як і для монокристалічного графіту.

2) Характер зміни контактного електроопору R_k (збільшення, зменшення чи без змін) із зростанням температури пов'язаний із зміною при нагріванні електроопору матеріалу (графіту), площі контакту і товщини можливого зазору δ (якщо такий існує – це може бути в зразках ТРГ низької густини) в місці контакту, а це безпосередньо пов'язано із коефіцієнтом лінійного термічного розширення графіту (або поруватого ТРГ) α_T і зміни із температурою об'єму

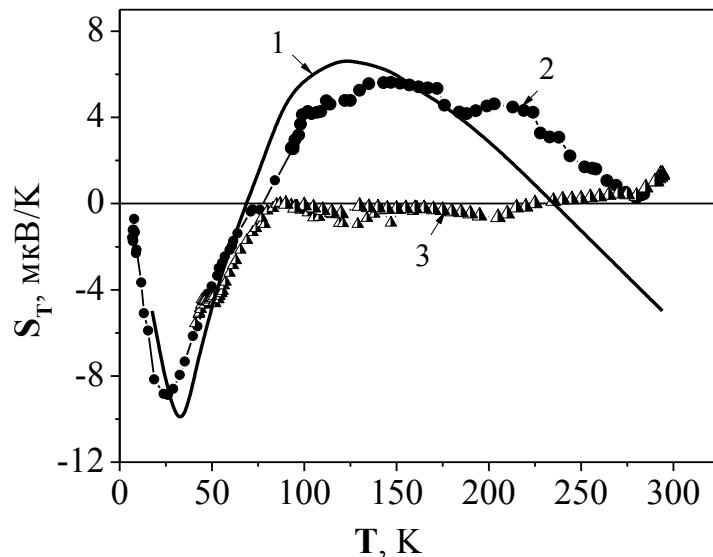


Рис. 3.18. Термоерс графіту Гр. (1) і пресованих зраків ТРГ (2) та ТРГ-Со (3)

окремих пор в компактованому ТРГ. Можна припустити, що одиничний контактний електроопір в компактованих ТРГ високої густини змінюється, в основному, за рахунок зміни (зменшення) електроопору частинок графіту при нагріванні, оскільки $R_k = \rho_{ab}/2a$ або $R_k = \rho_{ab} \cdot L_{ef}/(2a)^2$ в залежності від співвідношення між L_{ef} і a [217, 218]. Для зразків ТРГ низької густини, де велика кількість пор, може відбуватись зменшення радіусу контактної плями a за рахунок розширення пор при нагріванні, що призводить до менш інтенсивного зменшення R_{KM} за рахунок ρ_{ab} при нагріванні. Отже, сумарний результат – зменшення (більше чи менше) величини одиничного контактного електроопору R_k . Внесок змін R_k в загальну величину електроопору компактованого ТРГ – зменшення електроопору при зростанні температури T .

Коли товщина зазору між контактуючими частинками графіту (для сильно поруватих зразків ТРГ або внаслідок термічного розширення) перевищує 2-3 нм, протікання струму між ними неможливе (навіть за рахунок процесів тунелювання) і електропровідний ланцюжок із графітових частинок виключається із процесу електропровідності, R_{km} зростає. Цей ефект може бути суттєвим лише для компактованих зразків ТРГ низької густини, коли кількість струмопровідних ланцюжків із частинок графіту невелика, малій також і радіус контактної плями a . Для зразків густиною від 0,5 г/см³ ми спостерігаємо від'ємний TKO , що свідчить про несуттєві зміни площини контакту між частинками графіту в інтервалі температур 77-300 К. Варіювання величини $\rho_{ab}(77)/\rho_{ab}(293)$ в межах 1,60 до 1,67 для різних типів компактованих ТРГ та ТРГ2 свідчить про різні значення $R_{k(ab)}$ і його невелике зростання (для ТРГ2) при нагріванні зразків від 77 до 300 К.

Менше значення температурного коефіцієнту електроопору ТРГ вздовж вісі C в порівнянні із TKO для електроопору в площині зразків ab (див. рис.3.16, 3.17) пов'язано із більшою величиною коефіцієнту лінійного термічного розширення графіту вздовж вісі C .

Характер температурних змін електроопору компактованих зразків ТРГ-Ме подібний до змін в ТРГ, а невеликі кількісні відмінності пов'язані із впливом металічних частинок на формування контактів графіт-графіт, графіт-метал. Для металічних частинок електроопір значно менший, ніж в графіті, але, як вже було відзначено вище, вплив контактного електроопору між частинками графіту та металу є домінуючим в цих пресованих зразках, а власна електропровідність ізольованих металічних наночастинок суттєво не впливає на загальну величину електропровідності зразків ТРГ-Ме.

Таким чином, проведений в рамках запропонованої моделі аналіз електропровідності компактованих зразків терморозширеного графіту показав, що температурний коефіцієнт електроопору зразків ТРГ визначається в основному TKO індивідуальних частинок графіту. Зменшення контактного електроопору між частинками графіту, обумовлене збільшенням

електропровідності контактуючих частинок графіту за рахунок зростання концентрації носій струму при підвищенні температури, є переважним процесом в порівнянні із можливим зростанням R_k за рахунок термічного розширення зразка і зменшення площини контакту між частинками графіту. Як результат – для всіх типів досліджених компактованих зразків ТРГ, ТРГ-метал спостерігається від'ємний температурний коефіцієнт електроопору.

3.2.2. Температурні залежності електропровідності композитів вуглець-полімер.

З метою визначення впливу температурного поля на процеси електротранспорту в КМ було досліджено електроопір ізотропних композитів із різними типами вуглецевих наповнювачів і анізотропних пресованих зразків КМ ТРГ(ТРГ-метал)-полімер в інтервалі температур 77-300К, опис установки наведено в Додатку Б (Б.3).

На рис. 3.19, 3.20 та в таблиці 3.6 представлено дані з температурних залежностей відносної електропровідності $\sigma(T)/\sigma(77K)$ для досліджені КМ. Як видно із наведених результатів, досліджувані КМ, в залежності від типу і вмісту наповнювача, характеризуються як від'ємним, так і додатнім температурним коефіцієнтом опору TKO . Так, для КМ із дисперсним графітом при вмісті наповнювача 30 та 40 ваг.% спостерігається складна залежність $\sigma(T)$ з широким максимумом в області температур 180-220 К і різким зменшенням провідності при подальшому нагріванні: в 1,2 та в 3 рази відносно максимального значення для КМ із 40 та 30 ваг.% Гр., відповідно. Спостерігається також гістерезис на кривих $\sigma(T)/\sigma(77K)$ при охолодженні та при нагріванні, і поступове збільшення електроопору КМ при зростанні кількості циклів охолодження-нагрів. Такі зміни електроопору можуть бути пов'язані із гетерогенністю двокомпонентної системи і змінами мікроструктури зразків при термоциклуванні за рахунок термічного розширення компонентів. Аналогічний характер залежностей спостерігається для КМ із ГНП, причому, чим менший вміст наповнювача, тим менше

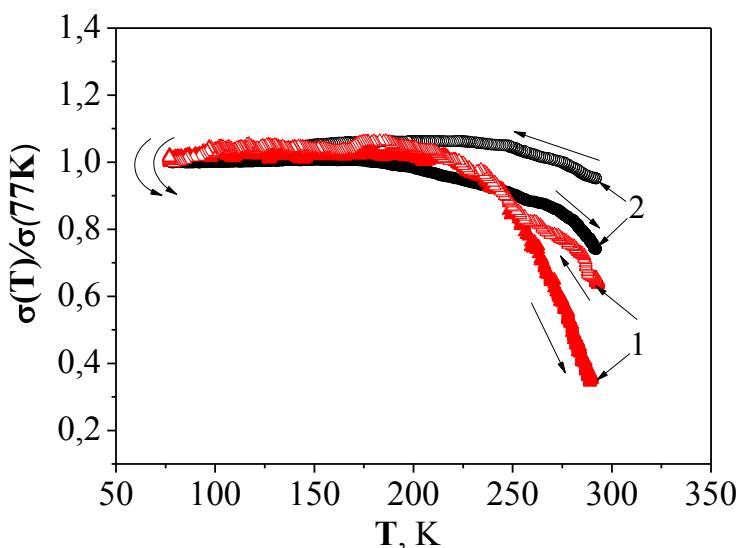


Рис. 3.19. Температурні залежності електропровідності $\sigma(T)/\sigma(77K)$ КМ дисперсний графіт-епоксидна смола: 1 - 30 ваг.%Гр.; 2 - 40ваг.%Гр.

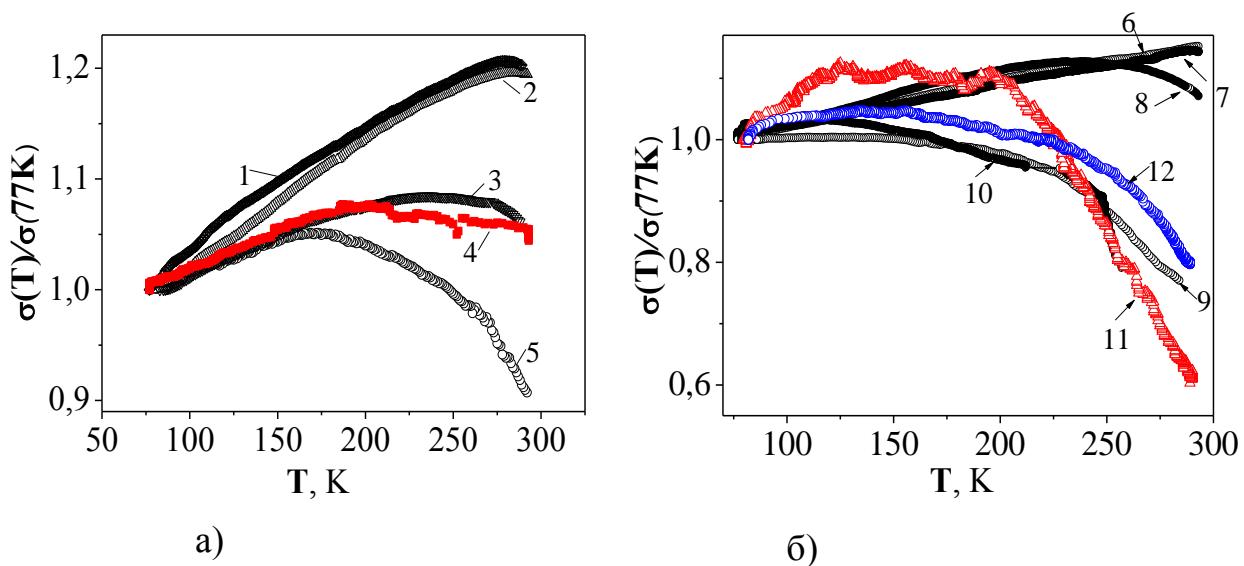


Рис. 3.20. Температурні залежності електропровідності $\sigma(T)/\sigma(77K)$ епоксидних КМ з різними вуглецевими наповнювачами: 1 - 7,8 ваг.%ТРГ; 2 – 10 ваг.%ТРГ2; 3 – 10 ваг.%ТРГ2_Д; 4 – 3 ваг.%ТРГ- Ni; 5 – 10 ваг.%ГНП; 6 – 5 ваг.%ВНТ; 7 – 5 ваг.%ТРГ; 8 – 5 ваг.%ТРГ2; 9 – 5 ваг.%ТРГ2_Д; 10 – 5 ваг.%ГНП; 11 – 5 ваг.% (ГНП+ВВ); 12 – 10 ваг.% (ГНП+ВВ)

значення електропровідності і більш чітко виражений додатній ТКО ($\sigma(T)/\sigma(77K) < 1$), тобто зменшення електропровідності при зростанні

Таблиця 3.6

Температура перегину кривих $\sigma(T)/\sigma(77K)$ і величина $\sigma(293K)/\sigma(77K)$ для різних типів епоксидних КМ

Тип наповнювача	C , ваг.%	ϕ , об.ч.	σ_{ab} , См/м	T_m , К	$\sigma(293K)/\sigma(77K)$
Гр.	30	0,15	0,1	181	0,63
Гр.	40	0,24	1,98	223	0,95
ТРГ	5	0,0145	13	-	1,14
ТРГ	7,8	0,0155	$1,08 \cdot 10^2$	279	1,20
ТРГ-Ni	3	0,007	0,15	200	1,05
ТРГ2	5	0,0190	3,67	239	1,07
ТРГ2	10	0,037	$1,32 \cdot 10^2$	291	1,19
ТРГ2 _д	5	0,0188	1,35	-	0,77
ТРГ2 _д	10	0,0317	20	236	1,06
ГНП	5	0,0235	$1,78 \cdot 10^{-9}$	108	0,70
ГНП	8,5	0,0358	$3,76 \cdot 10^{-3}$	205	1,08
ГНП	10	0,0472	0,12	180	0,90
ВНТ	5	0,0250	5,98	-	1,15
ГНП+ВВ	5	0,027	$3,67 \cdot 10^{-7}$	152	0,61
ГНП+ВВ	10	0,053	$6,54 \cdot 10^{-4}$	155	0,80

температури. Для КМ з ВНТ та ТРГ, для яких електропровідність відносно висока завдяки гарно сформованій електропровідній сітці із частинок ВНТ або ТРГ, у всьому інтервалі температур 77-300 К спостерігається практично лінійне зростання електропровідності при нагріванні - від'ємний *TKO* ($\sigma(T)/\sigma(77K) > 1$).

Із аналізу виразів (2.19), (2.22)-(2.25) для електроопору КМ, отриманих в рамках запропонованої моделі ефективної електропровідності видно, що температурна залежність електроопору (електропровідності) КМ $R_{KM}(T)$ із

об'ємним вмістом електропровідного наповнювача ϕ визначається зміною із температурою трьох параметрів: 1) власного електроопору частинок вуглецевого наповнювача r_f , 2) контактного електроопору між частинками наповнювача R_k та 3) кількості неперервних електропровідних ланцюжків (шляхів проходження струму) $N_{f_c}^*$ і числа контактів між частинками наповнювача n^* в ланцюжку. З урахуванням температурної залежності всіх цих параметрів вираз (2.19) можна записати в наступному вигляді:

$$R_{KM}(T) = \frac{n^*(T) \cdot (r_f(T) + R_k(T))}{N_{f_c}(\phi(T), \phi_c)} , \quad (3.8)$$

$$N_{f_c}(\phi(T), \phi_c) = \frac{F \cdot V_{KM}}{V_f \cdot n^*(T)} \cdot \left(\frac{\phi(T) - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t .$$

- 1) Власний електроопір частинок вуглецевого наповнювача $r_f(T)$ із зростанням температури спадає за рахунок збільшення концентрації носіїв струму (електронів та дірок) вище температури виродження (~ 100 К) при переважному температурно-незалежному розсіянні носіїв струму на границях кристалітів L_a за законом (3.4), TKO в даному випадку від'ємний.
- 2) Характер зміни контактного електроопору (збільшення, зменшення чи без змін) із зростанням температури пов'язаний із зміною при нагріванні i) електроопору матеріалу (графіту) ρ_f ($R_k \downarrow$) та ii) площині контакту (радіусу контактної плями a для прямих контактів) або товщини полімерного прошарку δ в місці контакту (для тунельного механізму провідності) (див. вирази (2.26), (2.27)). Зміни величин a та δ безпосередньо пов'язані із співвідношенням між коефіцієнтами лінійного термічного розширення графіту (або поруватого ТРГ) $\alpha_{T(f)}$ і полімеру $\alpha_{T(p)}$. Якщо $\alpha_{T(p)} > \alpha_{T(f)}$, то при нагріванні зменшується площа контакту (зменшується радіус контактної плями a , $R_k \uparrow$) при прямих контактах, або збільшується товщина полімерного прошарку $\delta(T) = \delta_0 \cdot (1 + \alpha_{T(p)} T)$ (при тунельному механізмі, $R_{k(tunel)} \uparrow$) і в сумі

одиничний контакний електроопір буде зростати, якщо збільшення електроопору за рахунок зміни площі контакту або товщини полімерного прошарку домінує над зменшенням R_k за рахунок зростання електропровідності самих частинок наповнювача.

3) В КМ існує певний розкид у величинах товщин полімерних прошарків між частинками наповнювача δ і, коли відстань між контактуючими частинками наповнювача внаслідок термічного розширення полімеру перевищує 2,5-3 нм, протікання струму неможливе (навіть за рахунок процесів тунелювання) і електропровідний ланцюжок із вуглецевих частинок виключається із процесу електропровідності, $N_{f_c}^*$ зменшується, R_{KM} зростає. Фактично, це еквівалентно тому, що за рахунок термічного розширення матриці, зменшується об'ємний вміст наповнювача $\phi(T)$ в КМ, і відповідно кількість струмопровідних ланцюжків $N_{f_c}^*$:

$$\phi(T) = \phi(T_1) \cdot \left(\frac{1 + \alpha_{T(p)} \cdot T_1}{1 + \alpha_{T(p)} \cdot T} \right)^3 . \quad (3.9)$$

При охолодженні КМ до температур 77 К може відбуватись мікроруйнування композиту за рахунок різниці у коефіцієнтах лінійного термічного розширення полімерної матриці і наповнювача – деякі частинки наповнювача руйнуються і кількість контактних опорів n^* у ланцюжку зростає.

Відносна зміна електроопору із зміною температури від T_1 до T може бути описана наступним виразом:

$$\frac{R_{KM}(T_1)}{R_{KM}(T)} = \frac{(r_f(T_1) + R_k(T_1))}{(r_f(T) + R_k(T))} \cdot \frac{N_{f_c}(\phi(T), \phi_c)}{N_{f_c}(\phi(T_1), \phi_c)} \cdot \left(\frac{n^*(T_1)}{n^*(T)} \right)^2 . \quad (3.10)$$

Для досліджуваних КМ із вмістом вуглецевих наповнювачів різних типів до 10 ваг.% (0,05 об.ч.) $R_k \gg r_f$ і тоді

$$\frac{R_{KM}(T_1)}{R_{KM}(T)} \approx \frac{R_k(T_1)}{R_k(T)} \cdot \left(\frac{\phi(T) - \phi_c}{\phi(T_1) - \phi_c} \right)^t \cdot \left(\frac{n^*(T_1)}{n^*(T)} \right)^2 = \frac{R_k(T_1)}{R_k(T)} \cdot \frac{M(T_1)}{M(T)} , \quad (3.11)$$

де $M(T) = n^{*2}(T)/(\phi(T) - \phi_c)^t$.

У випадку прямих контактів:

$$\frac{R_{k(a)}(T_1)}{R_{k(a)}(T)} \approx \frac{\rho_f(T_1)}{\rho_f(T)} \cdot \frac{a(T)}{a(T_1)}, \quad (3.12)$$

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

У випадку контактів через полімерний прошарок δ відносні зміни $R_{k(tunel)}$ із температурою будуть більш складними і сильно залежать від зміни величини δ . Так, в роботах [271-274], де представлено результати дослідження температурних залежностей електропровідності КМ із ВНТ, показано, що основний внесок у електроопір дають контактні бар'єри між окремими нанотрубками і проявляється механізм флюктуаційно-індукованного тунелювання носіїв заряду. Згідно цієї моделі, в таких системах транспорт заряду, в основному, визначається перенесенням носіїв заряду по великих в атомарному масштабі ділянках із високою електропровідністю, які розділені невеликими тунельними бар'єрами. На ділянках із високою електропровідністю носії заряду делокалізовані і можуть переміщуватись на порівняно великі відстані в порівнянні з атомарними розмірами. В результаті теплового руху електронів поблизу тунельних бар'єрів виникають флюктуації напруги, які, в силу малих розмірів цих бар'єрів, можуть суттєво змінити ймовірність тунелювання електронів. Мала ефективна площа контакту між нанотрубками може призводити до високих випадкових значень теплової різниці потенціалів $V_T = \sqrt{k_B T / C}$, для яких спостерігаються флюктуації по ширині бар'єру, що може призводити до зниження і звуження потенціального бар'єру. Як наслідок, тунелювання електронів дуже чутливе до температури: при підвищенні T електропровідність зростає, а в протилежному випадку, при $T \rightarrow 0$ - електропровідність є константою (класичний випадок тунелювання при пружних процесах) оскільки $V_T \rightarrow 0$. Температурна залежність

електроопору для цього механізму описується законом [273]:

$$R_{k(tunel)}(T) = R_\infty \cdot \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad \text{або} \quad R_{k(tunel)}(T) = R_0 \cdot \exp\left(b \cdot \delta + \frac{c}{T}\right), \quad (3.13)$$

де параметри T_0 , T_1 , b , та c є функціями характеристик тунельного бар'єру.

Характеристична теплова енергія $k_B T_1$ є мірою енергії, що необхідна для подолання електроном бар'єру і T_0 - це температура, нижче якої флюктуаційні ефекти є не суттєвими. Величина R_∞ є слабко залежною від температури, але є функцією зазору між частинками наповнювача δ .

Аналогічно, базуючись на співвідношеннях (3.13), температурна залежність контактного електроопору $R_k(T)$ може бути представлена наступним чином:

$$R_k(T) = R_0 \cdot \exp\left(\frac{C}{T_0 + T}\right) \cdot \exp(B_k \cdot \delta(T)), \quad (3.14)$$

де R_0 , C , T_0 та B_k - незалежні від температури параметри, і фактично множник $\exp(C/(T_0 + T))$ визначає температурну залежність електроопору за рахунок зміни власної електропровідності вуглецевого матеріалу, а множник $\exp(B_k \cdot \delta(T))$ - температурну залежність електроопору, обумовлену характером контактування частинок наповнювача між собою (площа контакту, зазор δ між частинками наповнювача).

Відносні зміни $R_{k(tunel)}$ із температурою в першому наближенні можна представити наступним чином:

$$\frac{R_{k(tunel)}(T_1)}{R_{k(tunel)}(T)} \approx \frac{\rho_f(T_1)}{\rho_f(T)} \cdot \exp(-B_k \cdot \Delta\delta(T)), \quad (3.15)$$

де $\Delta\delta(T) = \delta(T) - \delta(T_1)$.

В залежності від того, зміни якого із цих перерахованих вище трьох температурно-залежних параметрів (r_f , R_k , $N_{f_c}^*$) є домінуючими, для КМ спостерігається той чи інший тип температурної залежності електропровідності: *TKO* може бути від'ємним у всьому інтервалі температур

(77-300К), або може змінюватись із від'ємного на додатній при нагріванні КМ. Це ілюструється кривими $\sigma(T)/\sigma(77K)$ на рис. 3.21, розрахованими із співвідношень (3.11) та (3.15) в рамках запропонованої моделі при варіюванні перерахованих вище трьох параметрів, і вигляд температурних залежностей буде різним для КМ з різними типами вуглецевих наповнювачів.

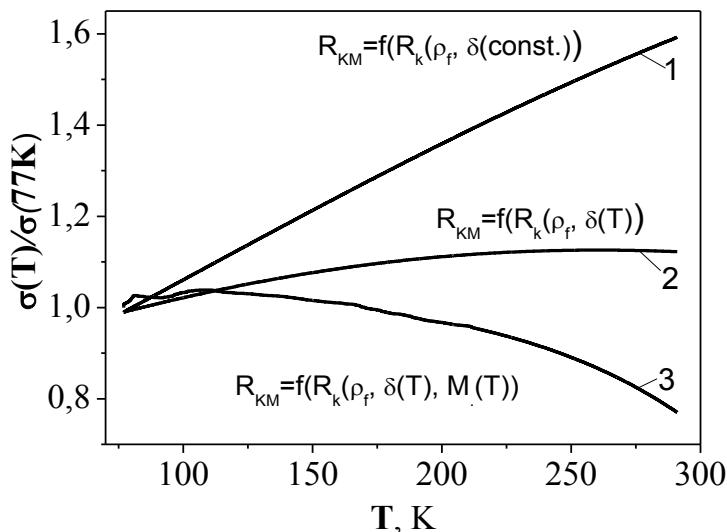


Рис. 3.21. Розраховані температурні залежності відносної електропровідності для КМ в залежності від зміни контактного електроопору між частинками R_k^* : 1 - за рахунок зміни електроопору частинок наповнювача $\rho_f(T)$; 2 - за рахунок зміни $\rho_f(T)$ і $\delta(T)$; 3 - за рахунок зміни $\rho_f(T)$, $\delta(T)$ і коефіцієнту $M(T)$

1. У випадку КМ **ТРГ-ЕД20** та **ВНТ-ЕД20** частинки наповнювача утворюють розгалужену каркасну електропровідну структуру, кількість контактів (в основному прямих, не через полімерний прошарок) між видовженими частинками наповнювача на одиницю довжини в неперервних ланцюжках невелика і при можливому розімкненні ланцюгів (внаслідок термічного розширення) замикаються інші і середня кількість провідних (N_{f_c}) і непровідних кінців суттєво не змінюється. Як показали дослідження, проведені в [155], коефіцієнти лінійного термічного розширення смоли та ТРГ близькі за величиною, оскільки сам ТРГ має досить порувату структуру і при

нагріванні розширюється в основному за рахунок розширення пор графіту. У зв'язку з цим, зміни при нагріванні кількості електропровідних ланцюжків $N_{f_c}^*$ і величини контактного електроопору при зміні радіусу контактної плями a , є незначними і для КМ спостерігаємо від'ємний TKO внаслідок зменшення електроопору частинок графіту при нагріванні (від'ємний TKO). В КМ із ТРГ або ТРГ-Ni, особливо із високим вмістом графіту (пресовані зразки із $\phi \geq 0,25$ об.ч.), зміни електропровідності з ростом температури спричинені, головним чином, зміною електропровідності самих частинок вуглецевого наповнювача (крива 1 на рис. 3.21).

2. В КМ **ГНП-ЕД20, ТРГ2_д-ЕД20 і Гр.-ЕД20** з низьким вмістом наповнювача не утворюється розгалужена каркасна структура з графітових частинок, а формуються тільки окремі електропровідні кластери і, внаслідок цього, електроопір цих зразків відносно великій через невелику кількість струмопровідних шляхів і контактування між частинками наповнювача через полімерний прошарок, величина $R_{k(tunel)}$ висока і чутлива до будь-яких змін товщини полімерного прошарку δ (див. рис. 2.17 та 3.12). При нагріванні епоксидних КМ з ТРГ2_д і, особливо з ГНП та дисперсним графітом, за рахунок більшого, ніж для графіту (дисперсного, ГНП) термічного розширення епоксидної смоли ($\alpha_{T(p)}$ зразку епоксидної смоли складає $1,40 \cdot 10^{-4}$ 1/К [243], $\alpha_{T(f)}$ природного графіту - $2,8 \cdot 10^{-5}$ 1/К [266]) збільшується товщина полімерних прошарків (δ зростає), деякі електропровідні ланцюжки розмикаються (струм через них не йде, $N_{f_c}^*$ зменшується) [240], і пов'язане з цим збільшення електроопору композиту переважає над зменшенням електроопору графітових частинок за рахунок зростання концентрації носіїв струму, TKO змінює знак на додатній (див. рис. 3.21, крива 3).

3. Для КМ із вмістом дисперсних наповнювачів (Гр., ГНП, ТРГ2д), вищим за поріг перколяції, вже існує досить розгалужена електропровідна сітка із частинок наповнювача, зазор δ між частинками стає все меншим,

відповідно величина R_k зменшується і стає менш чутливою до зміни δ із температурою, розмикання ланцюжків практично не відбувається, тобто $N_{f_c}^*$ не змінюється із температурою і зміни електропровідності КМ з температурою описуються кривою 2 на рис. 3.21.

Для типових зразків КМ із дисперсним графітом, ТРГ та ГНП з використанням виразу (3.15), температурної залежності власного електроопору графіту $r_f(T)$ та коефіцієнта лінійного термічного розширення епоксидної смоли $\alpha_{T(p)}$ проведено оцінку зміни величини контактного електроопору $R_k(\delta, T)$ між частинками наповнювача при нагріванні від 77 до 293 К, а потім, із використанням цих даних та експериментальних значень відносної електропровідності $\sigma(T)/\sigma(77)$ і виразу (3.11), визначено коефіцієнт $M(T)$, що є функцією кількості струмопровідних ланцюжків $N_{f_c}^*$ і числа контактних опорів в ланцюжку n^* в інтервалі температур 77-300 К, дані представлено на рис. 3.22а, б.

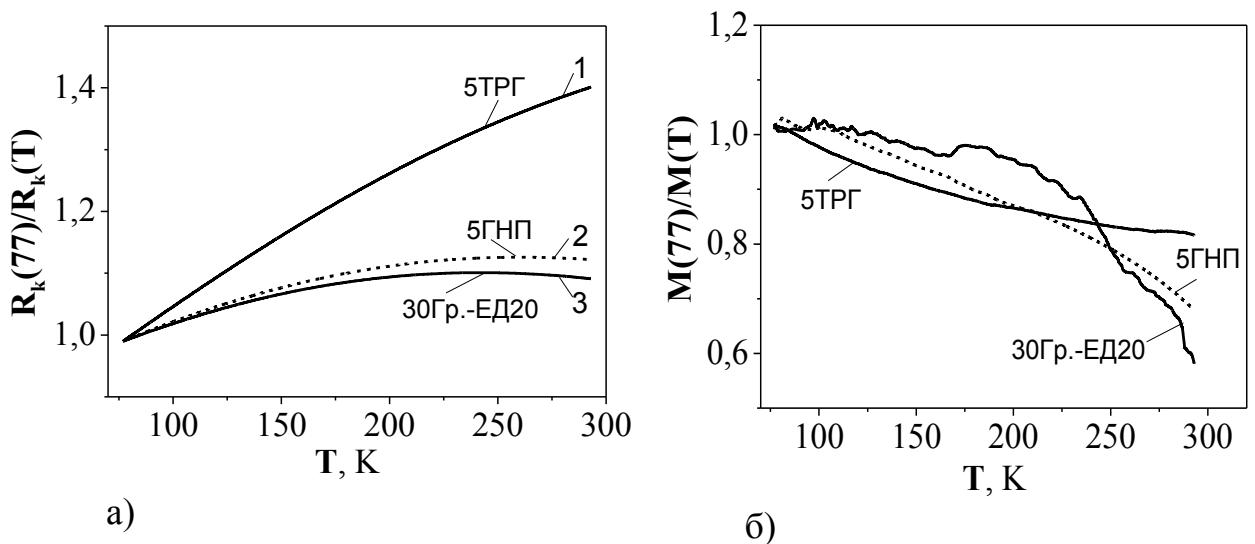


Рис. 3.22. Зміни величини контактного електроопору $R_k(\delta)$ між частинками наповнювача і параметру $M(T)$, що є функцією кількості струмопровідних ланцюжків $N_{f_c}^*$ і числа контактних опорів в ланцюжку n^* в інтервалі температур 77-300 К (див. (3.10))

Як видно із рис. 3.22 б, найбільші зміни із температурою параметру $M(T)$ спостерігаються для КМ із дисперсним графітом і з графітовими нанопластинками, де кількість контактів між частинками наповнювача через полімерний прошарок велика і деякі з них можуть бути легко зруйновані при термічному розширенні епоксидної матриці.

Дослідження температурних залежностей електроопору анізотропних пресованих зразків КМ ТРГ (ТРГ-Ni)-епоксидна смола із високим вмістом графітового наповнювача дає можливість визначити роль контактного електроопору між частинками графіту, який значно зменшується за рахунок пресування порошків, а також визначити вплив анізотропії зразків (орієнтування анізометричних частинок графіту перпендикулярно вісі пресування C) на характер зміни електропровідності із температурою.

На рис. 3.23 наведено температурні залежності відносної електропровідності $\sigma(T)/\sigma(77)$ пресованих зразків КМ ТРГ-ЕД20, ТРГ-Ni+ЕД20 та ТРГ-КО, вміст

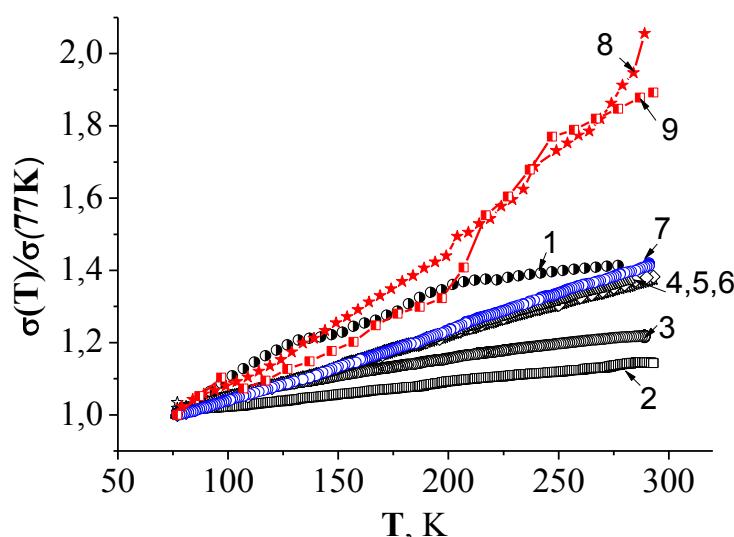


Рис. 3.23. Температурні залежності електропровідності $\sigma(T)/\sigma(77)$ пресованих зразків КМ із ТРГ на основі епоксидної смоли ЕД20 (криві 1-7) і кремнійорганічного зв'язуючого КО (криві 8-9): 1 – 3 ваг.%ТРГ; 2 – 5 ваг.%ТРГ; 3 – 8 ваг.%ТРГ; 4 – 30 ваг.%ТРГ; 5 – 50 ваг.%ТРГ; 6 – 70 ваг.%ТРГ; 7 – 50 ваг.%ТРГ- Ni; 8 – 4 ваг.%ТРГ; 9 – 25 ваг.%ТРГ

наповнювача 10-75 ваг.%. Аналіз цих залежностей $\sigma(T)/\sigma(77)$ показав, що *TKO* від'ємний для всіх КМ, так само, як і для компактованих зразків ТРГ, ТРГ2, причому, чим вище концентрація ТРГ, тим більш близька температурна залежність електроопору в системах ТРГ–полімер до температурної залежності електроопору чистого компактованого ТРГ [110, 241]. Це свідчить про те, що існує велика кількість прямих контактів між частинками наповнювача в КМ при таких високих концентраціях наповнювача, а транспорт заряду за рахунок процесів тунелювання крізь зазори між частинками суттєво не впливає на загальну величину електропровідності цих КМ. Невелике зростання контактного електроопору між частинками наповнювача при зменшенні площині контакту (радіусу контактної плями a) за рахунок термічного розширення матриці є співмірним і меншим за збільшення електропровідності самих частинок наповнювача (ТРГ та ТРГ-Ni) в результаті чого маємо зростання електропровідності КМ із температурою.

Наявність анізотропії електропровідності пресованих зразків КМ із високим вмістом наповнювачів призводить до деяких кількісних відмінностей величин $\sigma(T)/\sigma(77)$, виміряних в площині зразків (σ_{ab}) і вздовж вісі пресування C (σ_c), але загальний вигляд цих залежностей є подібним.

Висновки по розділу 3

1. Встановлено, що незворотні зміни електроопору компактованих зразків ТРГ, виміряного як вздовж вісі пресування C , так і в площині, перпендикулярній вісі C , під дією механічного навантаження пов'язані із незворотними деформаціями зразків, в результаті яких відбувається переорієнтація частинок графіту і ущільнення КМ. При повторних циклах навантаження спостерігається зворотне зменшення електроопору (оскільки деформації зразка пружні) і величина цього зменшення ϵ , в основному, результатом збільшення числа контактуючих поверхонь (частинок графіту ТРГ), тобто зменшення сумарного контактного електроопору між частинками графіту, а не додаткової орієнтації анізотропних графітових пластинок

перпендикулярно вісі пресування.

2. На основі експериментальних досліджень композитних матеріалів із вуглецевими наповнювачами різної морфології показано, що характер деформації і зміни електроопору при одновісному стисненні залежать від вмісту наповнювача і типу утворюваної ним просторової структури в КМ. Так, в поруватих зразках ТРГ(ТРГ2)-ЕД20 ($P=0,30-0,4$) з високорозгалуженою електропровідною сіткою із частинок ТРГ при першому циклі навантаження спостерігається значне незворотне зменшення електроопору за рахунок ущільнення зразків і зменшення контактного електроопору між частинками графіту при збільшенні площині контакту. В КМ із пластиначастими частинками графіту (ГНП та Гр.) при концентраціях наповнювача, близьких до області переколяційного переходу ($\phi \geq \phi_c$), коли в струмопровідних ланцюжках домінують контакти між частинками графіту через полімерний прошарок δ , значне зменшення (як зворотне, так і незворотне) електроопору є результатом зменшення контактного електроопору $R_k(\delta)$ між ними і збільшення кількості утворених в зразку неперервних електропровідних ланцюжків з частинок наповнювача за рахунок мікроструктурних змін зразків при стисненні. В рамках моделі ефективної електропровідності проведено оцінку зміни параметрів δ , R_k в КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів при механічних навантаженнях.

3. Показано, що температурна залежність електроопору КМ визначається зміною із температурою трьох параметрів: електроопору частинок наповнювача r_f , контактного електроопору між частинками наповнювача R_k^* та кількості неперервних електропровідних ланцюжків (шляхів проходження струму). Температурний коефіцієнт електроопору досліджуваних композитів може бути як додатнім, так і від'ємним залежно від морфології нановуглецевого наповнювача, його вмісту і типу утворюваної ним електропровідної сітки в КМ.

Оригінальні результати, наведені в Розділі 3, опубліковані автором у роботах [118, 265, 269, 275-284].

РОЗДІЛ 4

ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ВУГЛЕЦЬ-ПОЛІМЕР

4.1. Вступ. Тепlopровідність композитів вуглець-полімер

Швидко зростаючі густини потужностей в галузі електроніки роблять важливим питання ефективного тепловідведення для прогресу в інформації, комунікації та технологій зберігання енергії [285, 286]. Розробка наступного покоління інтегральних схем (ІС), 3D-електронних пристрій та надшвидких високопотужних пристрій зв'язку ставить нові вимоги до управління ефективним відведенням тепла від розроблюваних пристрій [285-287].

Управління температурним режимом є критичним і необхідним в мікроелектроніці, оскільки воно забезпечує надійність і дозволяє подальшу мініатюризацію різних елементів в мікроелектроніці. Це передбачає використання матеріалів, які можуть сприяти досягненню ефективного відведення тепла від мікросхем і т.д. Ці матеріали використовуються як тепловідводи, термоінтерфейсні матеріали (TIM), пристрії (вентилятори, теплові труби і т.д.) і упаковки. Теплові пасті є на сьогоднішній день найбільш широко використовувані в якості TIM. Вони отримуються шляхом диспергування тепlopровідних наповнювачів, таких як срібло, нітрид бору, нітрид алюмінію, оксид алюмінію, діоксид кремнію або сажі в силіконові або вуглеводневі масла [288]. Пасті дозволяють забезпечити гарний контакт між сполучними поверхнями шляхом заповнення прогалин на поверхні, які в більшості випадків є від мікронних до нанометрових розмірів [289, 290]. Полімерні композити, які можуть бути використані у вигляді гелів або адгезивів, теплових прокладок або стрічок, можуть бути запропоновані як гарна альтернатива тепловим пастам [287]. Їх можна використовувати у вигляді тонких шарів, подібно до паст, які до затвердіння можуть заповнити порожнини в поверхні. Після затвердіння вони не потребують використання високих тисків для скріplення поверхонь і забезпечують механічну цілісність

конструкції. Вуглецеві наноматеріали, такі як вуглецеві нанотрубки, графітові нанопластиинки (ГНП) або вуглецеві нановолокна використовуються в якості наповнювачів при розробці ТІМ завдяки їх високій теплопровідності [291-293]. З усіх вуглецевих наноматеріалів ГНП показали найбільший потенціал для розробки теплопровідних полімерних композитів. Унікальні властивості в площині ГНП, виробництво тонших ГНП дають можливість розробляти нанокомпозити ГНП/полімер з покращеними тепловими, електричними та механічними властивостями при дуже низькому вмісті ГНП [50]. Дійсно, ГНП/епоксидні композити були нещодавно запропоновані як ТІМ [294, 295] для використання їх в якості клейів або прокладок. Ці композити мають високу теплопровідність, в межах 4-6 Вт/м·К при вмісті ГНП 20 ваг.%.

Для прогнозування теплопровідності традиційних полімерних композитів було розроблено кілька різних моделей, огляд яких представлений в роботах [296-298]. Дві основні моделі, що представляють верхню і нижню границі для теплопровідності композитів, є так зване просте і обернене правило сумішей, відповідно.

В моделі сумішей, або в так званій паралельній моделі, кожна фаза є незалежною і дає внесок в теплопровідність пропорційно об'ємному вмісту в композиті:

$$\lambda_{KM} = \phi \cdot \lambda_f + (1 - \phi) \cdot \lambda_p , \quad (4.1)$$

де λ_{KM} , λ_f , λ_p - теплопровідність композиту, наповнювача і полімерної матриці, відповідно, ϕ - об'ємний вміст наповнювача.

В моделі послідовного з'єднання компонентів частинки наповнювача не контактиують між собою і теплопровідність КМ визначається в основному матрицею, в якій є ізольовані теплопровідні частинки наповнювача і теплопровідність описується наступним виразом:

$$\lambda_{KM} = \frac{1}{\phi / \lambda_f + (1 - \phi) / \lambda_p} . \quad (4.2)$$

Переважна більшість експериментальних результатів з теплопровідності КМ лежить в межах цих двох моделей, однак нижня межа послідовної моделі, як правило, близьче до експериментальних даних в порівнянні з простим правилом сумішей. В роботах [166, 299, 300-302] запропоновано ряд різних моделей, основою яких є базова послідовна модель, які дають інші результати, оскільки вводяться деякі більш складні середньозважені значення теплопровідності та об'ємної частки наповнювача і матриці. Це так звані моделі другого порядку, включаючи рівняння Хашина-Штрікмана, Гамільтона і Кроссера, Хатта та Тая, Агарі і Нільсена. В моделі Нільсена враховується також параметр максимальної упаковки частинок наповнювача ϕ_{max} , безпосередньо пов'язаний із геометрією частинок наповнювача, і їх орієнтування в полімерній матриці [166]:

$$\frac{\lambda_{KM}}{\lambda_p} = \frac{1 + (A - 1)B\phi}{(1 - \psi B\phi)}, \quad \psi = 1 + \frac{1 + (1 - \phi_{max})\phi}{\phi_{max}^2}, \quad B = \frac{\lambda_f/\lambda_p - 1}{\lambda_f/\lambda_p + A - 1}, \quad (4.3)$$

де коефіцієнт A залежить від геометрії і орієнтації частинок наповнювача.

Максвелл на основі теорії потенціалу отримав точний розв'язок для теплопровідності невзаємодіючих між собою однорідних сферичних частинок, випадково розподілених в однорідному середовищі [297]:

$$\lambda_{KM} = \lambda_p \left(\frac{\lambda_f + 2\lambda_p + 2\phi(\lambda_f - \lambda_p)}{\lambda_f + 2\lambda_p - \phi(\lambda_f - \lambda_p)} \right). \quad (4.4)$$

В роботі [303] для опису теплопровідності КМ із вуглецевими нанотрубками було запропоновано наступний вираз:

$$\lambda_{KM} = \lambda_p \left(\frac{\lambda_p (3 + \phi(\lambda_f/\lambda_p))}{3 - 2\phi} \right). \quad (4.5)$$

Вищезгадані моделі є найбільш придатними для опису експериментальних даних для композитів з ізотропними частинками наповнювача, а також з

короткими волокнами, або пластівцями з обмеженим аспектним співвідношенням сторін, вміст яких може сягати аж до 30 об.%.

Для більш точного опису теплопровідності полімерних КМ необхідно також враховувати міжфазний тепловий опір між частинками наповнювача і матрицею, так званий опір Капіци. Результати такого розгляду представлені в роботах декількох дослідницьких груп [304, 305] для наповнювачів різної геометрії та топології, включаючи прямі довгі волокна, пластинки, сферичні частинки та частинки у вигляді видовжених еліпсоїдів. В цих моделях передбачається, що частинки наповнювача ізольовані одна від одної. Одним із простих доказів цього теплового опору на міжфазних границях є той факт, що інколи в КМ спостерігається теплопровідність менша, ніж чистої матриці, незважаючи на те, що частинки наповнювача мають теплопровідність значно вищу, ніж полімерна матриця [304]. Це явище пояснюється досить низькою ефективністю передачі тепла між частинками наповнювача та матрицею і високотеплопровідні частинки наповнювача фактично виключаються із процесу транспорту тепла в такій системі, яка стає подібною до поруватої системи і має теплопровідність нижчу, ніж вихідна щільна полімерна матриця.

Роль міжфазного теплового опору особливо зростає для КМ із нанорозмірними частинками із високим аспектним відношенням сторін, оскільки значно зростає кількість міжфазних границь наповнювач-полімер в таких нанокомпозитах. Тепловий опір нанокомпозитів визначається двома типами механізму фононного розсіювання: власне розсіювання в наповнювачі, включаючи розсіювання фононів на фононах, домішках і дислокаціях і розсіювання фононів на міжфазній границі між двома різними матеріалами.

В роботах [305-309] було показано, що для опису теплопровідності КМ із вуглецевими нанотрубками, графітовим нанопластинкам (в декілька шарів графіту) та графенами може бути використана модель Максвелла-Гарнетта з урахуванням теплового опору Капіци R_B на міжфазних границях наповнювач-полімер. Для випадково орієнтованих частинок ГНП теплопровідність може бути описана наступним виразом [285, 308]:

$$\lambda_{KM} = \lambda_p \left(\frac{3\lambda_p + 2\phi(\lambda_f - \lambda_p)}{(3-\phi)\lambda_f + \lambda_p\phi + \frac{R_B \lambda_p \lambda_f \phi}{H}} \right) , \quad (4.6)$$

де $R_B = a_k / \lambda_p$, a_k - товщина полімерного шару, яким вкрита частинка наповнювача, H - товщина графітової нанопластиинки.

Для КМ із вуглецевими нанотрубками вираз для теплопровідності має наступний вигляд [303]:

$$\lambda_{KM} = \lambda_p \left(\frac{3 + \phi \cdot (\beta_x + \beta_z)}{3 - \phi \cdot \beta_x} \right), \text{ де } \beta_x = \frac{2 \cdot (\lambda_{11}^c - \lambda_p)}{\lambda_{11}^c - \lambda_p}, \beta_z = \lambda_{33}^c / \lambda_i - 1 , \quad (4.7)$$

де λ_{11}^c та λ_{33}^c - еквівалентні теплопровідності вздовж поперечної і поздовжньої вісей нанотрубки (довжина l , діаметр d), вкритої шаром полімеру товщиною a_k :

$$\lambda_{11}^c = \frac{\lambda_f}{1 + \frac{2a_k \lambda_f}{d \cdot \lambda_p}}, \quad \lambda_{33}^c = \frac{\lambda_f}{1 + \frac{2a_k \lambda_f}{l \cdot \lambda_p}} . \quad (4.8)$$

Для покращення теплового контакту на міжфазних границях проводять функціоналізацію вуглецевих наповнювачів (ГНП або ВНТ), що зменшує неузгодженість акустичних імпедансів на межі наповнювач-матриця [294, 309-311]. Представленний в роботі [312] тепловий опір на границі ВНТ-полімерна матриця був вищий за $\sim 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$, і пояснюється великою різницею у густині фононних станів одновимірних (1D) ВНТ і 3D полімерної матриці.

Нешодавно було виявлено, що графен має надзвичайно високу власну теплопровідність (2000–5350 Вт/м·К), що перевищує теплопровідність ВНТ [313] і це підтверджується теоретичними дослідженнями [314]. Для графену характерні відносно великі довжини вільного пробігу фононів $\Lambda \sim 775$ нм при кімнатній температурі, які сумірні з латеральними розмірами графену. ГНП в декілька шарів графіту також зберігають гарні теплові властивості [313].

Графіт, який є 3D матеріалом і може бути представлений як ГНП з числом шарів $N \rightarrow \infty$, відмінно проводить тепло, $\lambda \approx 2000 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ при кімнатній температурі. Фізика теплової перколоції до цих пір є предметом інтенсивних дебатів [315]. На відміну від електричної перколоції, тепловий поріг перколоції може бути менш вираженим за рахунок теплопровідності самої матриці. Графен та графітові наночастинки можуть з'єднуватись між собою гарними тепловими зв'язками при цьому не утворюючи перколоційної сітки і бути електричними ізоляторами ($\rho \approx 1,4 \cdot 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Спроби збільшити вміст графену або ГНП в полімерних композитах більше за 10 об.% при збереженні прийнятних для ТІМ характеристик, не увінчалися успіхом, оскільки збільшення вмісту наповнювача призводить до утворення неоднорідних включень і шорсткості поверхні. Теплопровідність КМ із графенами вища, ніж теплопровідність КМ із графітом [316], епоксидних КМ із ГНП та ВНТ [95, 295], графітових нанокомпозитів [317] або КМ із функціоналізованим графітом [295] при такому самому вмісті наповнювача або навіть вище. Спеціальна геометрія графену ($\alpha = 1/AR \rightarrow 0$ в графені, на відміну від $\alpha \rightarrow \infty$ в ВНТ) і низький опір Капіци є ключовими факторами в досягненні унікальних властивостей ТІМ. Часто велике зростання теплопровідності КМ супроводжується збільшенням електропровідності σ , але в кількох дослідженнях [318, 319] спостерігалося значне збільшення теплопровідності без збільшення електропровідності. Згідно теорії [319], збільшення товщини шару полімеру від нуля до 10 нм не робить істотного впливу на перенесення тепла, в той час як такі збільшення ширини тунельного бар'єру для електронів ефективно блокують електричний транспорт. В таблиці 4.1 наведено дані із теплопровідності для КМ із вуглецевими нанонаповнювачами, такими як вуглецеві нанотрубки, графітові нанопластиинки, наночастинки оксиду графіту, графени. Збільшення теплопровідності в КМ в порівнянні із полімерною матрицею $(\lambda_{KM} - \lambda_p)/\lambda_p \cdot 100$ (λ_p - теплопровідність матриці) є різним залежно від типу і вмісту наповнювача, типу матриці і є відносно великим в порівнянні

Таблиця 4.1

Теплопровідність полімерних КМ із різними вуглецевими наповнювачами

Наповнювач	$(\lambda_{KM} - \lambda_p)/\lambda_p \cdot 100, \%$	$\phi, \text{об.}\%$	матриця	посилання
Графіт	250	5	Епоксидна смола	[286]
Графіт	1800	20	Епоксидна смола	[314]
Сажа	200	5	Епоксидна смола	[286]
ВВ	945	40ваг.%	Епоксидна смола	[320]
Колоїдний графіт	300	18	полістирол	[321]
БСВНТ	160	1	масло	[322]
ОСВНТ	125	1	Епоксидна смола	[323]
ОСВНТ	200	5	Епоксидна смола	[324]
ГНП	3000	25	Епоксидна смола	[293]
Наночастинки оксиду графіту	30-80	5	Гліколь; парафін	[325]
Оксид графіту	400	5	Епоксидна смола	[326]
графен	500	5	Срібна смола	[327]
графен	1000	5	Епоксидна смола	[327]

із КМ з традиційними металевими або вуглецевими наповнювачами. Таке велике збільшення теплопровідності КМ із графеном пояснюється декількома факторами: 1) висока власна теплопровідність графену і ГНП, 2) низький опір Капіци на границі графен/матриця; 3) геометрична форма графена / ГНП ($\alpha \rightarrow 0$), 4) висока гнучкість ГНП, якщо кількість шарів в ньому $N < 5$ і 5) оптимальне поєднання графена і ГНП з різною товщиною і поперечним розміром. Додаткові переваги КМ на основі графену – це їх низький коефіцієнт теплового розширення [298] і збільшення міцності [328]. Показана можливість збільшення теплопровідності до ~ 14 Вт/м·К при додаванні всього 2 ваг.% тонких ГНП в комерційні термопласти. Перспективною в останній час

є також розробка гібридних КМ з декількома вуглецевими нанонаповнювачами для застосування їх в якості теплових інтерфейсних матеріалів [179, 329].

Кожна із представлених вище моделей більш менш задовільно описує теплопровідність конкретних КМ із певним типом теплопровідного наповнювача і при невеликому вмісті, коли частинки наповнювача є практично ізольованими одна від одної. При більш високому наповненні полімерних матриць вже формуються теплопровідні шляхи із частинок наповнювача, що контактиують між собою, опис теплопровідності КМ стає більш складним. Крім того, при використанні анізометричних частинок наповнювача з анізотропними тепловими властивостями, коли їх концентрація в КМ зростає, в процесі виготовлення КМ може відбуватися їх орієнтування в полімерній матриці, що буде призводити до нетривіальних концентраційних залежностей теплопровідності і кількісний опис величин λ значно ускладнюється. З метою визначення механізмів теплотранспорту в гетерогенних композитних структурах було проведено дослідження теплових характеристик полімерних композитів із вуглецевими наповнювачами різної структури та морфології, а також проведено моделювання теплопровідності композитів з урахуванням таких параметрів, як власна теплопровідність частинок наповнювача, характер контактування між ними і просторовий розподіл в матриці полімеру.

4.2. Теплові властивості композитів з різними типами вуглецевих наповнювачів

4.2.1. Температурні та концентраційні залежності теплопровідності полімерних КМ при малих концентраціях наповнювача.

Теплові характеристики композитних матеріалів (коєфіцієнт теплопровідності λ та теплоємність C_p) вимірювались з використанням динамічних λ -калориметра та С-калориметра на базі обладнання ИТ- λ -400 та ИТ-с-400. Опис експериментальної установки для вимірювань наведено в Додатку Б (Б.4). Вимірювання теплопровідності λ_c проводились в напрямку

вісі C зразків, тобто тепловий потік був спрямований перпендикулярно площині зразків у вигляді таблеток. Зі співвідношення $\alpha_c = \lambda_c / (d_{KM} \cdot C_p)$ був визначений коефіцієнт температуропровідності α_c .

В таблиці 4.2 та на рис. 4.1-4.4 представлено результати досліджень температурних та концентраційних залежностей тепlopровідності епоксидних композитів з низьким вмістом ($\leq 10\text{ваг\%}$) вуглецевих наповнювачів різної структури та морфології, класифікація яких була представлена в розділі 1. Як видно із рис. 4.1 і таблиці 4.2, для всіх КМ величина тепlopровідності зростає зі збільшенням вмісту вуглецевого компонента. Найменші величини тепlopровідності мають КМ природній графіт-ЕД20: так, при вмісті графіту в 10ваг.% (0,056 об.ч.) тепlopровідність, у порівнянні з чистим полімером, збільшується лише в 3 рази, тоді як при тому же ваговому вмісті ТРГ – 10ваг.% (0,043 об.ч.) - тепlopровідність КМ збільшується на порядок і складає 2,5 Вт/(м·К), що значно вище, ніж спостерігалось для КМ із ТРГ на основі стеаринової кислоти і полістиролу [321, 330]. Швидкість зростання тепlopровідності КМ при збільшенні вмісту нановуглецю відносно висока, проте не носить перколяційного характеру, оскільки різниця в значеннях коефіцієнту тепlopровідності для наповнювачів та полімеру є невисокою:

$$\lambda_{ab(\Gamma p)} / \lambda_{ED20} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ і } \lambda_{c(\Gamma p)} / \lambda_{ED20} \approx 20.$$

Як видно із рис. 4.2а, для КМ Гр.-ЕД20 із вмістом 0,026 та 0,056 об.ч. графіту тепlopровідність слабо залежить від температури - трохи збільшується при нагріванні від 150 до 450 К. При збільшенні вмісту дисперсного графіту до 0,115-0,24 об.ч. температурна залежність тепlopровідності стає більш вираженою і в КМ із 0,24 об.ч. графіту спостерігається максимум на залежності $\lambda(T)$ при температурі 235 К, а потім тепlopровідність монотонно зменшується при підвищенні температури. Аналогічна картина спостерігається для КМ із ТРГ та ТРГ2 (дані наведено на рис. 4.2б-4.3а), але при значно менших концентраціях наповнювача: при збільшенні вмісту ТРГ від 0,0023 до 0,043 об.ч. збільшення тепlopровідності КМ ТРГ-ЕД20 складає від 68 до 900%

(див. табл. 4.2). При невеликому вмісті наповнювачів (до 0,007 об.ч.) температурні залежності тепlopровідності є слабо зростаючими.

Таблиця 4.2

Характеристики КМ нановуглець-ЕД20

Вміст наповнювача		d_{KM} , г/см ³	P	$\lambda_{KM(c)}(293K)$, Вт/(м·К)	$(\lambda_{KM} - \lambda_p) / \lambda_p \cdot 100$, %
1	2	3	4	5	6
Графіт -ЕД20					
5	0,026	1,1	0,14	0,60	140
10	0,056	1,18	0,09	0,71	184
20	0,115	1,22	0,11	1,42	468
40	0,24	1,34	0,12	2,11	744
ТРГ-ЕД20					
0	0,00	1,20	-	0,25	-
0,5	0,0023	1,07	0,15	0,42	68
1	0,0038	0,85	0,32	0,61	144
1,5	0,006	0,92	0,27	0,80	220
2	0,007	1,00	0,34	0,86	244
5	0,010	0,49	0,62	1,60	540
10	0,043	0,7	0,25	2,50	900
ТРГ2-ЕД20					
0,5	0,002	1,02	0,18	0,39	56
2	0,008	0,94	0,26	0,56	124
3,5	0,016	1,02	0,2	1,02	308
5	0,020	0,86	0,32	1,66	564
10	0,037	0,82	0,37	1,99	696
ТРГ2_п-ЕД20					
1	0,006	1,21	0,04	0,44	76
2	0,008	0,8	0,37	1,15	360
5	0,018	0,79	0,38	1,62	548
10	0,032	0,67	0,49	1,80	620

1	2	3	4	5	6
ГНП-ЕД20					
0,5	0,002	1,10	0,13	0,29	16
1	0,005	1,20	0,10	0,34	36
1,5	0,008	1,10	0,09	0,39	56
2	0,010	1,13	0,102	0,37	48
3,5	0,018	1,16	0,09	0,62	148
5	0,023	1,03	0,19	0,80	220
6,5	0,031	1,13	0,16	0,89	256
8,5	0,033	0,87	0,31	1,41	464
10	0,047	1,05	0,20	1,43	472
ВНТ-ЕД20					
1	0,005	1,04	0,17	0,38	52
2	0,01	1,01	0,2	0,45	80
5	0,025	1,05	0,18	0,79	216
10	0,04	0,84	0,35	1,13	352

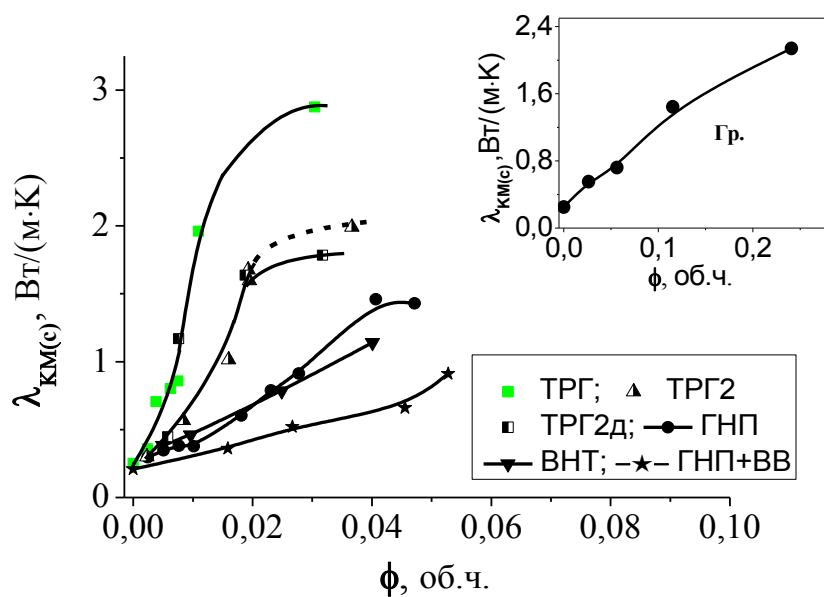


Рис. 4.1. Концентраційні залежності тепlopровідності КМ з різними типами вуглецевих наповнювачів

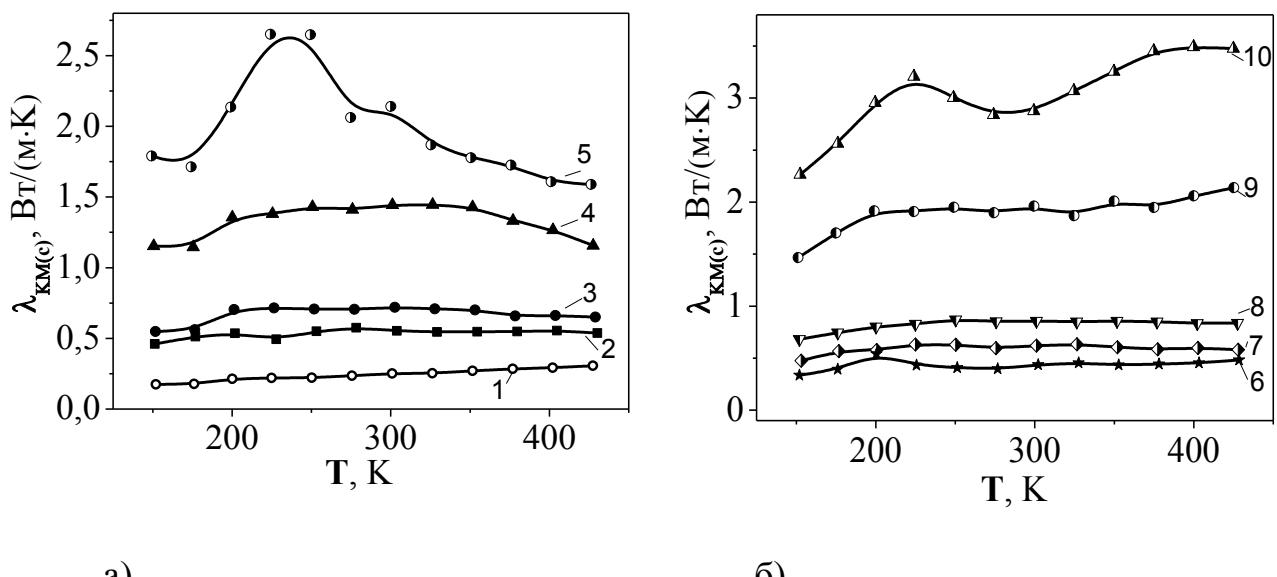


Рис. 4.2. Температурні залежності тепlopровідності для композитів дисперсний графіт-ЕД20 (а) та ТРГ-ЕД20 (б) з різним вмістом графіту ϕ , об.ч.: 1 – ЕД20; 2 – 0,026; 3 – 0,056; 4 – 0,115; 5 – 0,24; 6 – 0,0023; 7 – 0,0038; 8 – 0,007; 9 – 0,01; 10 – 0,043

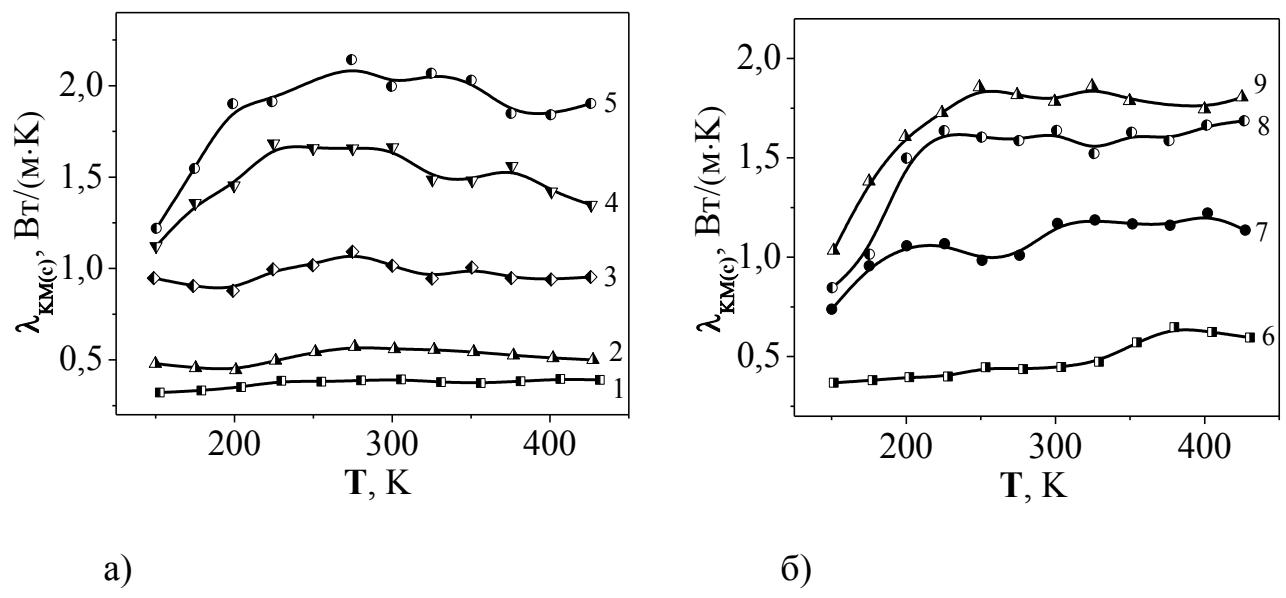


Рис. 4.3. Температурні залежності тепlopровідності для композитів ТРГ2-ЕД20 (а) та ТРГ2д-ЕД20 (б) з різним вмістом графіту ϕ , об.ч.: 1 – 0,002; 2 – 0,008; 3 – 0,016; 4 – 0,02; 5 – 0,037; 6 – 0,006; 7 – 0,008; 8 – 0,018; 9 – 0,032

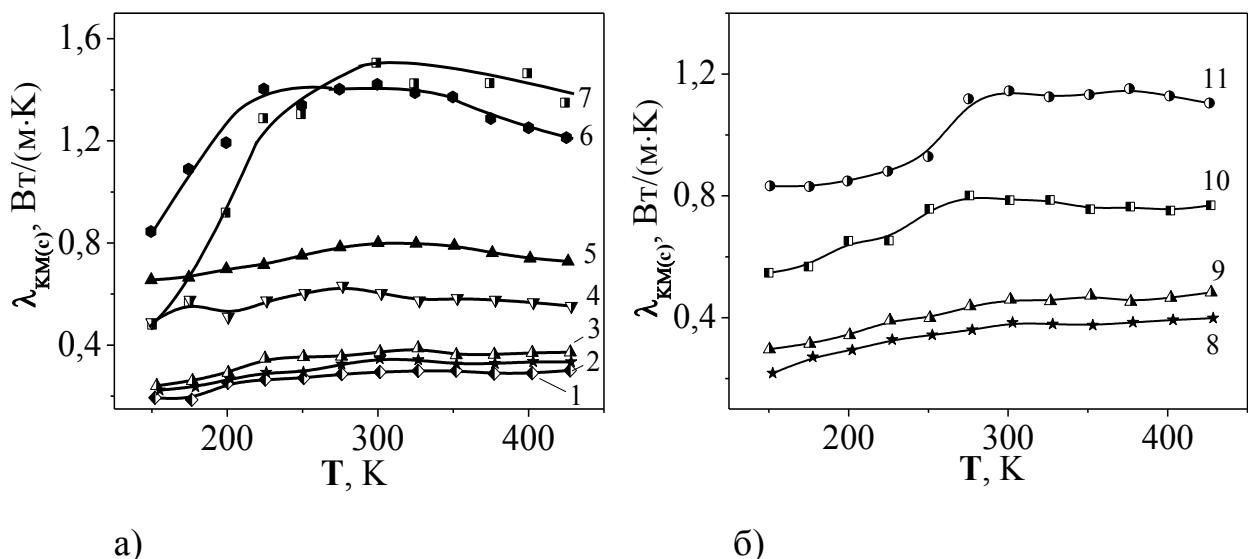


Рис. 4.4. Температурні залежності теплопровідності для КМ ГНП-ЕД20 (а) та ВНТ-ЕД20 (б) з різним вмістом наповнювачів ϕ , об.ч.: 1 - 0,002; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,018; 5 – 0,023; 6 – 0,033; 7 - 0,047; 8 – 0,005; 9 – 0,01; 10 – 0,025; 11 – 0,04

Як видно із рис. 4.3-4.4, ультразвукове диспергування ТРГ та ТРГ2 (ТРГ2 протягом 3 год. до ТРГ2д та ТРГ (20 год.) до графітових нанопластинок ГНП) призводить до зменшення величини теплопровідності КМ. Так, при зміні концентрації ГНП від 0,002 до 0,047 об.ч. збільшення теплопровідності КМ ГНП-ЕД20 зростає від 16 до 472% (див. табл. 4.2). Для КМ з вмістом 0,03-0,047 об.ч. ГНП спостерігається різке збільшення теплопровідності зі збільшенням температури до 300 К, а при менших концентраціях залежності $\lambda(T)$ поводять себе так само, як і для епоксидної смоли, повільно збільшуються при збільшенні температури.

Результати досліджень КМ ВНТ-ЕД20 (наведені на рис. 4.4б) показали, що теплопровідність для даних КМ майже монотонно збільшується із зростанням температури. Додавання лише 0,005-0,01 об.ч. ВНТ в епоксидну смолу приводить до зростання теплопровідності на 50-85% в порівнянні з чистою смолою ЕД20.

4.2.2. Теплові властивості пресованих зразків ТРГ та ТРГ(ТРГ-Ме)-полімер.

Як вже зазначалося вище при розгляді електроопору, пресовані зразки ТРГ, ТРГ(ТРГ-Ni)-ЕД20 та ТРГ-КО є подібними, а відрізняються лише тим, що в КМ ТРГ-полімер пори між частинками ТРГ і всередині частинок ТРГ частково заповнені полімером, а не повітрям, як у випадку чистого ТРГ. Відмінність між цими КМ полягає в тому, що контакт між частинками ТРГ в КМ ТРГ-полімер може здійснюватись через полімерні прошарки, що, відповідно збільшує вплив електричного (теплового) контактного опору на величину ефективного електричного (теплового) опору всього КМ в цілому.

В таблиці 4.3 та на рис. 4.5-4.7 наведено результати досліджень теплових характеристик пресованих ТРГ різної густини.

Таблиця 4.3

Теплові характеристики пресованих зразків ТРГ різної густини

d_{KM} , г/см ³	P	$\lambda_c(293K)$, Вт/(м·К)	λ_{solid} , Вт/(м·К)	$\frac{\lambda_c(150K)}{\lambda_c(675K)}$	C_p , кДж/(кг·К)	$\alpha_c \cdot 10^6$, м ² /с
0,33	0,85	12,1	116,9	2,62	-	56,5
0,50	0,78	10,1	63,8	1,40	0,47	31,7
1,08	0,52	7,1	18,6	1,37	0,62	10,2
1,39	0,37	4,2	8,0	1,14	-	4,6
1,75	0,22	7,6	10,8	1,61	0,66	6,7
1,95	0,13	8,3	10,1	1,47	-	6,5

Як видно із рис. 4.5, залежність $\lambda_c(d)$ має мінімум при $d_{KM} \approx 1,4$ г/см³ і такий характер залежності $\lambda_c(d)$ (так само, як і у випадку електропровідності (див. розд. 2, п. 2.2) визначається впливом декількох конкуруючих процесів при збільшенні густини пресованих ТРГ: 1) зростання теплопровідності зразка при збільшенні об'ємного вмісту графіту; 2) орієнтування графітових частинок перпендикулярно до вісі пресування, що призводить до зменшення

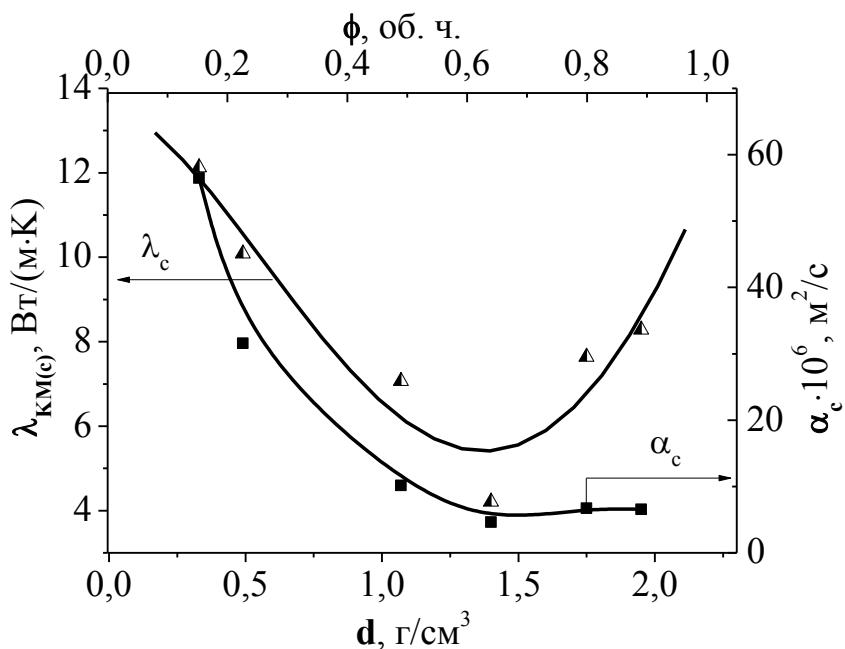


Рис. 4.5. Залежність коефіцієнтів тепlopровідності та температуропровідності від густини ТРГ

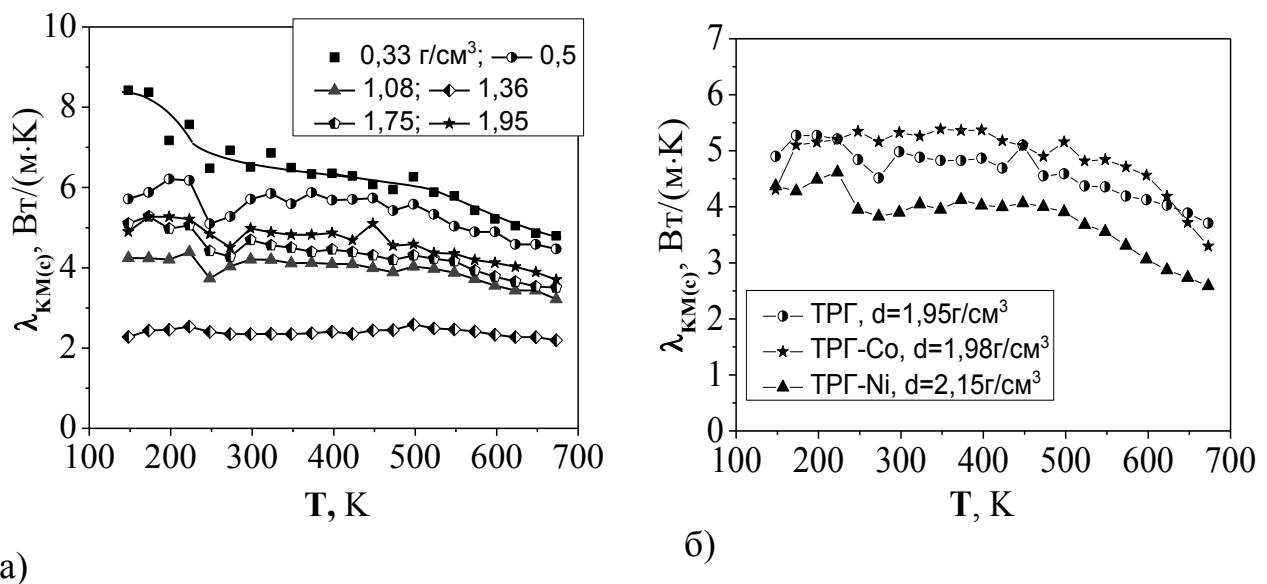


Рис. 4.6. Температурні залежності тепlopровідності вздовж вісі C для компактованих зразків ТРГ різної густини (а) та ТРГ-метал високої густини (б)

тепlopровідності вздовж вісі пресування і 3) зменшення контактного теплового опору між частинками графіту P_k^* за рахунок ущільнення, результатом якого є збільшення тепlopровідності зразка ТРГ.

Як видно з таблиці 4.3, коефіцієнт температуропровідності вздовж вісі C α_c зменшується при збільшенні густини зразків, на відміну від коефіцієнта

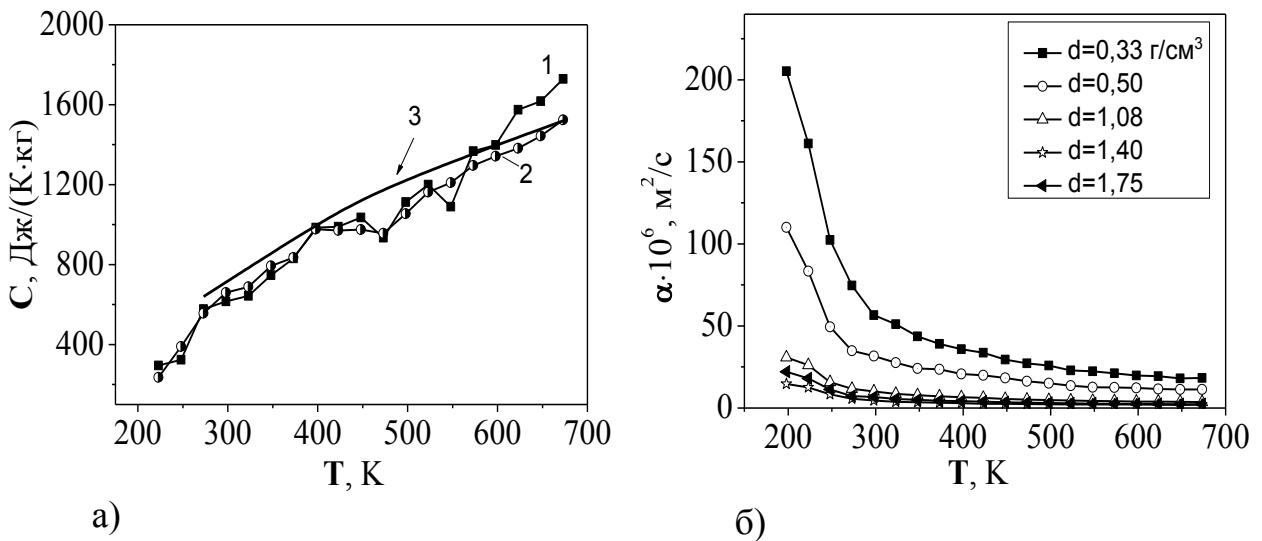


Рис. 4.7. Температурні залежності теплоємності (а) та температуропровідності для компактованих зразків ТРГ різної густини: 1 - $d_{KM} = 1,08 \text{ г}/\text{см}^3$, 2 - $d_{KM} = 1,75 \text{ г}/\text{см}^3$, 3 – монокристалічний графіт [331]

температуропровідності вздовж графітових площин α_c^{ab} , який, як було показано в [191, 332], зростає при збільшенні густини і складає $3,27 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ для щільних зразків ТРГ, що майже в 100 разів вище, ніж α_c^c . Така анізотропія коефіцієнта температуропровідності повністю корелює з анізотропією теплопровідності компактованих зразків ТРГ [191, 203, 332, 333].

В таблицях 4.4-4.5 та на рис. 4.8-4.9 представлено результати досліджень теплових характеристик пресованих зразків КМ, отриманих із порошків ТРГ(ТРГ-Ni), просочених розчинами епоксидної смоли або кремній-органічного зв'язуючого. Як було показано в розд. 2, типовим для пресованих зразків ТРГ(ТРГ-Ni)-полімер є наявність, як і у випадку зразків пресованого чистого ТРГ, анізотропії їх електропровідності, яка обумовлена орієнтуванням анізометричних з анізотропією власної електропровідності частинок наповнювача в композиті, що відбувається за рахунок дії одновісного навантаження при пресуванні зразків.

Таблиця 4.4

Теплові характеристики пресованих зразків ТРГ(ТРГ-Ni)-ЕД20

вміст наповн., ваг.%	d_{KM} , г/см ³	P	ϕ^*	$\lambda_c(293K)$, Вт/(м·К)	C_p , кДж/(кг·К)	α_c , м ² /с
ТРГ-ЕД20						
5	0,49	0,6	0,01	1,65	-	-
10	0,7	0,44	0,031	2,23	0,945	$3,49 \cdot 10^{-6}$
40	0,79	0,46	0,14	3,04	1,006	$3,87 \cdot 10^{-6}$
50	0,94	0,39	0,21	4,19	0,938	$4,92 \cdot 10^{-6}$
75	0,88	0,52	0,29	3,06	0,841	$3,6 \cdot 10^{-6}$
100	1,95	0,13	0,87	5,3	-	-
ТРГ-Ni-ЕД20						
10	1,01	0,21	0,038	2,21	-	-
30	1,12	0,22	0,13	2,43	-	-
50	1,2	0,27	0,23	2,60	-	-
75	1,33	0,34	0,38	3,08	-	-
100	2,15	0,18	0,82	3,91	-	-

Таблиця 4.5

Теплові характеристики пресованих зразків ТРГ-КО

C , ваг.% ТРГ	ϕ^* , об. ч.	d , г/см ³	P	$\lambda_c(350K)$, Вт/(м·К)
4,67	0,022	1,05	0,20	1,2
7,7	0,038	1,1	0,17	2,0
25	0,13	1,14	0,21	5,7
51	0,28	1,22	0,26	8,5
62,5	0,24	0,84	0,52	9,5

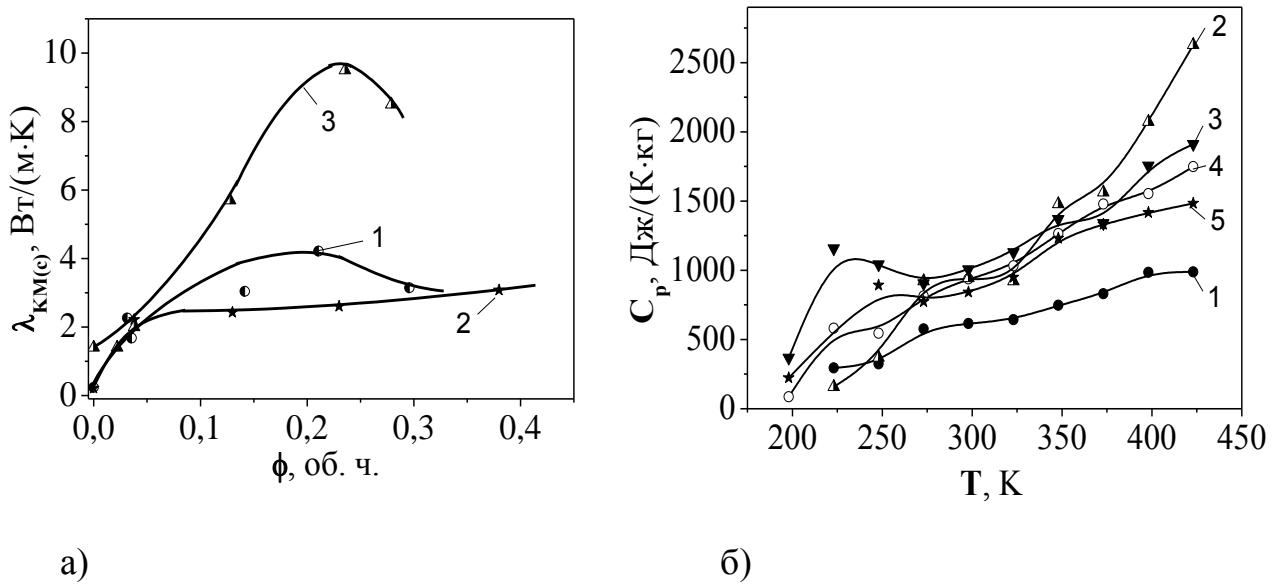


Рис. 4.8. Залежності теплопровідності (а) від вмісту ТРГ в КМ ТРГ-полімер ($T=293$ K): 1 – ТРГ-ЕД20, 2 – ТРГ-Ni-ЕД20, 3 – ТРГ-КО та температурні залежності теплоємності компактованих зразків ТРГ-ЕД20 із різним вмістом ТРГ ϕ , об.ч.: 1 - ТРГ; 2 – 0,03; 3 – 0,14; 4 – 0,21; 5 – 0,29

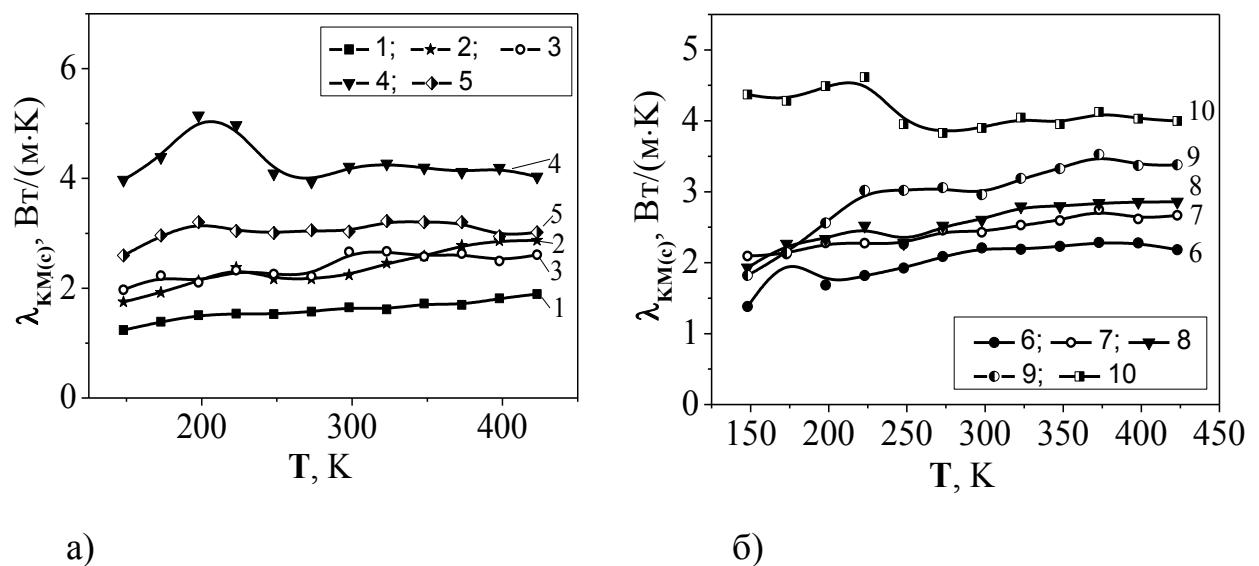


Рис. 4.9. Температурна залежність теплопровідності компактованих зразків КМ ТРГ-ЕД20 (а) та ТРГ-Ni-ЕД20 (б) із різним вмістом наповнювачів ϕ , об.ч.: 1- 0,01; 2 – 0,03; 3 – 0,14; 4 – 0,21; 5 – 0,29; 6 – 0,01; 7 – 0,13; 8 – 0,23; 9 – 0,38; 10 – чистий ТРГ-Ni

Очевидно, що в цих зразках спостерігається і анізотропія теплопровідності, оскільки анізометричні частинки графіту (це стосується і вуглецевих нанотрубок) характеризуються високою анізотропією власної теплопровідності [191, 203, 334].

Як видно із рис. 4.8а, заповнення пор в ТРГ полімером не сильно змінює теплопровідність ТРГ, що узгоджується із результатами роботи [335]. Характерним як для КМ ТРГ-ЕД20, так і для ТРГ-Ni-ЕД20 є різке (майже в 10 разів) зростання теплопровідності навіть при невисокому вмісті наповнювача в КМ, всього 5-10 ваг.%. З іншої сторони, нанесення металу на ТРГ призводить навіть до деякого зменшення теплопровідності за абсолютною величиною, що може бути пояснено тим, що неперервний кластер при додаванні 20 ваг.% металу не утворюється, а також можливо утворення оксидної плівки NiO на частинках Ni, що може збільшувати величину контактного теплового опору на межі поділу різних фаз: графіт-Ni, Ni-полімер.

Температурні залежності теплопровідності цих композитів (рис.4.9) є зростаючими в інтервалі температур 150-423 К. Як видно з рисунка 4.8б, додавання епоксидної смоли призводить до зростання величини теплоємності в порівнянні з чистим ТРГ і при підвищенні температури від 200 до 423 К теплоємність зростає в приблизно в 4 рази. Із використанням даних по теплопровідності і теплоємності КМ визначено коефіцієнт температуропровідності епоксидних КМ ТРГ-ЕД20, дані наведено в таблиці 4.2. Спостережуване зменшення температуропровідності КМ ТРГ-ЕД20 в порівнянні з чистим компактованим ТРГ пов'язано як із меншою теплопровідністю КМ ТРГ-ЕД20, так і з більшими значеннями теплоємності цих матеріалів. Як видно із рис. 4.8а, концентраційні залежності теплопровідності для пресованих КМ із ТРГ на основі ЕД20 та КО є немонотонними, з максимумом при вмісті ТРГ 0,21-0,23 об.ч. (що відповідає приблизно вмісту 50 ваг.%. ТРГ).

4.3. Моделювання теплопровідності композитних матеріалів

4.3.1. Теплопровідність композитів вуглець-епоксидна смола та роль контактного теплового опору.

При розгляді теплопровідності композитів можна використовувати той самий підхід, що і при аналізі електропровідності з тією лише різницею, що перенесення заряду здійснюється за рахунок електронів і дірок вуглецевого компонента в КМ, а перенесення тепла - за рахунок фононів як полімерної матриці, так і вуглецевого компонента [314, 315, 334, 336] (електронною складовою теплопровідності вуглецю можна знехтувати, вона мала в порівнянні з фононною [334, 336]), у зв'язку з чим в теплопровідності не спостерігається різкого перколяційного переходу, як це спостерігалось для електропровідності. Теплопровідність композитів вуглець-полімер може бути описана в рамках моделі суміші, в якій враховуємо анізотропію фононної теплопровідності частинок вуглецевого наповнювача, контактний тепловий опір між ними та їх просторову орієнтацію в композиті (що суттєво для частинок з високим коефіцієнтом форми частинок AR (100-1000)). При такому розгляді, базуючись на співвідношеннях (2.19)-(2.23), де замість електричного опору індивідуальних частинок вуглецевого наповнювача і контактного електроопору розглядаємо тепловий опір частинок наповнювача P_f і тепловий контактний опір між ними P_k у теплопровідних ланцюжках, для теплопровідності КМ отримано наступні вирази:

в площині зразків ab

$$\lambda_{KM(ab)}(\phi, \theta) = \frac{\phi \cdot \sin^2 \theta}{\gamma^2} \cdot \frac{L^2}{V_f} \cdot \frac{1}{P_f + P_{k(ab)}^*} + (1 - \phi) \cdot \lambda_p \quad (4.9)$$

вздовж вісі пресування C

$$\lambda_{KM(C)}(\phi, \theta) = \frac{\phi \cdot \cos^2 \theta}{\gamma^2} \cdot \frac{L^2}{V_f} \cdot \frac{1}{P_f + P_{k(c)}^*} + (1 - \phi) \cdot \lambda_p \quad (4.10)$$

де перший доданок - це теплопровідність вуглецевої фази і є функцією теплового опору індивідуальних частинок наповнювача об'ємом V_f (у випадку дископодібних частинок діаметром D і товщиною h $L^2/V_f = 4/\pi h$ і $P_{disk} \approx 1/(\lambda_{ab} \cdot h)$, для циліндричних частинок наповнювача діаметром d і довжиною l $L^2/V_f = 4l/\pi d^2$ і $P_{cyl} \approx 4l/(\lambda_{ab} \cdot \pi d^2)$, де λ_{ab} - теплопровідність вздовж графітових шарів вуглецевого наповнювача), та їх вмісту ϕ , контактного теплового опору P_k^* як між частинками наповнювача, так і на границі поділу двох фаз – полімер-вуглець і залежить від характеру просторового розподілу анізометричних частинок наповнювача та анізотропії їх теплових властивостей.

Тепловий контактний опір можна представити як

$$P_{k(ab,c)}^* = x \cdot P_{k1(ab,c)}^* + (1-x) \cdot P_{k2(ab,c)}^*,$$

де x - частка прямих контактів між частинками наповнювача - $P_{k1}^* \sim 1/(a \cdot \lambda_f)$, a - радіус контактної плями (по аналогії із електричним контактним опором; $(1-x)$ - частка контактів між частинками наповнювача через полімерний прошарок δ - $P_{k2}^* \sim \delta/\lambda_p$.

Другий доданок в (4.9), (4.10) визначається вмістом і теплопровідністю полімерної матриці λ_p .

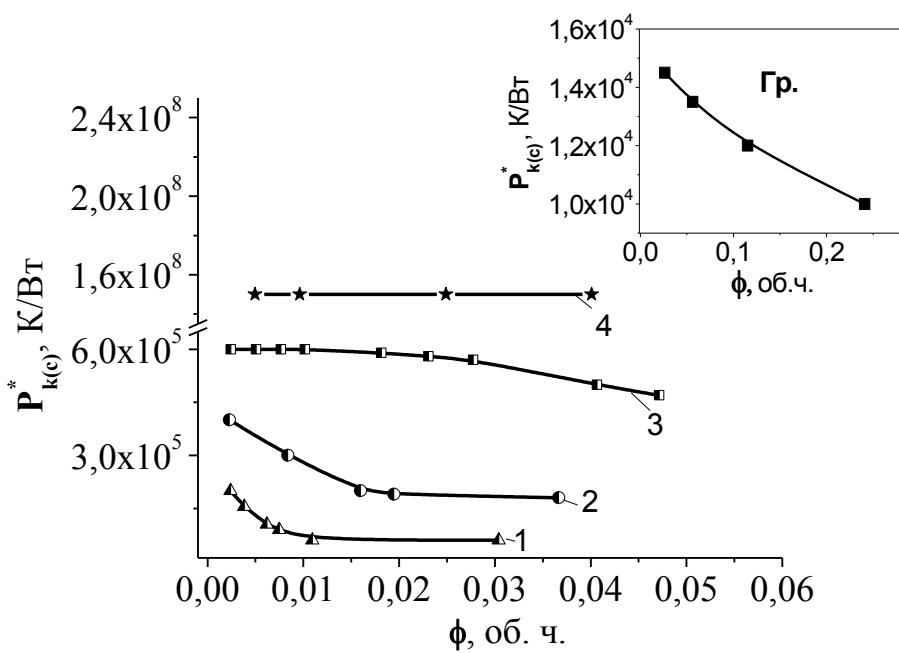
Оскільки теплопровідність вуглецевої фази значно вища, ніж полімеру, то основний внесок у величину теплопровідності КМ вносить саме тепловий транспорт по теплопровідним шляхам, утвореним із частинок наповнювача.

Із аналізу цих виразів випливає, що при збільшенні об'ємного вмісту ϕ вуглецевого наповнювача теплопровідність композиту монотонно зростає як $\lambda_{KM(ab)}(\theta, \phi) \sim \phi \cdot \sin^2 \theta$, оскільки $\sin^2 \theta \rightarrow 1$ при $\theta \rightarrow 90^\circ$. Теплопровідність вздовж вісі пресування змінюється за законом $\lambda_{KM(c)}(\theta, \phi) \sim \phi \cdot \cos^2 \theta$. Графічно це буде виглядати так само, як це показано на рис.2.19 для електропровідності компактованих зразків ТРГ із визначенням для них законом зміни кута орієнтування $\theta(\phi)$ графітових пластинок. В ізотропному зразку $\theta = 45^\circ$, (а ця

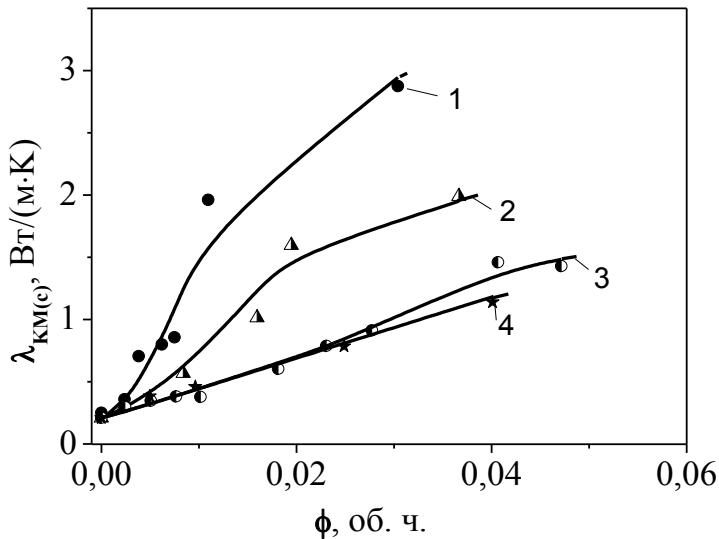
умова реалізується для випадку КМ із вмістом вуглецевих наповнювачів до 10 ваг.%) $\cos^2 \theta \approx 0,5$ і вирази для $\lambda_{(ab)}(\theta, \phi)$ і $\lambda_{(c)}(\theta, \phi)$ повністю співпадають.

Із експериментальних значень теплопровідності $\lambda_{KM(C)}$ було розраховано величини теплового контактного опору $P_{k(c)}^*$ в залежності від вмісту наповнювачів різних типів в системах епоксидна смола-вуглецевий наповнювач. Результати розрахунку наведено на рис. 4.10. Як видно із рисунка, тепловий контактний опір між частинками наповнювача є мінімальним для КМ із ТРГ (блізько $1 \cdot 10^5$ К/Вт), зростає при диспергуванні ТРГ на більш дрібні частинки до $6 \cdot 10^5$ К/Вт для ГНП, і є максимальним для КМ із вуглецевими нанотрубками ($\sim 1,5 \cdot 10^8$ К/Вт), а також зменшується із підвищеннем концентрації наповнювача, що є додатковим внеском у збільшення теплопровідності композитів.

На рис. 4.10б показано узгодження експериментальних і розрахункових значень теплопровідності для таких величин теплового контактного електроопору $P_{k(c)}^*$ (див. рис. 4.10а) і встановлено, що при зростанні вмісту анізометричних частинок наповнювача в полімерній матриці відбувається процес їх часткового орієнтування відносно вертикальної вісі зразка: так, середній кут θ збільшується від 45° до 55° при збільшенні вмісту ТРГ та ГНП до $\sim 0,04$ об.ч. Найменше значення $P_{k(c)}^*$ для КМ із ТРГ свідчить про переважно прямі контакти між частинками ТРГ і меншу кількість контактних опорів на одиницю довжини теплопровідного ланцюжку із ТРГ, оскільки частинки ТРГ - це ланцюжки із m з'єднаних між собою пластинок графіту. В композитах ГНП-ЕД20 ефективність процесу утворення теплопровідної сітки із частинок ГНП є значно меншою, ніж в КМ із ТРГ, і, крім того, контакт між частинками ГНП здійснюється через полімерний прошарок δ , що призводить до зростання $P_{k(c)}^*$ в цих КМ. Відносно велике значення теплового контактного опору між нанотрубками в КМ із ВНТ пов'язане із малою площею контакту між ВНТ через їх малі розміри і циліндричну форму. Спостережуване невисоке



a)



б)

Рис. 4.10. Значення теплового контактного опору $P_{k(c)}^*$ в залежності від вмісту наповнювачів різної морфології (1 – ТРГ, 2 – ТРГ2, 3 – ГНП, 4 – ВНТ, 5 – дисперсний графіт) в системах епоксидна смола-углецевий наповнювач, визначені із експериментальних даних з $\lambda_{KM(c)}$ (а) та тепlopровідність КМ (б): маркери – експеримент, суцільні криві – розрахунок за (4.10)

значення $P_{k(c)}^*$ для КМ із дисперсним графітом ($1,2 \cdot 10^4$ К/Вт) пояснюється відносно великою площею контакту між мікронними частинками графіту в порівнянні із контактуючими нанопластинками графіту. На рис. 4.11 представлено оціночні значення теплового опору одиничного контакту між частинками наповнювача і співвідношення між тепловими опорами

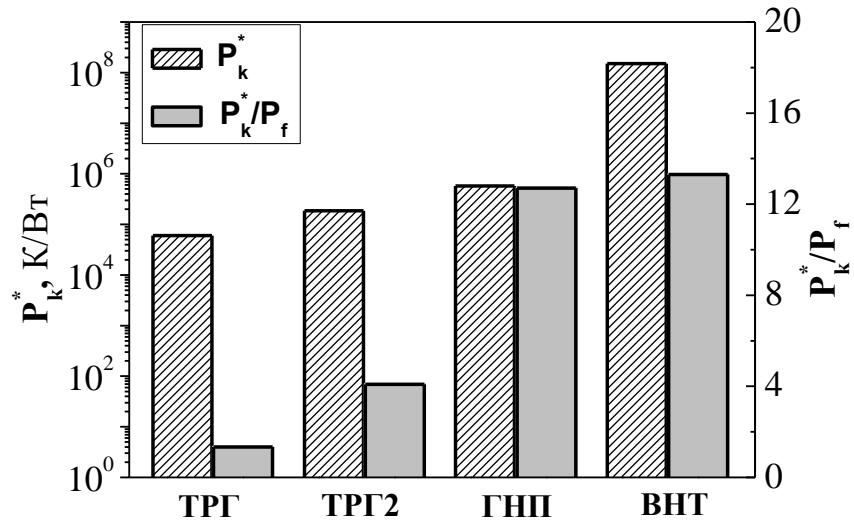


Рис. 4.11. Тепловий опір одиничного контакту між частинками наповнювача $P_{k(c)}^*$ і співвідношення між тепловим опором індивідуальної частинки графіту і теплового опору одиничного контакту P_k^*/P_f в КМ із однаковим об'ємним вмістом 0,025 об.ч. різних типів вуглецевих наповнювачів

індивідуальної частинки графіту і одиничного контакту між частинками в КМ із однаковим об'ємним вмістом різних типів вуглецевих наповнювачів. Із рисунка видно, що при диспергуванні ТРГ на більш дрібні частинки поступово зростає величина теплового опору одиничного контакту і вплив контактних явищ на величину ефективної теплопровідності композитів.

4.3.2. Аналіз теплопровідності пресованих зразків ТРГ та ТРГ-полімер.

Як вже відзначалося вище, для пресованих зразків ТРГ, ТРГ-полімер значно зростає вплив орієнтування анізометричних з високою власною

анізотропією теплопровідності графітових частинок [191, 203, 334] на величину ефективної теплопровідності композитного матеріалу.

Складний характер залежностей теплопровідності пресованих зразків ТРГ, ТРГ-полімер в рамках запропонованої моделі теплопровідності визначається зміною трьох основних параметрів:

1) збільшення вмісту графітової фази, яке приводить до збільшення теплопровідності КМ, $\lambda_{KM(c)}(\phi) \uparrow$.

2) орієнтація анізометричних пластинок графіту перпендикулярно вісі пресування при збільшенні вмісту ТРГ в КМ, що призводить до зменшення теплопровідності вздовж вісі C пресованого КМ. Для опису цієї залежності використовується кут орієнтації пластинок графіту $\theta(\phi)$,

$\lambda_{KM(c)}(\phi) \uparrow + \lambda_{KM(c)}(\theta) \downarrow$.

3) контактний тепловий опір між частинками ТРГ, який, в свою чергу, залежить від того, чи це є безпосередній контакт між частинками ТРГ, або через полімерний прошарок. Очевидним є той факт, що при збільшенні вмісту ТРГ в КМ, тепловий контактний опір зменшується і ефективна теплопровідність зростає, $\lambda_{KM(c)}(\phi) \uparrow + \lambda_{KM(c)}(\theta) \downarrow + \lambda_{KM(c)}(P_{k(c)}^*) \uparrow$.

Отже, сумарна залежність теплопровідності від вмісту наповнювача може бути складною і немонотонною.

З використанням експериментальних залежностей теплопровідності пресованих зразків ТРГ та ТРГ-полімер та залежності кута орієнтації пластинок графіту $\theta(\phi)$, визначеного раніше при розгляді електропровідності цих композитів (див. рис. 2.22), було визначено величину теплового контактного опору між частинками графіту, результати наведено на рис. 4.12, а на рис. 4.13 представлено концентраційні залежності теплопровідності $\lambda_{KM(c)}(\theta, \phi)$ пресованих КМ ТРГ та ТРГ-полімер(ЕД20, КО) – експериментальні і розраховані за (4.10) із використанням визначених $P_{k(c)}^*$ та $\theta(\phi)$.

Як видно із рисунків, теплопровідність $\lambda_{KM(c)}(\theta, \phi)$ компактованих зразків ТРГ,

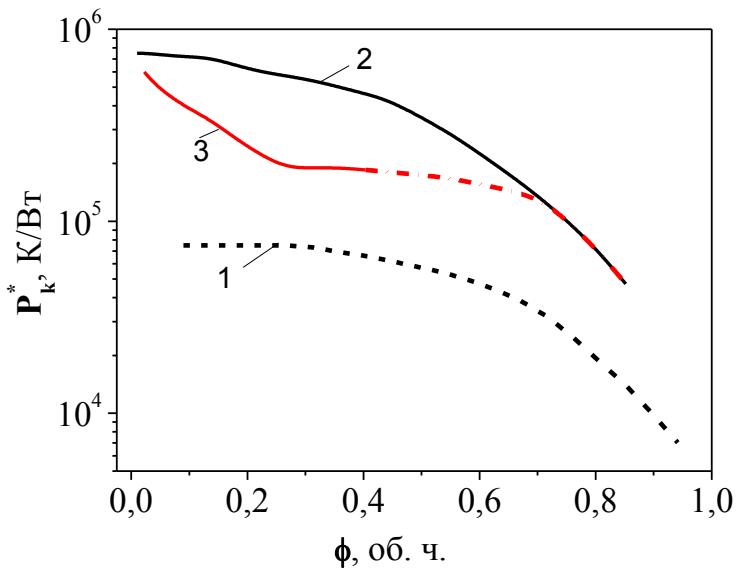


Рис. 4.12. Залежність теплового опору одиничного контакту між частинками графіту $P_{k(c)}^*$ від об'ємного вмісту ТРГ, визначена із експериментальних даних з $\lambda_{KM(c)}(\theta, \phi)$: 1 – компактований ТРГ; 2 – ТРГ-ЕД20; 3 – ТРГ-КО

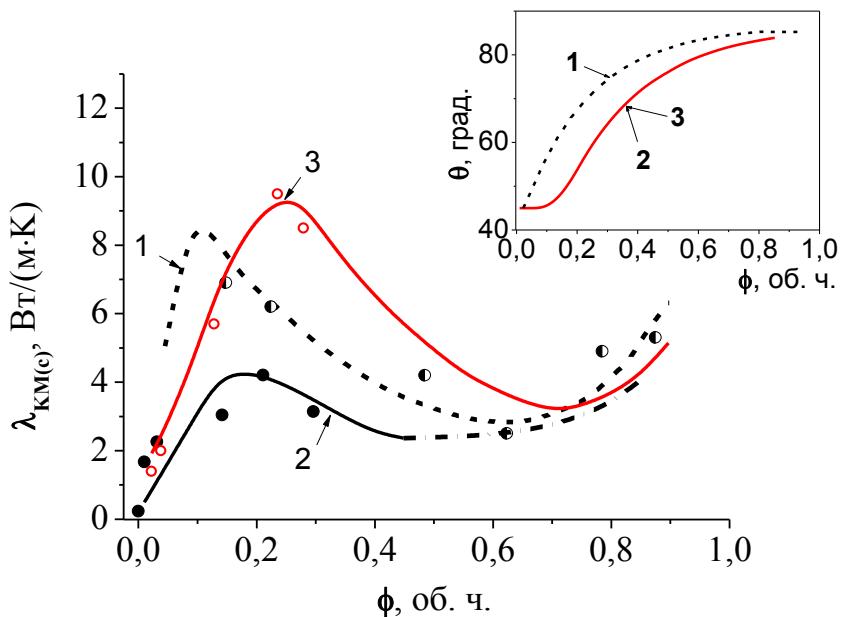


Рис. 4.13. Теплопровідність $\lambda_{KM(c)}(\theta, \phi)$ пресованих КМ ТРГ-полімер: 1 – компактований ТРГ; 2 – ТРГ-ЕД20; 3 – ТРГ-КО; маркери – експеримент, суцільні та пунктирні криві – розрахунок за (4.11) із використанням визначених $P_{k(c)}^*$ та $\theta(\phi)$

ТРГ-полімер при збільшенні густини зразків спочатку зростає за рахунок збільшення кількості частинок графіту в одиниці об'єму, а потім, починаючи із деяких значень об'ємного вмісту ТРГ, спостерігається її зменшення. Такі зміни теплопровідності, як вже зазначалося вище, пояснюються вирівнюванням графітових пластинок перпендикулярно вісі пресування і зростанням кількості частинок графіту на одиницю довжини по висоті зразка (вісь C), що значно збільшує довжину теплопровідного шляху (зигзагоподібного) і кількість контактних теплових опорів на одиницю довжини по висоті зразка. Очевидно, що при більших величинах теплового опору однічного контакту $P_{k(c)}^*$ ефективна теплопровідність зразків ТРГ, ТРГ- полімер буде меншою. При збільшенні об'ємного вмісту ТРГ в КМ зменшується величина однічного теплового опору між частинками графіту за рахунок більш щільного контакту між частинками графіту і збільшення площі контакту.

Наявність нанорозмірних металічних частинок на поверхні ТРГ суттєво не впливає на величину теплопровідності пресованих зразків ТРГ-Ni та (ТРГ-Ni)-ЕД20 (див. рис. 4.6, 4.9) і призводить навіть до зменшення теплопровідності цих КМ в порівнянні із пресованими зразками ТРГ та ТРГ-ЕД20, що пояснюється декількома причинами: 1) графіт характеризується відносно високою теплопровідністю в порівнянні із металічними частинками ($\lambda_{Ni}=90 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ і $\lambda_{Co}=69 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) і зменшення його об'ємного вмісту за рахунок металічного компонента зменшує загальну ефективну теплопровідність зразка [337].

Використовуючи співвідношення (4.9)-(4.10) для теплопровідності композитів, можна оцінити рівень анізотропії теплопровідності компактованих зразків ТРГ та ТРГ-полімер в залежності від об'ємного вмісту ТРГ, яка по аналогії із електропровідністю визначається як:

$$\frac{\lambda_{KM(ab)}(\theta, \phi)}{\lambda_{KM(c)}(\theta, \phi)} \approx \frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta} \cdot \frac{(1 + P_{k(c)}^*/P_f)}{(1 + P_{k(ab)}^*/P_f)} . \quad (4.11)$$

Теплопровідністю полімерної матриці у випадку ТРГ-полімер нехтуємо.

На рис. 4.14 представлено дані з анізотропії теплопровідності $\lambda_{KM(ab)}/\lambda_{KM(c)}$, розраховані в припущення, що величина теплового опору одиничного контакту між частинками графіту в напрямку вісі пресування приблизно така сама, як і в площині зразків.

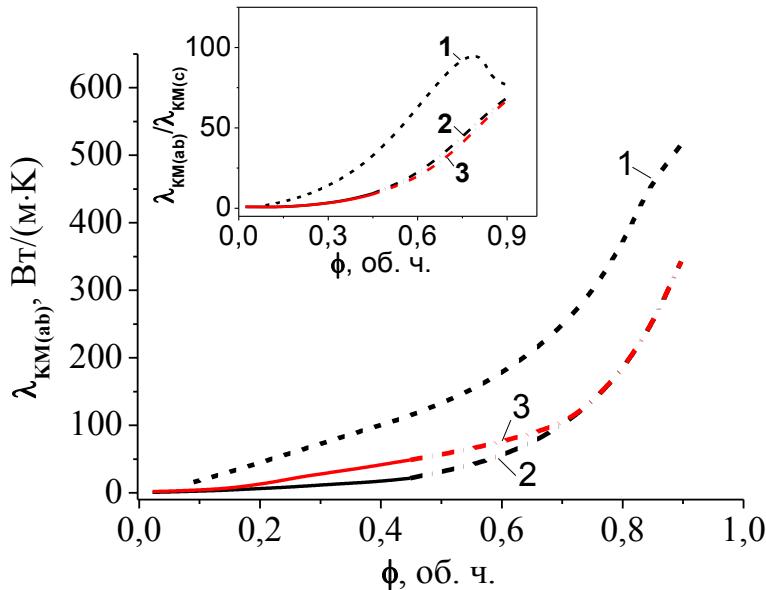


Рис. 4.14. Теплопровідність $\lambda_{KM(ab)}(\theta, \phi)$ та анізотропія теплопровідності пресованих КМ ТРГ-полімер, розрахунок за (4.9), (4.11) із використанням визначених $P_{k(C)}^*$ та $\theta(\phi)$: 1 – компактований ТРГ; 2 – ТРГ-ЕД20; 3 – ТРГ-КО

Із проведеного порівняльного аналізу результатів досліджень пресованих зразків ТРГ та ТРГ-полімер можна зробити наступні висновки:

- 1) в пресованих зразках ТРГ-полімер (ЕД20, КО) орієнтування графітових пластинок перпендикулярно вісі пресування є менш інтенсивним, ніж у випадку пресованих зразків із чистого ТРГ завдяки частковому консервуванню комірчастої структури частинок ТРГ, просочених полімером, внаслідок чого отримувані пресовані КМ ТРГ-полімер характеризуються високою поруватістю, яка складає 0,3-0,5.
- 2) в композитах ТРГ-полімер величина теплового опору одиничного контакту між частинками графіту є вищою, ніж в компактованих зразках ТРГ, оскільки контакт здійснюється через полімерний прошарок з низькою теплопровідністю і зменшується при збільшенні вмісту ТРГ за рахунок

зменшення товщини полімерного прошарку між частинками графіту і формування прямих контактів.

Температурна залежність теплопровідності композитних матеріалів, як і у випадку електропровідності, визначається змінами із температурою теплопровідності матриці, індивідуальних частинок наповнювача і контактного теплового опору між частинками наповнювача.

Відомо, що для графіту (а також і для вуглецевих нанотрубок), теплопровідність має фононний характер і може бути описана в рамках теорії Дебая наступним співвідношенням [334, 338, 339]:

$$\lambda_{Gr} = A^* \cdot C_p \cdot u \cdot \left(\frac{1}{\Lambda_a} + \frac{1}{\Lambda_{ph}} \right)^{-1}, \quad (4.12)$$

де A^* - геометричний коефіцієнт, C_p - теплоємність решітки, Λ_a і Λ_{ph} - середні довжини пробігу фононів при розсіюванні на границях кристалітів і фононах, відповідно, u - швидкість поширення пружних хвиль.

При зростанні температури збільшується кількість фононів, що призводить до зростання фононної теплоємності і теплопровідності, з іншого боку – суттєво зростає фонон-фононне розсіювання (тобто зменшується довжина вільного пробігу фононів) [340-342], що зменшує фононну теплопровідність графіту і температуропровідність (див. формулу (4.12)) і теплопровідність графіту має максимум при певній температурі.

Теплопровідність полімерної матриці відносно низька і слабко зростає при підвищенні температури.

Контактний тепловий опір при наявності міжфазних границь полімер-наповнювач $P_{k2(c)}^* \sim \delta / \lambda_p$ може змінюватись із температурою за рахунок зміни δ (термічне розширення як матриці, так і наповнювача) і теплопровідності самого полімеру λ_p . При великих значеннях контактного теплового опору між частинками наповнювача ($P_k^* \gg P_f$) матимемо слабко зростаочу температурну залежність теплопровідності (оскільки λ_p зростає в 1,7 рази для ЕД20, а δ

зростає лише в 1,06 рази в інтервалі температур 150-423К). При більш високому вмісті вуглецевого наповнювача величина P_k^*/P_f зменшується (збільшується кількість прямих контактів між частинками наповнювача і $P_{k(c)}^* \sim 1/(a \cdot \lambda_f)$, а температурна залежність теплопровідності буде наблизатись до температурної залежності пресованого ТРГ (з урахуванням також і просторового розподілу ТРГ або ГНП в композиті – кут орієнтації $\theta(\phi)$ площин графіту відносно вісі пресування C).

В припущення, що $P_{k1}^*(293K) \approx P_{k2}^*(293K)$, розраховано температурні залежності теплового контактного опору для різних значень x , і результати наведено на рис.4.15. Як видно із рисунка, коли всі контакти між частинками вуглецевого наповнювача прямі ($x=1$), температурна залежність контактного теплового опору задається температурною залежністю теплопровідності вуглецю, а у випадку контактів між частинками наповнювача тільки через полімерний прошарок ($x=0$) температурна залежність $P_{k(c)}^*$ визначається температурними змінами теплопровідності як полімеру λ_p , так і вуглецевого наповнювача і, в підсумку, $P_{k(c)}^*$ зменшується із зростанням температури.

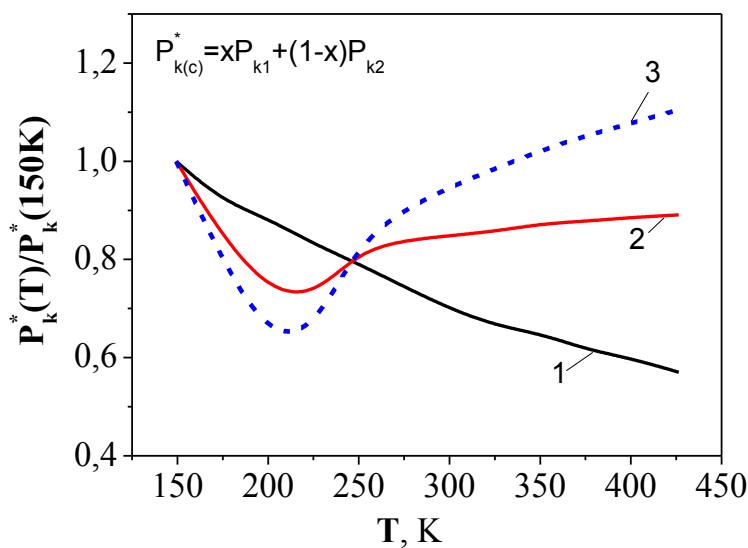


Рис. 4.15. Розрахункові температурні залежності відносного теплового контактного опору для різних значень x : 1 – 0; 2 – 0,6; 3 – 1

На рис. 4.16 представлена температурні залежності теплопровідності $\lambda_{KM(c)}$ пресованих зразків ТРГ-ЕД20 і теплового контактного опору між частинками наповнювача, при яких спостерігається найкраще узгодження експериментальних залежностей $\lambda_{KM(c)}(T)$ і розрахованих в рамках моделі суміші (4.10).

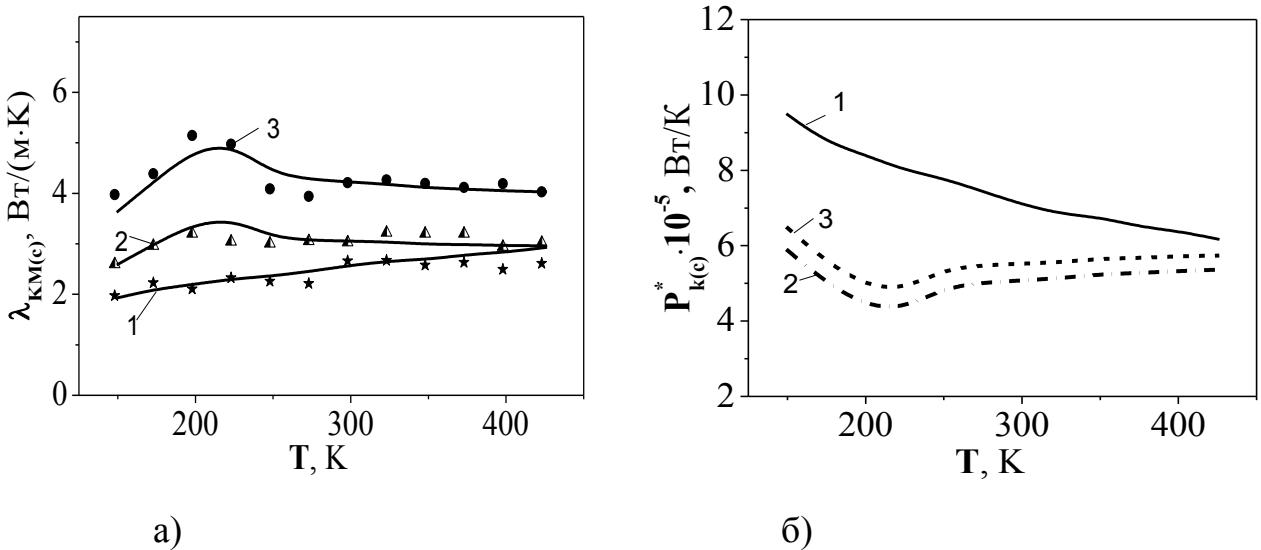


Рис. 4.16. Температурні залежності теплопровідності (а) та теплового контактного опору $P_{k(c)}^*$ (б) для КМ із різним вмістом ТРГ ϕ , об.ч. : 1 – 0,14, $x=0,1$; 2 – 0,21, $x=0,7$; 3 – 0,29, $x=0,7$: маркери – експеримент, суцільні та пунктирні криві – розрахунок

Для пресованих зразків ТРГ-ЕД20, (ТРГ-Ni)-ЕД20 та ТРГ-КО при збільшенні концентрації ТРГ в композиті зменшується товщина полімерного шару на частинках ТРГ, і відповідно, зменшується за величиною контактний тепловий опір $P_{k(c)}^*$, а також зростає доля прямих контактів ($x \rightarrow 1$), що призводить до прояву температурної залежності теплопровідності самих частинок графіту (ТРГ). Так, для зразка із 0,21 об.ч. ТРГ (50 ваг.%), в якому ще відносно висока раз'орієнтація графітових площин і великий прояв теплопровідності λ_{ab} графіту ($x=0,7$), спостерігається складна температурна залежність теплопровідності з максимумом при температурі 225 К, який є результатом конкуренції між зростанням теплоємності графіту (кількості

фононів) та збільшенням фонон-фононного розсіювання при підвищенні температури.

Висновки по розділу 4

1. Експериментально встановлено, що величина теплопровідності композитів вуглець-полімер збільшується пропорційно вмісту вуглецевого наповнювача, а характер концентраційних залежностей теплопровідності визначається структурно-морфологічними особливостями наповнювачів.
2. Запропоновано модель для опису теплопровідності композитів вуглець-полімер, що базується на моделі сумішей, в рамках якої для вуглецевої фази враховується анізотропія теплопровідності частинок вуглецевого наповнювача, контактний тепловий опір між ними та їх просторова орієнтація в композиті.
3. Встановлено, що в КМ із вмістом наповнювача до 10ваг%, розподіл частинок наповнювача в полімерній матриці можна вважати практично ізотропним і контакти між частинками наповнювача здійснюються переважно через полімерні прошарки між частинками. При збільшенні вмісту наповнювача (в пресованих зразках ТРГ та ТРГ-полімер) в КМ відбувається орієнтування частинок графіту відносно вісі пресування і зростає доля прямих контактів між частинками графіту, що призводить до немонотонної концентраційної залежності теплопровідності вздовж вісі пресування і прояву температурної залежності фононної теплопровідності самих частинок графіту.
4. Показано, що зменшення теплопровідності та температуропровідності композитів при зростанні температури є результатом збільшення фонон-фононного розсіювання.

Оригінальні результати, наведені в Розділі 4, опубліковані автором у роботах [246, 248, 249, 252, 254-257, 265, 343-347].

РОЗДІЛ 5

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАЄМОДІЇ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З КОМПОЗИТАМИ НАНОВУГЛЕЦЬ-ПОЛІМЕР

5.1. Вступ. Екранування електромагнітного випромінювання

Характерною рисою розвитку сучасного суспільства є постійне збільшення застосування випромінюючих широкий спектр електромагнітних коливань об'єктів, зокрема, передаючих станцій стільникового радіозв'язку, станцій радіонавігації, радіолокаційних станцій, які в сучасних умовах часто розташовуються безпосередньо в містах чи біля населених пунктів тощо, що породжує проблеми електромагнітної безпеки як людини, так і проблеми електромагнітної сумісності самих радіоелектронних засобів. Основні труднощі, що виникають при розробці систем електромагнітного захисту, пов'язані з широким діапазоном частот сучасних технічних засобів, що є джерелами електромагнітного випромінювання, який лежить в інтервалі від одиниць Гц до сотень ГГц. Сучасні види захисних матеріалів навіть при їхній комбінації можуть забезпечувати достатній рівень екранування ЕМВ лише в обмеженому діапазоні частот. Створення ефективних систем, що забезпечують екранування як низькочастотних, так і високочастотних електромагнітних полів, являє собою вкрай складну задачу. Тому актуальним завданням є пошук матеріалів, що поглинають ЕМВ у широкому діапазоні частот. При цьому необхідно, щоб такі захисні матеріали мали невелику товщину та вагу, зберігали свої параметри у часі, були технологічними, тощо.

Одними з найбільш перспективних матеріалів для екранування від ЕМВ є полімерні композитні матеріали із електропровідними наповнювачами. Як вже зазначалося вище, нанорозмірні вуглецеві наповнювачі легко формують неперервні кластери в полімерній матриці при відносно низькому об'ємному вмісті в порівнянні із традиційними вуглецевими наповнювачами, що зумовлює високу ефективність екранування ЕМВ за рахунок високого рівня

електричних втрат та втрат за рахунок відбиття. Наноструктурні електропровідні компоненти, введені в діелектричну матрицю [30-34, 348, 349], дозволяють створювати специфічну просторову організацію носіїв заряду, що забезпечує виникнення дискретного спектру енергетичних станів системи і утворення в ній нанорозмірних неоднорідностей електромагнітного поля. Нанорозмірні неоднорідності створюють умови для дифракції та розсіювання на квазічастинках аналогічно тому, як це відбувається з електромагнітними хвилями в неоднорідних хвилеводах. При цьому наноструктури, в силу можливості їх модифікації і тривимірної організації, мають більш широкі можливості для зміни рівня взаємодії з електромагнітним випромінюванням. Загасання ЕМВ найчастіше забезпечується за рахунок процесів відбиття та поглинання. Здатність середовища поглинати ЕМВ визначається його електричними і магнітними властивостями, до яких відноситься питома електропровідність, діелектрична та магнітна проникність. Ці характеристики, які в загальному випадку є нелінійними, тензорними та комплексними величинами, використовуються для опису процесу поширення ЕМВ. Поглинання електромагнітної енергії відбувається за рахунок діелектричних, магнітних втрат і втрат на провідність, які намагаються максимізувати для досягнення найбільшої ефективності екранування. Відбиття ЕМВ відбувається на будь-яких неоднорідностях матеріалу і можуть бути описаними як якісно, так і кількісно відмінністю хвильових опорів на межах цих неоднорідностей та геометрією цих меж.

Можливість модифікування поверхні нановуглецю феромагнітними нанометалами відкриває шлях до отримання композитів з новими властивостями [349, 350]. Особливе місце займають полімери з магнітними наночастинками. Останні роки в цій області інтенсивно йдуть розробки методів отримання та стабілізації магнітних нанорозмірних частинок [351-352]. На базі таких матеріалів виявлено низку унікальних властивостей, таких як гіантський магнітоопір, висока коерцитивна сила та ін. Це дозволяє сподіватися на доцільність застосування таких матеріалів у системах запису й зберігання

інформації з великою щільністю запису, як компактних постійних магнітів у магнітних системах, матеріалів для систем надглибокого охолодження, а також як матеріалів для захисних екранів від електромагнітного випромінювання.

При взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною резонансні ефекти приводять до поглинання або розсіювання ЕМВ. Вивчення процесів взаємодії з системами малих частинок (наночастинок) дає можливість дослідження структури таких систем за допомогою оптичної спектроскопії поглинання та розсіювання [353-354].

Термін екранування зазвичай відноситься до металевого корпусу, який повністю охоплює електронний продукт або частину цього продукту. Таким чином, він обмежує кількість ЕМ випромінення від зовнішнього середовища, яке може проникати всередину і, навпаки, він захищає навколошне середовище від ЕМВ, що виробляється самою цією схемою. Тобто, є дві функції екрану: по-перше, захист навколошнього середовища від викидів ЕМВ за рахунок електронного пристрою, і по-друге, захист цього електронного пристрою від впливу ЕМВ від інших електронних пристройів. Таким чином, концептуально електромагнітний екран – це бар'єр для передачі електромагнітних полів. Ступінь екранування може бути вказаний в термінах зниження магнітного (і електричного) поля або інтенсивності плоскої електромагнітної хвилі, яке викликане екрануючим матеріалом.

Коефіцієнти поглинання A , відбиття R і проходження T ЕМВ зв'язані між собою рівнянням енергетичного балансу [355]:

$$A + T + R = 1; \quad R = \left| E_I' / E_I \right|^2; \quad T = \left| E_T / E_I \right|^2; \quad R = |r|^2; \quad T = |t|^2, \quad (5.1)$$

де E_I , E_I' , E_T - значення електричного поля падаючої, відбитої та хвилі, що пройшла крізь екран, відповідно. Ефективність екрану SE_T і, відповідно, результатуюче ослаблення (загасання) ЕМВ є функцією частоти ЕМВ f , відстані екрану a від джерела ЕМВ, товщини екрану l та параметрів матеріалу, з якого виготовлений екран. SE_T , як правило, виражається в децибелах (dB)

наступним чином [355]:

$$SE_T(\text{dB}) = 20 \log |E_T / E_I| \text{ або } SE_T(\text{dB}) = 20 \log |H_T / H_I| , \quad (5.2)$$

де H_I , H_T - значення магнітного поля падаючої хвилі та хвилі, що пройшла крізь екран, відповідно.

Існують три механізми, що визначають ефективність екраниування ЕМВ. Частина падаючого випромінення відбивається від лицьової поверхні екрану, частина поглинається матеріалом екрану, а частина відбивається від задньої поверхні екрану, яка може або підсилювати ефективність екраниування, або навпаки, послаблювати в залежності від співвідношення фаз падаючих і відбитих електромагнітних хвиль, як показано на рисунку 5.1. Таким чином, сумарна ефективність екраниування матеріалу (SE_T) дорівнює сумі коефіцієнту поглинання (SE_A), коефіцієнту відбиття (SE_R) і поправочного коефіцієнту, що враховує багаторазові відбиття (SE_I) в тонких високопровідних екранах або в екранах із невеликим коефіцієнтом поглинання ЕМВ, коли $SE_A \leq 10-15$ дБ [356-359]:

$$SE_T = SE_A + SE_R + SE_I . \quad (5.3)$$

Всі складові в рівнянні виражаються в децибелах. На практиці, при розрахунках SE_T коефіцієнтом SE_I , можна захтувати, якщо $SE_A \geq 10$ дБ.

Розрахунок ефективності екраниування ЕМВ (SE_T) плоским екраном в наближенні дальнього поля (випадок плоских хвиль, коли $a \gg \lambda/2\pi$, де a - відстань від джерела ЕМВ до екрану, λ - довжина хвилі ЕМВ у вільному просторі) проводиться в рамках класичної електродинаміки. Для цього необхідно знайти розв'язок рівнянь Максвелла, що описують зменшення амплітуди електромагнітних хвиль, які розповсюджуються при наявності екрану [360]. Для спрощення цих розрахунків, електромагнітне поле представляється двома векторами – електричного \vec{E} та магнітного поля \vec{H} .

Компоненти цих двох векторів, які тангенціальні до поверхні екрану, є неперервними при проходжені через першу (зовнішню) і другу (внутрішню)

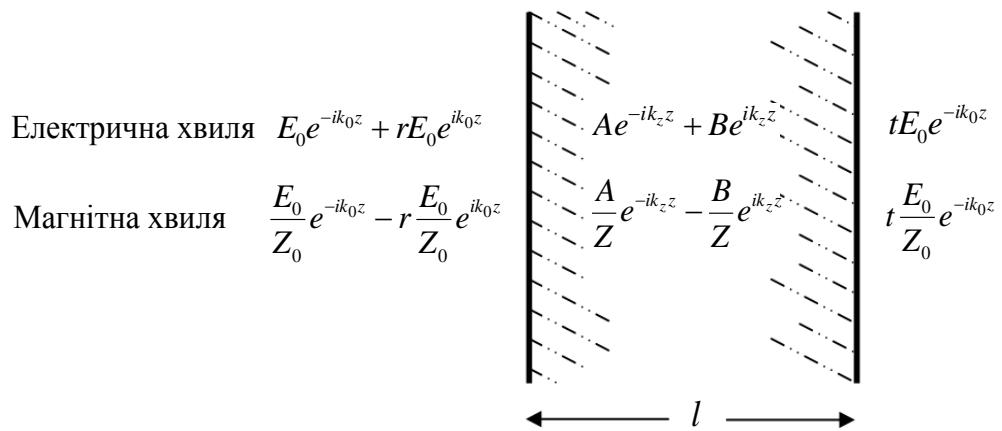


Рис. 5.1. Схематичне зображення розповсюдження ЕМВ через екран товщиною l [360]

поверхні екрану. Напруженість магнітного поля пов'язана із магнітною індукцією через емпіричний зв'язок співвідношенням $B = \mu \vec{H}$. Зв'язок між \vec{E} і \vec{B} може бути отриманий із рівнянь Максвела за законом Фарадея для індукції, який пов'язує просторові зміни E із змінами у часі B :

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} . \quad (5.4)$$

Для отримання виразу для ефективності екранування SE_T плоским екраном, розглядається лінійно-поляризована плоска хвиля, для якої зміни із часом і в просторі векторів електричного \vec{E} та магнітного \vec{B} полів записуються звичайним чином:

$$\vec{E} = \vec{E}_I e^{i(\omega t \pm k_z)} \quad \text{та} \quad \vec{B} = \vec{B}_I e^{i(\omega t \pm k_z)} , \quad (5.5)$$

де E_I і B_I - постійні вектори амплітуди хвилі, ω - кутова частота хвилі, $\vec{k} = 2\pi/\lambda \cdot \hat{k}$ - хвильовий вектор, λ - довжина хвилі. Диференціальне рівняння (5.4) стає незалежним від часу рівнянням:

$$\pm i \vec{k} \times \vec{E} = -i \cdot \omega \mu \cdot \vec{H} . \quad (5.6)$$

Векторне рівняння (5.6) можна спростити, використавши закон дисперсії $\omega = c \cdot k$ і взаємозв'язок між швидкістю поширення c і константами

діелектричної ϵ та магнітної μ проникності середовища, в якому поширюється хвиля:

$$\vec{k} \times \vec{E} = \pm \frac{\omega\mu}{k} \cdot \vec{H} = \pm \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \cdot \mu \vec{H} = \pm \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \cdot \vec{H} = \pm Z \cdot \vec{H}. \quad (5.7)$$

Величина $Z = \sqrt{\mu/\epsilon}$ - хвильовий опір середовища, в якому поширюється хвиля. В подальшому розгляді змінна k_z використовується для позначення величини хвильового вектора в провідному середовищі, а k_0 визначає величини хвильового вектора у вільному просторі. Врахувавши втрати (або провідність σ), отримаємо вираз для k_z :

$$k_z = \omega \left[\mu \left(\epsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \right) \right]^{1/2} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \left[1 - i \frac{\sigma}{\omega \epsilon} \right]^{1/2}, \quad (5.8)$$

де ϵ_r та μ_r - відносна діелектрична та магнітна проникність середовища. Таким чином, комплексна хвильова функція – хвильовий опір Z – в провідному середовищі може бути записана як

$$Z = \frac{\omega\mu}{k_z} = \frac{\mu}{\left[\mu \left(\epsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \right) \right]^{1/2}} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \cdot \left[1 - i \frac{\sigma}{\omega \epsilon} \right]^{1/2}. \quad (5.9)$$

Тепер для розрахунку ефективності екраниування ЕМВ (в наближенні дальньої зони) тонким шаром провідного матеріалу, припустимо, що плоска хвиля лінійно поляризована в напрямку y і падає в напрямку z на провідний екран. Товщина екрану l , його орієнтація така, що він лежить в X-Y площині. Якщо z збільшується зліва направо, то падаюча хвиля зліва з напруженістю електричного поля $\vec{E}_0 e^{-ik_0 z}$, а відбита від поверхні екрану - хвиля $r\vec{E}_0 e^{ik_0 z}$, де амплітуда відбитої хвилі rE_0 є комплексною величиною. З правого боку екрану розповсюджується хвиля, що пройшла крізь екран в напрямку z і може бути представлена як $tE_0 e^{-ik_0 z}$. Сумарна ефективність екраниування екрану (в дБ) розраховується із використанням виразу (5.1).

Розрахунок амплітуди tE_0 є елементарною крайовою задачею.

Представивши напруженість електричного поля електромагнітної хвилі в товщі екрану у вигляді $Ae^{-ik_z z} + Be^{ik_z z}$, вирази для амплітуд стоячих електричних та магнітних хвиль для трьох областей (зліва від екрану, в товщі екрану і справа від екрану), мають вигляд, представлений на рис. 5.1, де напруженість магнітного поля хвилі виражається через напруженість хвилі електричного поля E_1 і хвильовий імпеданс Z .

Неперервність тангенціальних компонент E та H на лівій границі екрану ($z=0$) дозволяє отримати рівняння:

$$\begin{aligned} E_0(e^{-ik_0 z} + re^{ik_0 z}) &= Ae^{-ik_z z} + Be^{ik_z z} \quad \text{та} \\ \frac{E_0}{Z_0}(e^{-ik_0 z} - re^{ik_0 z}) &= \frac{1}{Z_0}(Ae^{-ik_z z} - Be^{ik_z z}), \end{aligned} \quad (5.10)$$

де $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \epsilon_0} = 377$ Ом - це хвильовий опір вільного простору.

Застосування граничних умов для правої границі екрану ($z=l$) дає ще два додаткових рівняння:

$$Ae^{-ik_z z} + Be^{ik_z z} = tE_0 e^{-ik_0 z} \quad \text{та} \quad \frac{1}{Z}(Ae^{-ik_z z} - Be^{ik_z z}) = t \frac{E_0}{Z_0} e^{-ik_0 z}. \quad (5.11)$$

Вирази (5.10) та (5.11) утворюють систему рівнянь для визначення невідомих коефіцієнтів. Після розв'язку цієї системи та підстановки значення k_z , отримуємо вирази для коефіцієнтів відбиття r і ослаблення t ЕМВ в екрані товщиною l [361]:

$$r = \frac{(r_{12} - r_{12} \cdot e^{-2\gamma l})}{(1 - r_{12} \cdot e^{-2\gamma l})} \quad \text{та} \quad t = \frac{(1 - r_{12}^2) \cdot e^{-\gamma l}}{(1 - r_{12}^2 \cdot e^{-2\gamma l})}, \quad (5.12)$$

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; $k_z = k_0 \cdot \sqrt{\epsilon_r^* \mu_r^*}$; $\gamma = \alpha + i\beta$ - постійна розповсюдження ЕМВ хвилі; β – фазова

постійна, α - коефіцієнт поглинання ЕМВ; $\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r$ - відносна комплексна діелектрична проникність, а $\mu_r^* = \mu'_r - i\mu''_r$ - відносна комплексна магнітна проникність середовища.

Для зручності аналізу результатів часто користуються введеним штучно параметром тангенс кута діелектричних втрат, який визначається виразом $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$. Тоді для α та β можна записати [362]:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sqrt{\varepsilon'} \cdot \sqrt{0.5 \cdot (\sqrt{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)} - 1)}, \quad \beta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sqrt{\varepsilon'} \cdot \sqrt{0.5 \cdot (\sqrt{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)} + 1)}. \quad (5.13)$$

Як видно із наведених співвідношень, коефіцієнти відбиття r та проходження t ЕМВ є комплексними величинами і залежать від різниці фаз між хвилями ЕМВ, відбитими від різних границь екрану і коефіцієнту поглинання ЕМВ в екрані товщиною l .

Ефективність екранування ЕМВ SE_T (в дБ) [362, 363]:

$$SE_T = 20 \lg |t| = -20 \lg \left| \frac{1}{4 \cdot n} \cdot \left[(1+n)^2 \cdot e^{\gamma \cdot l} - (1-n)^2 \cdot e^{-\gamma \cdot l} \right] \right| = \\ -20 \lg |e^{\gamma \cdot l}| - 20 \lg \left| \frac{(1+n)^2}{4|n|} - 20 \lg \left| 1 - \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2} \cdot e^{-2\gamma \cdot l} \right| \right| = SE_A + SE_R + SE_I \quad (5.14)$$

де SE_A - екранування за рахунок поглинання ЕМВ, а SE_R , SE_I - ослаблення ЕМВ за рахунок відбиття ЕМВ. Ослаблення ЕМВ за рахунок поглинання SE_A лінійно зростає із частотою ЕМВ f , ослаблення за рахунок відбиття SE_R зменшується із частотою f , а величина SE_I є осцилюючою функцією від f і нею можна знехтувати, коли $SE_A \geq 10-15$ дБ. Отже, як це видно також із співвідношень (5.12), (5.14), коефіцієнти відбиття та проходження ЕМВ можуть бути осцилюючими функціями в області високих частот при певному співвідношенні між постійною розповсюдження ЕМВ k_z та товщиною екрану l . Більш наглядно це видно, якщо r , t та SE_T записати у наступному вигляді [364, 365]:

$$r = \frac{-i \cdot (n^2 - 1) \cdot \sin(-ik_z l)}{2n \cdot \cos(-ik_z l) + i(1 + n^2) \cdot \sin(-ik_z l)}, \quad (5.15)$$

$$t = \frac{|2n|}{|2n \cdot \cos(-ik_z l) + i(1 + n^2) \cdot \sin(-ik_z l)|}, \quad (5.16)$$

$$SE_T = 20 \lg \frac{|2n|}{|2n \cdot \cos(-ik_z l) + i(1 + n^2) \cdot \sin(-ik_z l)|}. \quad (5.17)$$

Характеристичний період осциляцій цих величин $T_\omega^* = \pi c_0 / (\sqrt{\epsilon_r'} \cdot l)$ [362].

Якщо в матеріалі достатні втрати ЕМВ ($\operatorname{tg}\delta$ та α ненульові), то ці осциляції зменшуються за амплітудою і зникають при високих $\operatorname{tg}\delta$ та α . Так само для товстих екранів ($l \gg \delta_s$, де $\delta_s = 1/\sqrt{\pi f \mu \sigma}$ глибина скін-шару) і при ненульових $\operatorname{tg}\delta$ та α амплітуда цих осциляцій значно зменшується.

У випадку матеріалів з високою електропровідністю, коли виконується умова $\sigma / (\omega \epsilon_0 \epsilon_r') \gg 1$ $\epsilon_r' \ll \epsilon_r''$, або $\operatorname{tg}\delta = \epsilon'' / \epsilon' \gg 1$, величини α і β є великими і приблизно однаковими $\alpha \approx \beta = \sqrt{\mu_r \mu_0 \sigma \omega / 2}$, а ефективність екраниування може бути записана наступним чином [366]:

$$SE_T = SE_R + SE_A = 39.5 + 10 \log \left(\frac{\sigma}{2\pi f \mu} \right) + 8.7 \cdot l \sqrt{\pi f \mu \sigma}. \quad (5.18)$$

Перший та другий доданки в правій частині цього виразу пов'язані із процесами відбиття ЕМВ, третій – результат поглинання ЕМВ в товщі екрану.

Як видно із співвідношення (5.18), ефективності екраниування SE_R та SE_A зростають при збільшенні електропровідності σ матеріалу екрану. З іншої сторони, SE_R зменшується при зростанні частоти f , а SE_A зростає, наочно це ілюструється рисунком 5.2. Верхня суцільна крива SE_T є сумою двох пунктирних кривих, які фактично представляють перший + другий і третій доданки в рівнянні (5.18). Частота ω_c відповідає умові $l = \delta_s$.

Наведений вище розгляд для ефективності екраниування ЕМВ широко застосовується для екранів із матеріалів, що являють собою однорідне

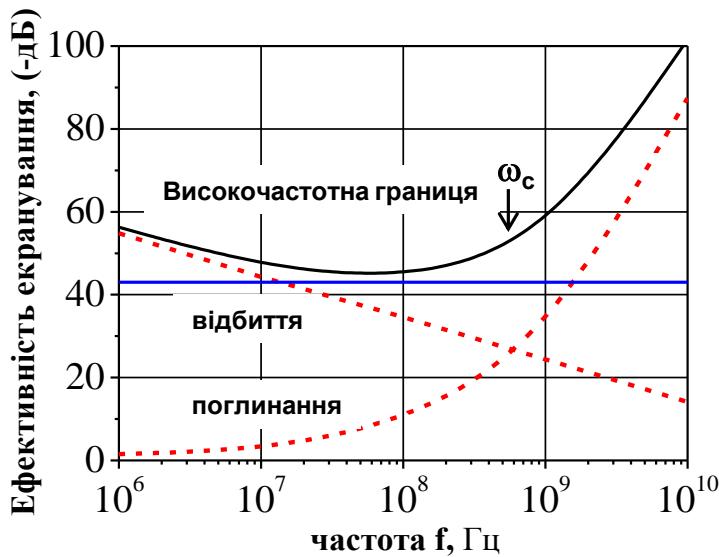


Рис. 5.2. Розрахункові частотні залежності ефективності екраниування EMB: товщина екрану $l=3\text{мм}$, і провідність $\sigma=3 \text{ См/см}$ [360]

середовище із відносно високою електропровідністю σ (для частот 1-100 ГГц, $\sigma \geq 2 \cdot 10^2 \text{ См/м}$). На практиці широко використовуються екрани, які екранують EMB не тільки за рахунок відбиття EMB (як це відбувається при використанні металевих екранів), а й за рахунок процесів поглинання EMB. Створюючи композити на основі полімерних матриць, наповнених електропровідними або магнітними частинками, можна досягти невеликих значень вхідного імпедансу, що зменшує відбиття EMB і при цьому значно підвищити коефіцієнт поглинання EMB за рахунок діелектричних або магнітних втрат всередині матеріалу.

Для забезпечення високих характеристик поглинання EMB в полімерних КМ необхідно, щоб $\operatorname{tg}\delta \approx 1$, що досягається при значеннях ефективної електропровідності від кількох См/м до 10 См/м у відповідному частотному діапазоні [367]. Отже, основні характеристики, що визначають екрануючі властивості полімерних КМ, наповнених електропровідними немагнітними частинками, є електрична провідність σ і комплексна діелектрична проникність ε_r^* . Вимірювання або моделювання цих характеристик для КМ дає можливість розробляти екрани із керованими характеристиками поглинання та відбиття електромагнітного випромінювання. Для опису діелектричної

проникності КМ, як і для опису їх електропровідності в околі порогу перколоції, використовується цілий ряд моделей, починаючи від класичної теорії перколоції, де не враховуються структурно-морфологічні особливості наповнювача, і закінчуючи різними моделями, в яких враховуються не тільки геометричні розміри частинок (так званий форм-фактор або коефіцієнт деполяризації), а й можлива анізотропія властивостей самого наповнювача. В роботі [368] представлено перелік основних моделей, які можуть бути застосовані для опису діелектричної проникності ϵ_{eff} наповнених композитів.

Найчастіше використовуються моделі суміші – модель Бруггемана (5.19) і модель Максвелла-Гарнетта (5.20), а також перколоційна модель (5.21). В перших двох параметрами моделі є об'ємний вміст ϕ , $(1-\phi)$ і діелектричні проникності ϵ_m , ϵ_f компонентів КМ, а у випадку перколоційної моделі – об'ємний вміст електропровідного наповнювача ϕ і діелектрична проникність матриці ϵ_m :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m + \frac{\phi}{3} (\epsilon_i - \epsilon_m) \sum_{j=x,y,z} \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_{ef} + N_j (\epsilon_i - \epsilon_{eff})} \quad (5.19)$$

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m + \epsilon_p \frac{\frac{\phi}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_m + N_j (\epsilon_i - \epsilon_m)}}{1 - \frac{\phi}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j (\epsilon_i - \epsilon_p)}{\epsilon_m + N_j (\epsilon_i - \epsilon_m)}} \quad (5.20)$$

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \cdot (\phi_c - \phi)^{-s} \quad (5.21)$$

де ϵ_{eff} - діелектрична проникність композиту, ϵ_i та ϵ_m - діелектричні константи наповнювача та матриці, відповідно, ϕ - об'ємна частка наповнювача в КМ, N_j - фактор деполяризації частинок у вигляді еліпсоїдів в напрямках x , y , z , $s \approx 0,7-0,8$ - критичний індекс.

Для КМ із вуглецевими нанонаповнювачами (ГНП, ВНТ) [369-374] спостерігався значний приріст діелектричної проникності, який автори

пояснюють гомогенною дисперсією ГНП в полімерній матриці і поступовим формуванням сітки із міні-конденсаторів в композиті при збільшенні вмісту ГНП, а також проявом сильної міжфазної поляризації Максвелла-Вагнера-Сіларса (МВС) в гетерогенних системах. МВС ефект, пов'язаний із захопленням вільних зарядів на границі ізолятор/проводник, призводить до частотної залежності діелектричної проникності в області низьких частот. Так, найвища діелектрична проникність для ГНП-наповнених полімерних нанокомпозитів була представлена для полі(вініліденфторид) (ПВДФ)/ГНП композитів [151]. При частоті 1000 Гц, діелектрична проникність ПВДФ/ГНП композиту досягала значень до 10^8 при низькому вмісті ГНП (2,34об.%), і навіть на високих частотах, наприклад, при 1000 кГц, діелектрична постійна залишалася високою і становила близько 1000. Також високі значення діелектричної постійної за рахунок гарного диспергування ГНП в полімерній матриці були зафіковані для ряду інших КМ: $\varepsilon'_r \approx 5000$ при 1000 Гц в КМ ПВДФ+4ваг.%ГНП [375]; $\varepsilon'_r \approx 500$ при 1000 Гц в КМ полістирол+3,1об.%ГНП [57], $\varepsilon'_r \approx 250$ при 1000 Гц в КМ епоксидна смола-5ваг.%ГНП [193], $\varepsilon'_r \approx 10$ на частоті 1 ГГц в епоксидних нанокомпозитах із вмістом ГНП 5ваг.% [376]. Проте, коли частота перевищує 10^5 Гц, діелектрична проникність композитів визначається структурою із мініконденсаторів (не залежить від частоти), і має практично незмінну величину близько 100, яка, як і раніше, набагато більше, ніж у чистого полімеру.

Отже, із представленого вище огляду впливає, що велике різноманіття створюваних композитних матеріалів дозволяє розширити спектр електродинамічних характеристик і змінювати рівень взаємодії електромагнітного випромінювання з цими матеріалами, тобто варіювати їх екрануючі характеристики. Але, незважаючи на це, досі невирішеним є питання визначення взаємозв'язку між мікроструктурою цих КМ, а саме просторовим розподілом наповнювачів в КМ та їх електродинамічними характеристиками, які визначають, в кінцевому підсумку, рівень взаємодії з

ЕМВ. При розгляді КМ необхідно враховувати гетерогенність композитного середовища, пов'язану як із наявністю великої кількості границь поділу різних фаз, так і з анізотропією основних електрофізичних параметрів частинок наповнювача і основною метою загальної теорії КМ є визначення їх ефективних параметрів за заданими структурою, складом, формою і властивостями компонентів КМ. В якості таких ефективних параметрів в електродинаміці розглядаються діелектрична і магнітна проникність, електропровідність, показник заломлення, при яких рівняння Максвелла справедливі в будь-якій області композиту, масштаб якого набагато більший відстаней між включеннями. В зв'язку з цим, з метою визначення впливу структурно-морфологічних особливостей вуглецевих наповнювачів, що формують в композитних матеріалах просторову структуру, на процеси взаємодії цих композитів з електромагнітним випроміненням було проведено дослідження частотних залежностей діелектричної проникності та характеристик екрانування ЕМВ - коефіцієнтів відбиття та поглинання - в КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів – ТРГ, ТРГ2, ГНП, ГНП+ВВ та ВНТ в частотному інтервалі 26,5-37,5 ГГц.

5.2. Взаємодія електромагнітного випромінювання з композитами ТРГ, ТРГ-метал (Ni, Co, Cu)

Як вже було відзначено в п. 5.1, в матеріалах з високою електропровідністю рівень взаємодії з електромагнітним випромінюванням високий завдяки наявності великої кількості вільних носіїв струму. Основна частина ЕМВ відбивається від поверхні екрану, а та, що входить – ефективно поглинається (див. рис. 5.2). Отже, розглянемо спочатку результати досліджень електродинамічних характеристик композитних матеріалів з високою електропровідністю ($\sim 1 \cdot 10^5$ См/м), це анізотропні пресовані зразки ТРГ та ТРГ-Ме, а в наступних параграфах перейдемо до розгляду полімерних композитних матеріалів з електропровідністю, що змінюється в широких

межах, від $1,70 \cdot 10^{-11}$ до 370 См/м.

Пресовані зразки ТРГ – це гетерогенні системи з великою кількістю міжфазних границь графіт-повітря, а наявність металу на поверхні графіту в пресованих зразках ТРГ-Ме призводить до ще більшої кількості міжфазних границь за рахунок металевих частинок. Отже, слід очікувати, що характер взаємодії електромагнітного випромінювання з такими системами може сильно відрізнятись від того, що відбувається в однорідному суцільному середовищі з такими самими значеннями електропровідності, яка для електропровідних екранів є основним параметром, що визначає рівень екраниування ЕМВ як за рахунок процесів відбиття, так і за рахунок поглинання ЕМВ.

При дослідженні рівня екраниування електромагнітного випромінювання (діапазон частот $26,5\text{--}37,5$ ГГц) матеріалами ТРГ та ТРГ-метал, основними характеристиками, що вимірювались експериментально, є коефіцієнт стоячої хвилі по напрузі (K_{CXH}), із якого визначається коефіцієнт відбиття ЕМВ $r = (K_{CXH} - 1)/(K_{CXH} + 1)$ і коефіцієнт проходження ЕМВ t , який характеризує повне ослаблення ЕМВ при проходженні через товщу екрану за рахунок процесів відбиття ЕМВ на границях екрану і поглинання ЕМВ всередині екрану. Опис установки для вимірювання цих характеристик наведений в Додатку Г (Г.1). Використовуючи співвідношення (5.1) можна, таким чином, визначити долю ЕМВ, що поглинається в матеріалі. Очевидно, що співвідношення між усіма цими коефіцієнтами A , R та T залежить як від характеристик самого матеріалу екрану, так і від його товщини l .

В таблиці 5.1 та на рис. 5.3 наведено дані з коефіцієнту відбиття ЕМВ $R = |r|^2$ та ефективності екраниування (ослаблення) ЕМВ SE_t (в дБ) після проходження крізь екран товщиною $\sim 0,25$ мм із різних типів матеріалу. Як видно із рисунка 5.3, для всіх досліджених зразків спостерігається високий коефіцієнт $R = |r|^2$, що пов'язано із високою електропровідністю зразків, а закріплення частинок металу на поверхні ТРГ призводить до збільшення величини R , особливо для КМ ТРГ-Ni та ТРГ-Co.

Таблиця 5.1

Електропровідність та характеристики екранування ЕМВ в КМ ТРГ-Ме

Зразок	l , мм	σ_{ab} / σ_c , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	r	SE_T , (-дБ)	$\alpha \approx \beta$, , Нп/мм	σ^* , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$\operatorname{tg}\delta$
експеримент						розрахунок	
$f=27 \text{ ГГц}$							
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 _e	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-Со (20ваг.%)	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 (20ваг.%)	0,23	$1,32 \cdot 10^5 / 4,2 \cdot 10^3$	0,968	25,3	5,10	$3,65 \cdot 10^2$	135
ТРГ-Cu (30ваг.%)	0,25	$1,05 \cdot 10^5 / 2,7 \cdot 10^3$	0,945	29,9	6,10	$5,20 \cdot 10^2$	193

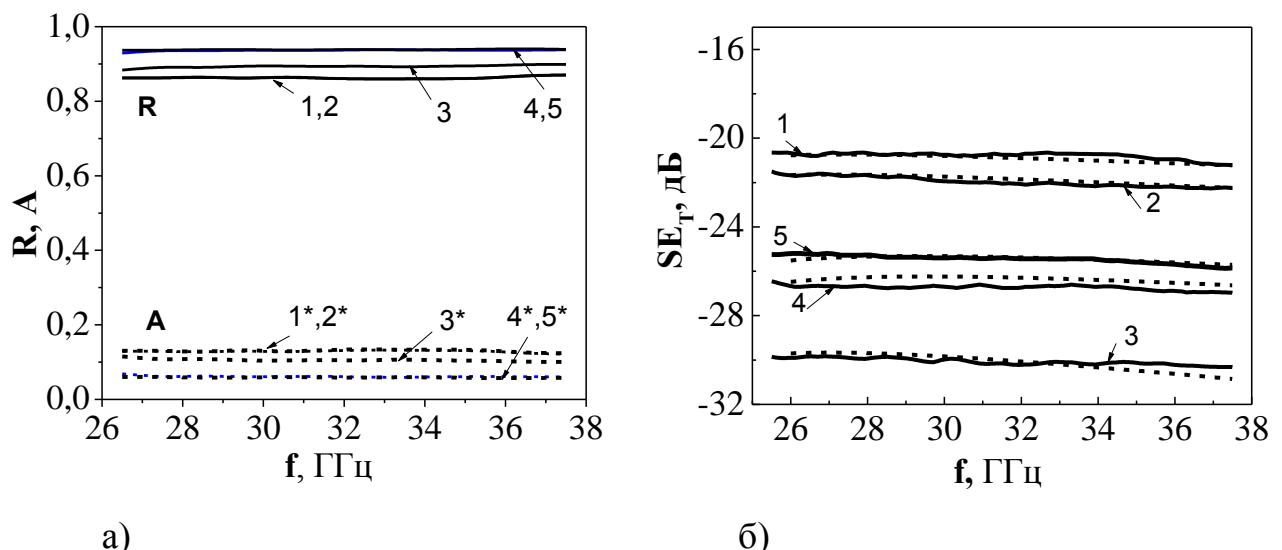


Рис. 5.3. Коефіцієнт відбиття R та поглинання A ЕМВ (а) та залежність ослаблення ЕМВ від частоти (б) для пресованих зразків ТРГ та ТРГ-Ме (Ni, Co, Cu) товщиною $l=0,25$ мм: 1 – ТРГ, 2 – ТРГ_e, 3 – ТРГ-Cu, 4 – ТРГ-Co, 5 – ТРГ-Ni. Суцільні лінії на рис. (б) – експеримент; пунктирні лінії – розрахунок за (5.14)

Порівнюючи рисунки 5.3а та 5.3б, можна зробити висновок, що найменшому коефіцієнту відбиття R (для ТРГ та ТРГ_е) відповідає найбільший коефіцієнт поглинання ЕМВ A , що є в принципі очікуваним, оскільки більша частина ЕМВ входить в матеріал. І навпаки, в матеріалах із найбільшим коефіцієнтом відбиття R (для ТРГ-Ni та ТРГ-Со) частка поглинутого ЕМВ по відношенню до падаючого є найменшою, оскільки в матеріал входить значно менша частина ЕМВ. Коефіцієнт A не зовсім коректно описує поглинальну здатність самого матеріалу екрану, оскільки є величиною, залежною від коефіцієнту відбиття ЕМВ і товщини екрану l . При порівнянні різних матеріалів використовується коефіцієнт поглинання ЕМВ α , який є характеристикою, незалежною від коефіцієнту відбиття ЕМВ і товщини екрану l , і визначає співвідношення між ЕМВ, що увійшла в матеріал і частиною ЕМВ, що поглинається в матеріалі на одиницю товщини матеріалу.

Для ТРГ та ТРГ-Ме середні значення електропровідності σ_{dc} (2-6)·10⁵ См/м і в досліджуваному діапазоні частот (25,5-37,5 ГГц) 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 $\operatorname{tg}(\delta) \gg 1$ і $\alpha \approx \beta$. Розрахунок частотних залежностей ефективності ослаблення ЕМВ в цих матеріалах в рамках класичної електродинаміки суцільних середовищ в наближенні гарних провідників (пунктирні лінії на рис. 5.3б) показав задовільне узгодження із експериментальними результатами при значеннях електропровідності σ^* , представлених в таблиці 5.1. Врахувалось, що при вимірюванні характеристик екранування у прямокутному хвилеводі (з хвилею основного типу H_{10}) хвильові вектори k_0 , k_z мають вигляд:

$$k_{0w} = k_0 \cdot \sqrt{1 - (\lambda_0/2a)^2}; \quad k_z = k_0 \cdot \sqrt{\epsilon_r^* \mu_r^* - (\lambda_0/2a)^2} = \alpha + i\beta, \quad \text{де } a \text{ - розмір широкої стінки хвилеводу [377].}$$

Треба зазначити, що вони є меншими значень електропровідності, вимірюної для цих матеріалів на постійному струмі. З нашої точки зору, це пов'язано з декількома причинами: 1) компактовані зразки ТРГ та ТРГ-Ме не є ідеальним суцільним середовищем, а являють

собою гетерогенні системи з відносно високою поруватістю ($P=0,1-0,2$); 2) в цих зразках існує багато міжфазних границь графіт-графіт, графіт-метал, які суттєво впливають на характер взаємодії електромагнітного випромінювання з такою речовиною; 3) зовсім по-іншому може відбуватись і формування скіншару в таких гетерогенних системах, оскільки транспорт носіїв струму в таких системах має складний характер, як за рахунок наявності міжфазних границь, границь кристалітів, так і внаслідок значної анізотропії електропровідності індивідуальних частинок графіту, пов'язаних як із природою матеріалу графіту (шарувата структура, для якої σ_{ab} / σ_c може сягати значень 10^3-10^5), так і з анізометричною формою частинок (пластиночок) графіту. Тим не менш, використання моделі екраниування ЕМВ для суцільних середовищ дозволяє задовільно описувати екраниуючі характеристики досліджуваних матеріалів ТРГ та ТРГ-Ме.

Визначивши експериментально коефіцієнти відбиття та проходження ЕМВ для екрану певної товщини l , можна вирішити обернену задачу – визначити основні електродинамічні характеристики матеріалу екрану – комплексну діелектричну проникність $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$, і, відповідно, тангенс кута втрат $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$.

Результати розрахунку для величин $\alpha \approx \beta$ та $\operatorname{tg}\delta$ при частоті 27 ГГц (наведені в таблиці 5.1) показали, що модифікація ТРГ металічними частинками (Ni, Co, Cu) до 20ваг.% призводить до збільшення коефіцієнту поглинання ЕМВ α і відповідно, $\operatorname{tg}\delta$: вони є найбільшими для КМ ТРГ-Су, що пояснюється високою електропровідністю частинок міді і ефективною взаємодією великої кількості вільних носіїв заряду з електромагнітним випромінюванням.

На рис. 5.4 а,б та 5.5 а,б наведено розраховані залежності величин $\varepsilon_r'' = \sigma / (\omega \varepsilon_0)$, $\alpha \approx \beta$, SE_A та $SE_R + SE_I$ від частоти ЕМВ (в діапазоні 27-38 ГГц) із використанням значень σ^* , наведених в таблиці 5.1. Як видно із рисунків 5.5 а,б, при збільшенні частоти екраниування ЕМВ за рахунок поглинання збільшується, а за рахунок відбиття – зменшується.

В рамках теорії екраниування ЕМВ для суцільних середовищ проведено розрахунок величин SE_A , $SE_R + SE_I$ та SE_T в залежності від товщини

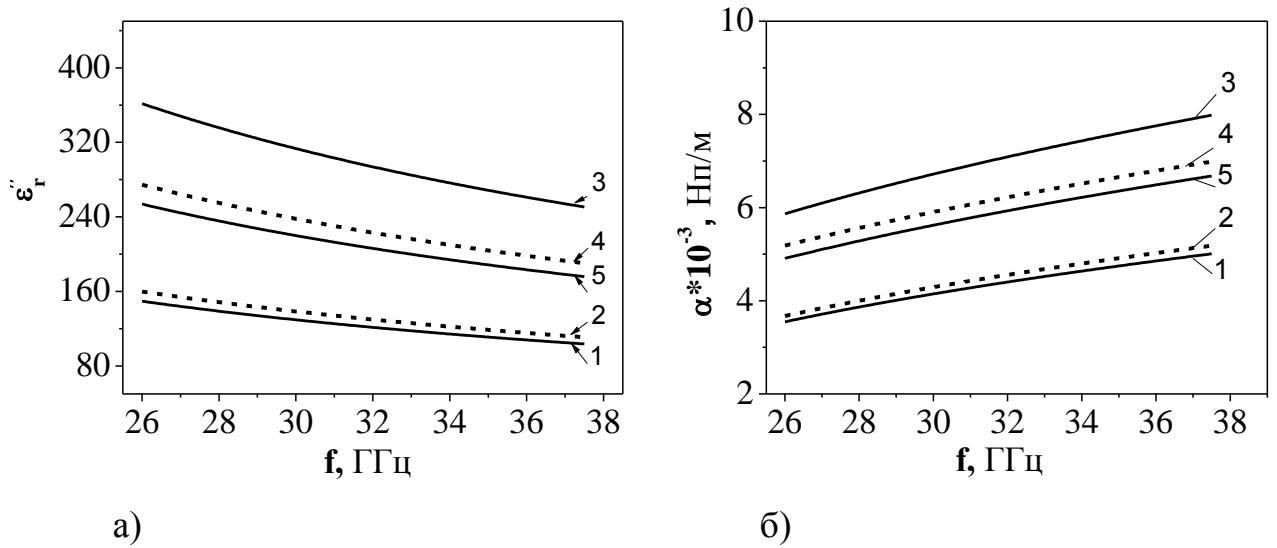


Рис. 5.4. Розраховані частотні залежності уявної частини відносної діелектричної проникності ϵ_r'' (а) та коефіцієнту поглинання ЕМВ α (б) для КМ ТРГ та ТРГ-Ме: 1 – ТРГ, 2 – ТРГе, 3 – ТРГ-Cu, 4 – ТРГ-Co, 5 – ТРГ-Ni

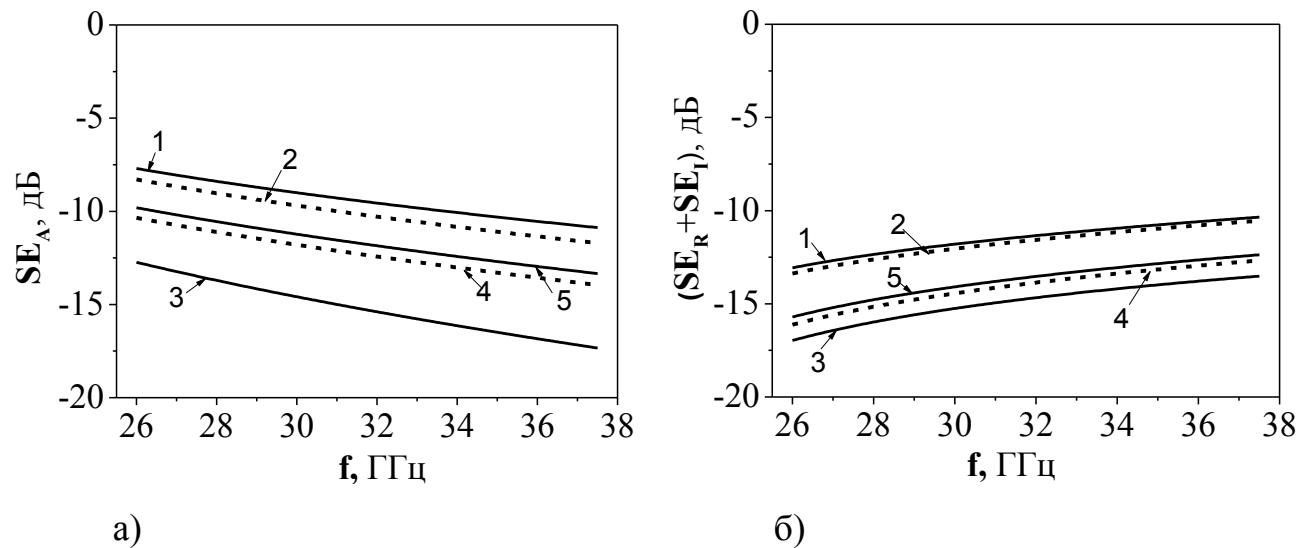


Рис. 5.5. Розраховані частотні залежності ефективності екраниування за рахунок поглинання (а) та відбиття (б) ЕМВ для КМ ТРГ та ТРГ-Ме: 1 – ТРГ, 2 – ТРГе, 3 – ТРГ-Cu, 4 – ТРГ-Co, 5 – ТРГ-Ni

нескінченного плоского екрану для різних типів матеріалу екрану, результати наведено на рис. 5.6. Як видно із рисунків, величина $SE_R + SE_I$, починаючи із

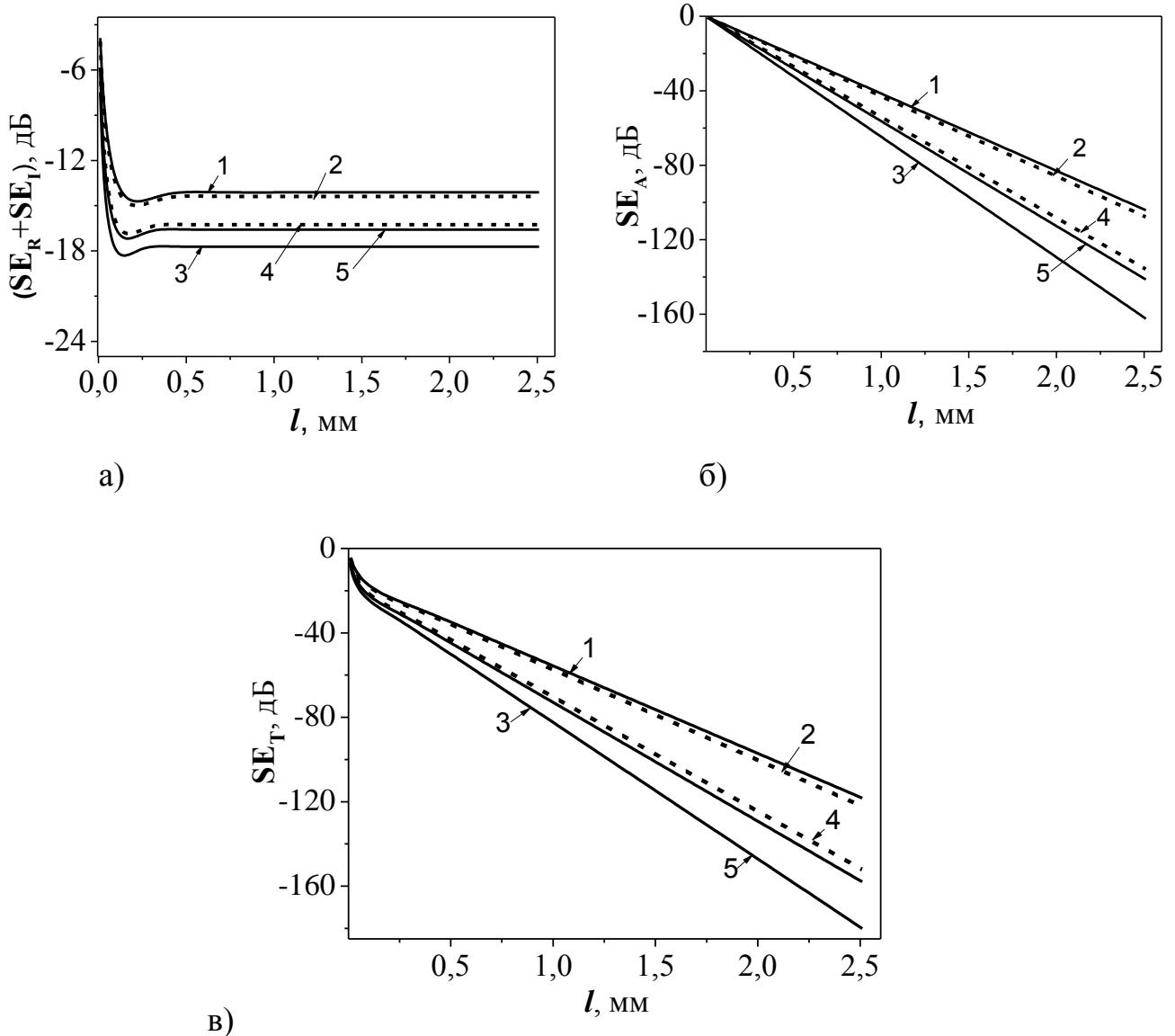


Рис. 5.6. Розраховані величини $SE_R + SE_I$ (а), SE_A (б) та SE_T (в) в залежності від товщини нескінченого плоского екрану із ТРГ та ТРГ-метал, частота ЕМВ $f = 27$ ГГц: 1 – ТРГ, 2 – ТРГе, 3 – ТРГ-Су, 4 – ТРГ-Со, 5 – ТРГ-Ні

товщини 0,5 мм, є незалежною від товщини екрану і складає приблизно 10–13 дБ, а ефективність поглинання ЕМВ SE_A і, відповідно SE_T , лінійно зростають із збільшенням товщини екрану із таких матеріалів. Швидкість зростання SE_T із товщиною l пропорційна величині α (див. спів. (5.14)). Так, для КМ ТРГ- Су коефіцієнт α є максимальним (6,54 Нп/мм) і, для екрану з цього матеріалу товщиною 2,5 мм SE_T досягає близько 160 дБ.

Таким чином, на основі проведених досліджень екрануючих характеристик пресованих композитів ТРГ та ТРГ-Ме показано, що:

- ефективність екранування ЕМВ такими композитами висока, причому забезпечується як за рахунок великих значень коефіцієнту відбиття R , так із за рахунок ефективного поглинання ЕМВ, оскільки ці композити є гарними провідниками електричного струму;
- закріплення на поверхні частинок ТРГ наночастинок металів Ni, Co, Cu призводить до посилення взаємодії (до підвищення екрануючих властивостей) ЕМВ з композитними матеріалами, причому модифікація частинками Cu ефективніша з точки зору екранування за рахунок більшого поглинання ЕМВ, ніж при модифікації частинками Ni, Co.

5.3. Дослідження характеристик екранування електромагнітного випромінювання епоксидними композитами з різними типами вуглецевих наповнювачів

На практиці часто стоїть завдання забезпечення високого рівня ефективності екранування при порівняно невисоких значеннях коефіцієнту відбиття R і збільшення коефіцієнту поглинання ЕМВ в товщі екрану. Для вирішення цього завдання багато уваги в останній час приділяється розробці нових полімерних композитних матеріалів, в яких полімерна матриця забезпечує гарні технологічні характеристики матеріалу (пластичність, еластичність, висока здатність до формування, легкість, необхідний рівень адгезії при нанесені покриттів), а наповнювач – електричні, електродинамічні та магнітні (у випадку феромагнітних наповнювачів) властивості, які можна змінювати в широких межах шляхом варіювання вмісту наповнювача, структурно-морфологічних особливостей наповнювача і т.д. Варіювання електропровідності полімерних КМ із електропровідним наповнювачем в широких межах дозволяє також в широких межах змінювані показники коефіцієнтів відбиття і ослаблення електромагнітного випромінювання.

Для виявлення залежності ефективності екранування електромагнітного випромінення від типу вуглецевого наповнювача були проведені порівняльні дослідження частотних залежностей коефіцієнтів відбиття та проходження ЕМВ для КМ на основі різних типів вуглецевого наповнювача – дисперсний природний графіт, ТРГ, ТРГ2, ТРГ2д, ГНП та багатостінні вуглецеві нанотрубки. Крім того, для КМ були визначені постійні розповсюдження ЕМВ

$$k_z = k_0 \cdot \sqrt{\varepsilon_r^* \mu_r^* - (\lambda_0 / 2a)^2} = \alpha + i\beta \quad i, \quad \text{відповідно, величини діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат методом короткозамкнутої лінії. Коротко опис цього методу наведено в Додатку Г (Г.2).}$$

КМ дисперсний графіт-ЕД20

Як було показано раніше в розділі 2, КМ із дисперсним графітом (діаметр частинок до 100 мкм) характеризуються відносно високим порогом перколоції в електропровідності ($\sim 0,07$ об. ч. або ~ 17 ваг.%). У зв'язку з цим слід очікувати, що при невисокому вмісті графіту в КМ екранування ЕМВ буде невисоким, оскільки як відбиття, так поглинання ЕМВ пропорційні кількості вільних носіїв струму в матеріалі, які приймають участь в електротранспорті, і, відповідно, величині електропровідності КМ. В таблиці 5.2 наведені дані з електропровідності цих КМ в залежності від вмісту дисперсного графіту і характеристики екранування ЕМВ (коефіцієнт відбиття r і ослаблення SE_T ЕМВ), а на рис. 5.7 – частотні залежності SE_T , а також залежність SE_T від вмісту графіту в КМ при трьох різних частотах. На рис. 5.8 представлено частотні залежності коефіцієнту відбиття $R = |r|^2$ та коефіцієнту поглинання A ЕМВ для композитів дисперсний графіт-епоксидна смола. В таблиці 5.3 представлено також дані із коефіцієнту поглинання ЕМВ α , величини β (зсув фази ЕМВ) і, відповідно, величини діелектричної проникності ε'_r і тангенсу кута втрат $tg\delta$ для цих КМ.

Як видно із наведених рисунків та таблиці, в зразках КМ товщиною в 1 мм відбувається поступове зростання ефективності екранування ЕМВ від 4 до 18 дБ при збільшенні вмісту Гр. від 0,026 до 0,24 об.ч., що пояснюється

Таблиця 5.2

Характеристики екранування ЕМВ (r та SE_T), постійна розповсюдження $\alpha + i\beta$, діелектрична проникність та тангенс кута втрат в епоксидних КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів

Вміст наповнювача		σ_{dc} (293К), См/м	f , ГГц	r (експ.)	SE_T (експ.) (-дБ)	$\alpha \cdot 10^{-3}$, Нп/м	$\beta \cdot 10^{-3}$, рад/м	ε'_r		$tg\delta$	
C, ваг.%	ϕ , об.ч.							експер.	розрах.*	експер	розрах.*
Дисперсний графіт-ЕД20 $l=1$ мм											
5	0,022	$1,70 \cdot 10^{-11}$	27	0,72	4,0	0,05	1,14	$4,6 \pm 0,6$	4,7*	0,125	0,097*
10	0,040	$1,067 \cdot 10^{-9}$	27	0,80	7,0	0,14	1,50	$7,6 \pm 1,3$	7,6*	0,22	0,22*
20	0,070	$5,01 \cdot 10^{-6}$	27	0,82	10,0	0,40*	-	-	18*	-	0,30*
30	0,14	$1,06 \cdot 10^{-1}$	27	0,81	12,7	0,46*	-	-	44*	-	0,20*
40	0,24	1,98	27	0,82	16,1	0,52	5,06	80 ± 14	125*	0,207	0,21*
ТРГ-ЕД20 $l=1$ мм											
0,5	0,0024	$5,00 \cdot 10^{-9}$	27	0,88	8,6	0,15	1,71	$9,9 \pm 2$	9,9*	0,18	0,18*
1,0	0,0038	$3,33 \cdot 10^{-3}$	27	0,78	14,4	0,61	3,58	27 ± 13	40*	0,35	0,35*
2,0	0,0075	13,16	27	0,87	24,5	0,92	5,89	53 ± 25	107*	0,32	0,38*
10 $l=0,7\text{мм}$	0,030	370,7	27		38,7	3,6*	-	-	125*	-	1,35*

Продовж, табл. 5.2

ГНП-ЕД20 $l=1$ мм											
1	0,005	$1,00 \cdot 10^{-11}$	27	0,79	5,0	0,01	1,16	$4,9 \pm 0,1$	4,9*	0,017	0,016*
2	0,016	$1,66 \cdot 10^{-11}$	27	0,87	5,3	0,022	1,42	$6,1 \pm 0,1$	6,9*	0,036	0,030*
5	0,019	$1,78 \cdot 10^{-9}$	27	0,84	8,8	0,081	2,48	15 ± 2	20*	0,060	0,080*
10	0,047	0,117	27	0,90	10,7	0,35	4,10	52 ± 3	53*	0,175	0,170*
(ГНП+ВВ)-ЕД20 $l=1$ мм											
3	0,015	$1,53 \cdot 10^{-11}$	27	0,85	6	0,048	1,36	$6,8 \pm 0,8$	6,8*	0,069	0,069*
5	0,025	$3,66 \cdot 10^{-7}$	27	0,84	7,2	0,058	2,63	22 ± 3	22*	0,042	0,042*
10	0,051	$6,54 \cdot 10^{-4}$	27	0,95	15	0,127	5,28	93 ± 21	90*	0,048	0,074*
ВНТ-ЕД20 $l=1$ мм											
1	0,0054	$5,37 \cdot 10^{-3}$	27	-	12,5	0,64*	-	$16,3 \pm 2$	35*	0,4*	
			34	-	-	0,23	1,88	$11,7 \pm 1,2$	-	0,249	
2	0,011	0,117	27	-	27,5	1,72*	-	27 ± 3	67*	0,8*	
			34	-	-	0,27	2,3	$17,1 \pm 3$	-	0,240	
5	0,026	5,98	27	-	30,4	1,94*	-	39 ± 3	85*	0,8*	
			34	-	-	-	-	-	-		

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

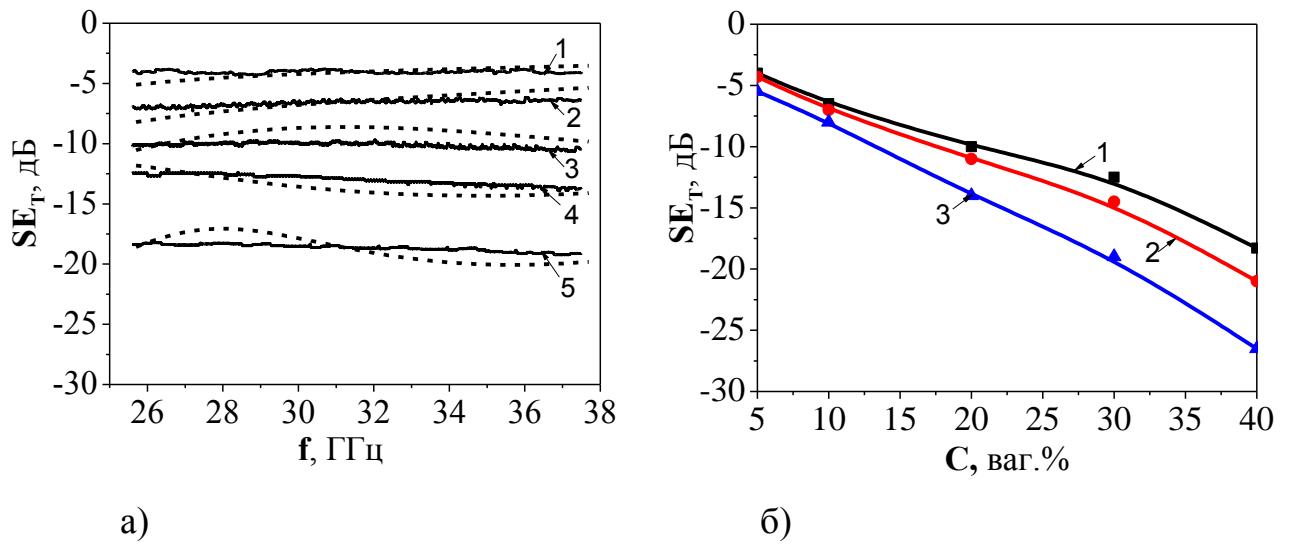


Рис. 5.7. Ослаблення ЕМВ в КМ Гр.-ЕД20, товщина екрану $l=1\text{мм}$: (а) частотні залежності SE_T при різному вмісті графіту C , ваг.%: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; (суцільні криві – експеримент, пунктирні криві – розрахунок за (5.14)); б) концентраційні залежності SE_T на фіксованих частотах ЕМВ f , ГГц: 1 – 31; 2 – 47; 3 – 75

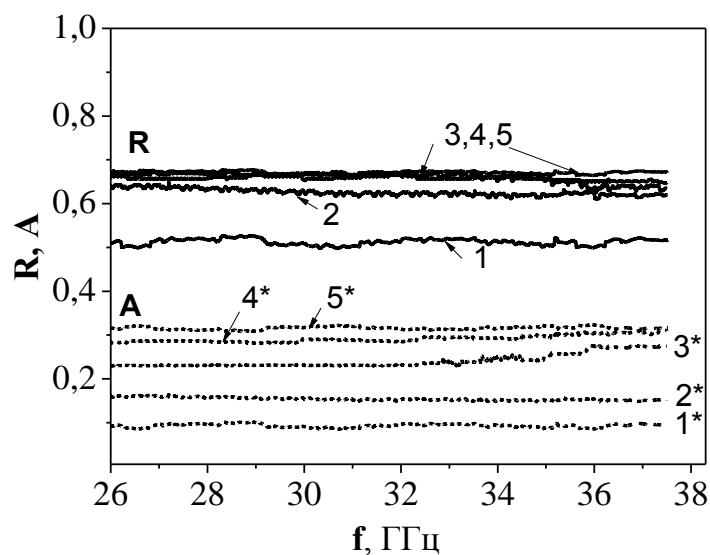


Рис. 5.8. Частотні залежності коефіцієнтів відбиття (R) та поглинання (A) ЕМВ в КМ дисперсний графіт-епоксидна смола при різному вмісті графіту C , ваг. %: 1, 1* – 5; 2, 2* – 10; 3, 3* – 20; 4, 4* – 30; 5, 5* – 40

значним зростанням електропровідності КМ із високим вмістом графіту і великою кількістю вільних носіїв струму в КМ, які взаємодіють із ЕМВ

(зростає коефіцієнт поглинання ЕМВ α) і, таким чином, значно ослаблюють ЕМВ, що проходить крізь екран із КМ.

Збільшення SE_T є результатом також і збільшення коефіцієнту відбиття ЕМВ (див. рис. 5.8), як за рахунок збільшення кількості носіїв струму в КМ, так і внаслідок розсіювання ЕМВ всередині екрану на міжфазних границях епоксидна смола-графіт, кількість яких збільшується при зростанні вмісту графіту.

З використанням співвідношень (5.13)-(5.14) і визначених методом короткозамкнутої лінії для $f=27$ ГГц значень α , β , ε'_r та $\operatorname{tg}\delta$ і припускаючи, що $\varepsilon'_r \sim \omega^{-0.2}$ [151], а $\operatorname{tg}\delta$ практично незалежний від частоти в інтервалі 26-37 ГГц, були розраховані частотні залежності $SE_T(f)$ для зразків товщиною в 1 мм і проведено порівняння їх із експериментальними залежностями (вказано на рис. 5.7а пунктирними лініями).

Нетривіальність частотної залежності SE_T для зразка КМ 40ваг.%Гр.-ЕД20 є результатом впливу багаторазового відбиття ЕМВ всередині екрану (складова SE_I у виразі (5.14)), яке проявляється тоді, коли поглинання ЕМВ в матеріалі ще не є достатнім ($SE_A < 10-15$ дБ для тонких екранів або у випадку невеликих значень коефіцієнту поглинання α) і частотні залежності сумарної ефективності екранування SE_T можуть бути осцилюючими із періодом, залежним як від товщини екрану, так і від величини постійної розповсюдження ЕМВ k_z . Це випливає із аналізу співвідношення (5.17), саме множники $e^{-k_z \cdot l}$ та $e^{k_z \cdot l}$ визначають такі залежності. Так само, якщо аналізувати SE_T при фіксованій частоті, то її залежність від товщини також матиме осцилюючий характер. В той же час, експериментальні частотні залежності SE_T є монотонними на відміну від розрахованих. Таке розходження експериментальних даних і розрахованих значень $SE_T(f)$ може бути обумовлено декількома причинами. По-перше, досліджувані зразки КМ Гр.-ЕД20 характеризуються високою неоднорідністю. Мається на увазі, що

композити є гетерогенними системами, що складаються з двох різних, як за структурно-морфологічним станом, так і за значеннями електричної провідності, фаз з великою кількістю міжфазних границь, які є бар'єром для вільного руху носіїв струму. Тому значення величин ε'_r та $\operatorname{tg}\delta$ є ефективними (тобто усередненими по всьому об'єму екрану із КМ), а насправді можуть відрізнятися для різних точок в об'ємі. Співвідношення (5.13-5.14), які використовуються при розрахунках $SE_T(f)$, достовірно описують однорідний суцільний матеріал із заданими, незмінними для кожної точки об'єму зразка екрану значеннями ε'_r та $\operatorname{tg}\delta$. По-друге, припущення про слабку залежність від частоти величини ε'_r та незалежність $\operatorname{tg}\delta$ від f в такому широкому інтервалі частот може бути не зовсім коректним. Тим не менш, можна вважати, що спостерігається задовільне узгодження експериментальних і розрахованих залежностей $SE_T(f)$.

Епоксидні КМ із наповнювачами ТРГ, ТРГ2 і ТРГ2д

Аналогічні дослідження були проведені для епоксидних КМ із ТРГ різної дисперсності – ТРГ, ТРГ2 та ТРГ2д. Як відзначалося вище в розд. 2, КМ із ТРГ характеризуються відносно низькими порогами перколяції, особливо у випадку КМ із ТРГ, де ϕ_c - 0,0027 об.ч.(0,68 ваг.%) і високою електропровідністю в порівнянні із КМ дисперсний графіт-ЕД20. Слід очікувати, що чим більша електропровідність КМ, тим вищим буде екранування ЕМВ як за рахунок процесів відбиття, так і за рахунок поглинання ЕМВ, оскільки в матеріалі велика кількість вільних носіїв струму, які взаємодіють із електромагнітним полем.

В таблиці 5.2 наведені дані з електропровідності цих КМ в залежності від вмісту графітового компонента і характеристики екранування ЕМВ (коефіцієнт відбиття r і ослащення SE_T ЕМВ), а також представлено дані із коефіцієнту поглинання ЕМВ α , величини β (зсув фази ЕМВ) і, відповідно, величини діелектричної проникності ε'_r і тангенсу кута втрат $\operatorname{tg}\delta$, визначених методом короткозамкнутої лінії. На рис. 5.9-5.11 наведено частотні залежності

коефіцієнтів відбиття ЕМВ $R = |r|^2$ та поглинання ЕМВ A , та експериментальні залежності ефективності екранування SE_T від частоти ЕМВ ($l=1$ мм), концентрації наповнювача ($l=1$ мм, $f=31$ ГГц) і товщини екрану ($f=31$ ГГц) для КМ ТРГ-ЕД20. Як випливає з рисунків, із збільшенням концентрації ТРГ в КМ зростає ефективність екранування ЕМВ, причому, як видно із рис. 5.11а, залежність $SE_T(\phi)$ є практично лінійною.

Слід зазначити, що приведені в табл. 5.2 результати для діелектричної проникності ε'_r дуже наближені із-за неоднорідності матеріалу, але тим не менш при збільшенні вмісту ТРГ в КМ поступово зростають величина діелектричної проникності ε'_r , тангенс кута втрат $tg\delta$ і коефіцієнт поглинання ЕМВ α . Такі зміни цих параметрів є очікуваними, оскільки значно збільшується кількість носіїв струму в КМ, які взаємодіють із ЕМВ.

З використанням визначених при $f=27$ ГГц характеристик КМ ε'_r та $tg\delta$ були проведені розрахунки SE_T для КМ із ТРГ в інтервалі частот 26-37 ГГц і на рис. 5.10 (пунктирними лініями) представлено ці результати.

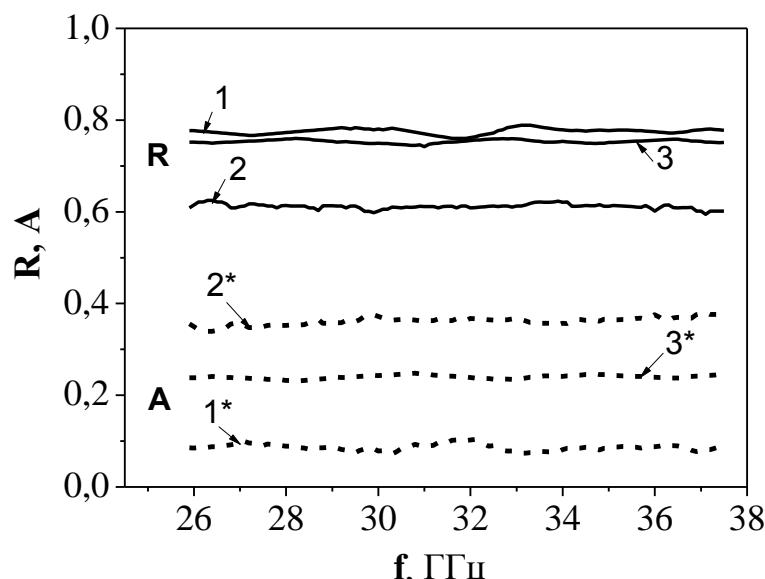


Рис. 5.9. Частотні залежності коефіцієнтів відбиття (R) та поглинання (A) ЕМВ в КМ ТРГ-ЕД20 товщиною $l=1$ мм при різному вмісті ТРГ C , ваг.%: 1, 1* – 0,5; 2, 2* – 1,0; 3, 3* – 2,0

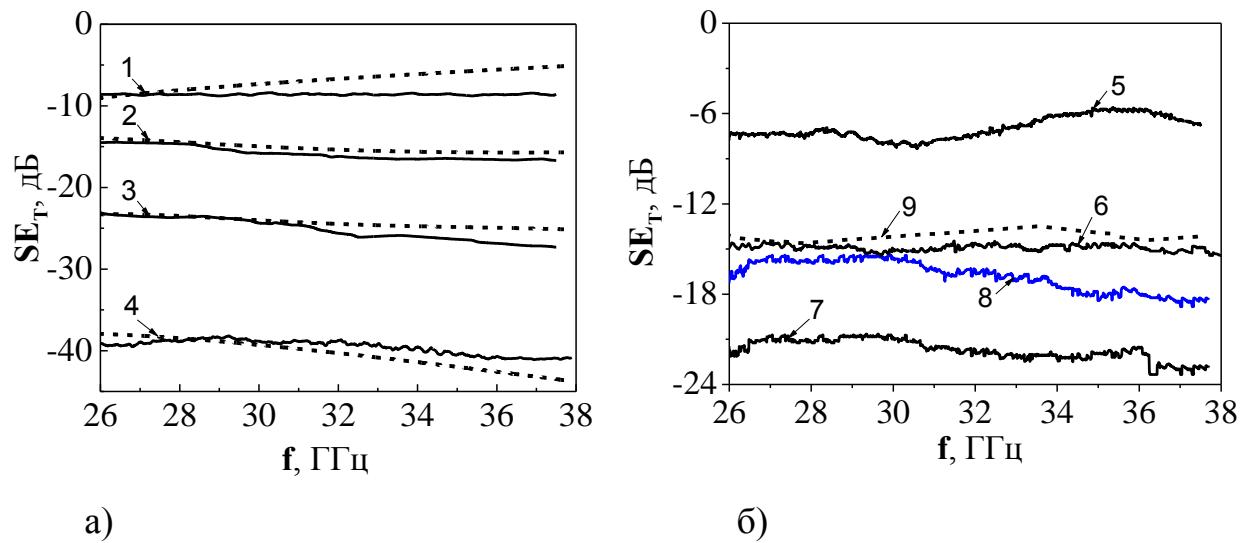


Рис. 5.10. Частотні залежності загасання ЕМВ для епоксидних КМ із ТРГ різної дисперсності: а) ТРГ-ЕД20 товщиною $l = 1$ мм при різному вмісті ТРГ C , ваг. %: 1 – 0,5, 2 – 1; 3 – 2; 4 – 10 ($l = 0,7$ мм), пунктирні лінії - розраховані залежності $SE_T(f)$; б) КМ із різним вмістом ТРГ2 C , ваг. %: 5 – 2 ($l = 0,48$ мм); 6 – 5 ($l = 0,67$ мм); 7 – 10 ($l = 0,50$ мм); 8 – 10 ваг. ТРГ2д ($l = 0,65$ мм); 9 – 2 ваг. % ТРГ ($l = 0,50$ мм)

Як видно із рисунка 5.10, починаючи із частоти 31 ГГц спостерігається розходження розрахованих і експериментальних залежностей $SE_T(f)$, що може бути пов'язано із зміною $tg\delta$ із частотою. При збільшенні вмісту ТРГ в КМ поступово збільшується ослаблення ЕМВ як за рахунок поглинання, так і за рахунок відбиття ЕМВ. Розраховані залежності $SE_T(l)$ для екрану у хвилеводі, наведені на рис. 5.11б (пунктирні лінії), добре корелюють із експериментальними даними $SE_T(l)$ для трьох різних товщин КМ ($f = 31$ ГГц).

На рис. 5.10б наведено результати дослідження ефективності екранування ЕМВ в епоксидних КМ із більш диспергованим графітом в порівнянні із ТРГ – ТРГ2 та ТРГ2д. Якщо порівнювати ці результати із експериментальними для КМ із ТРГ, то видно, що величина SE_T для КМ із 2 ваг. % ТРГ2 значно менша, ніж у випадку КМ із 2 ваг. % ТРГ і тільки при вмісті ТРГ2 5 ваг. % SE_T досягає величин близько -15 дБ, як для КМ із 2 ваг. % ТРГ.

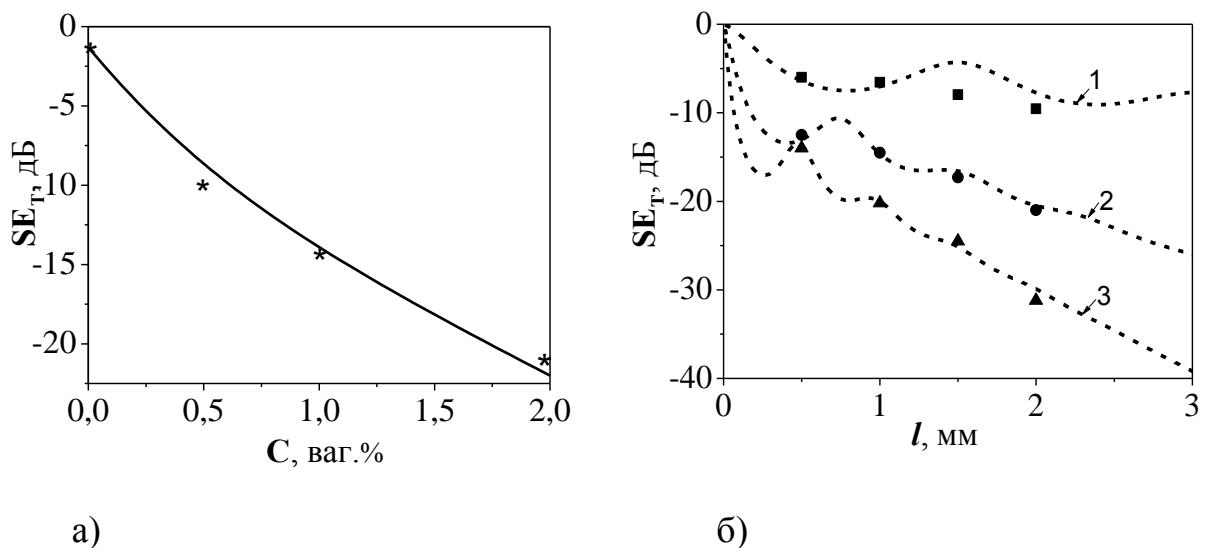


Рис. 5.11. Залежність загасання ЕМВ на фіксованій частоті 31 ГГц від концентрації ТРГ в КМ товщиною $l=1$ мм (а) та товщини екрану із КМ (б) із різним вмістом ТРГ C , vag.%: 1 – 0,5, $\epsilon'_r=9,9$, $\operatorname{tg}\delta=0,18$; 2 – 1, $\epsilon'_r=37$, $\operatorname{tg}\delta=0,35$; 3 – 2, $\epsilon'_r=90$, $\operatorname{tg}\delta=0,35$; точки – експеримент, пунктирні лінії – розрахунок (зразок у хвилеводі)

Подрібнення ТРГ2 ультразвуком призводить до зменшення SE_T в порівнянні із КМ з ТРГ2 (див. криві SE_T для 10 vag.% ТРГ2 та 10 vag.% ТРГ2д). Таке зменшення SE_T в КМ із диспергованим ТРГ2 та ТРГ2д повністю корелює із меншими величинами електропровідності в цих КМ в порівнянні із КМ ТРГ-ЕД20 (див. розд. 2, табл. 2.1). Недоліком цих розглянутих КМ із ТРГ, ТРГ2 та ТРГ2д є те, що вони досить неоднорідні по об'єму завдяки поруватості структурі наповнювачів і, відповідно, відносно високій поруватості композитів, і внаслідок цього, для тонких зразків (екранів) часто спостерігаються деякі розбіжності у вимірюваних величинах SE_T . Як вже було відзначено вище в розд. 1, 2, використання в якості наповнювачів епоксидної смоли графітових нанопластинок (ГНП) дозволяє досягти однорідного розподілу наповнювача в полімерній матриці і знизити поруватість отримуваних композитів.

Композити ГНП-ЕД20, (ГНП+ВВ)-ЕД20

Як було показано в розд. 2, розшарування ТРГ на окремі графітові

пластинки в КМ призводить до суттєвого зростання порогу перколяції електропровідності (від 0,0027 об.ч. для ТРГ до 0,030 об.ч. для ГНП) і погіршення електропровідності КМ. Отже, слід очікувати і погіршення екрануючих характеристик епоксидних КМ із ГНП, але все ж таки позитивним моментом є відносно висока однорідність отримуваних композитів із ГНП, що забезпечує стабільні електродинамічні характеристики КМ і їх гарну відтворюваність.

На рис. 5.12-5.13 та в таблиці 5.2 наведено результати досліджень характеристик екранування ЕМВ (коєфіцієнт відбиття r та ефективність екранування SE_T), діелектричної проникності та тангенса кута втрат в діапазоні частот (25,7-37,5) ГГц для зразків КМ ГНП-ЕД20 та (ГНП+ВВ)-ЕД20. Як видно з рисунка 5.12, ефективність екранування ЕМВ SE_T для цих КМ значно нижча, ніж для КМ із ТРГ, ТРГ2 при тому самому ваговому вмісті наповнювача. Збільшення вмісту вуглецевого наповнювача в композитах приводить до збільшення величин діелектричної проникності та тангенсу

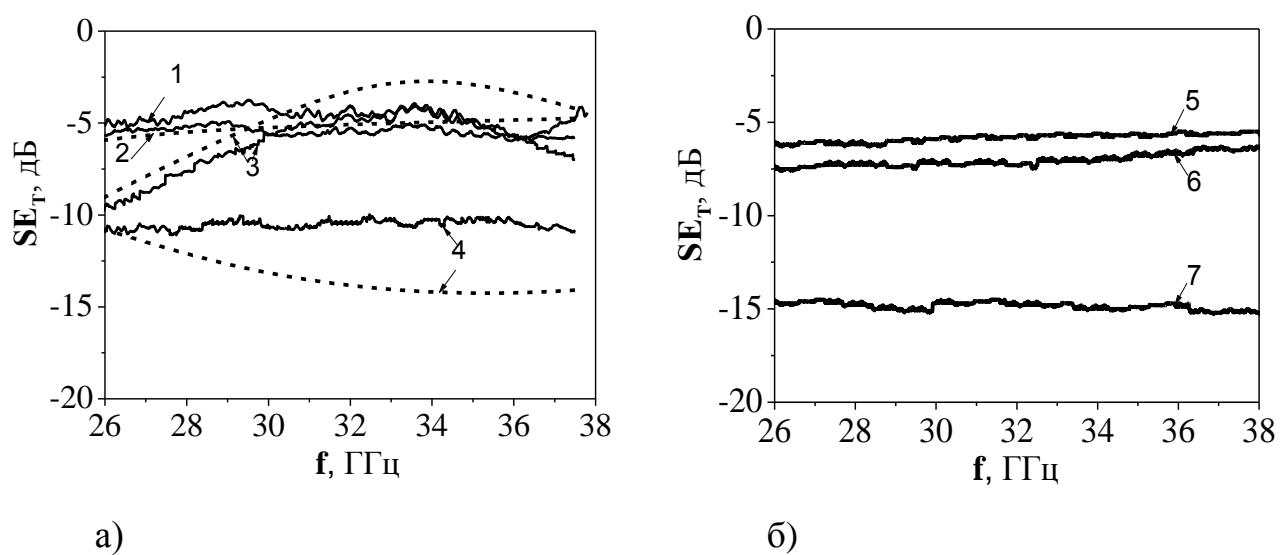


Рис. 5.12. Частотні залежності загасання ЕМВ в епоксидних КМ із ГНП (а) та з ГНП+ВВ (б) товщиною $l=1$ мм і з різним вмістом наповнювачів C , ваг.%: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 3; 6 – 5; 7 – 10; пунктирні лінії – розрахунок в рамках моделі екранування

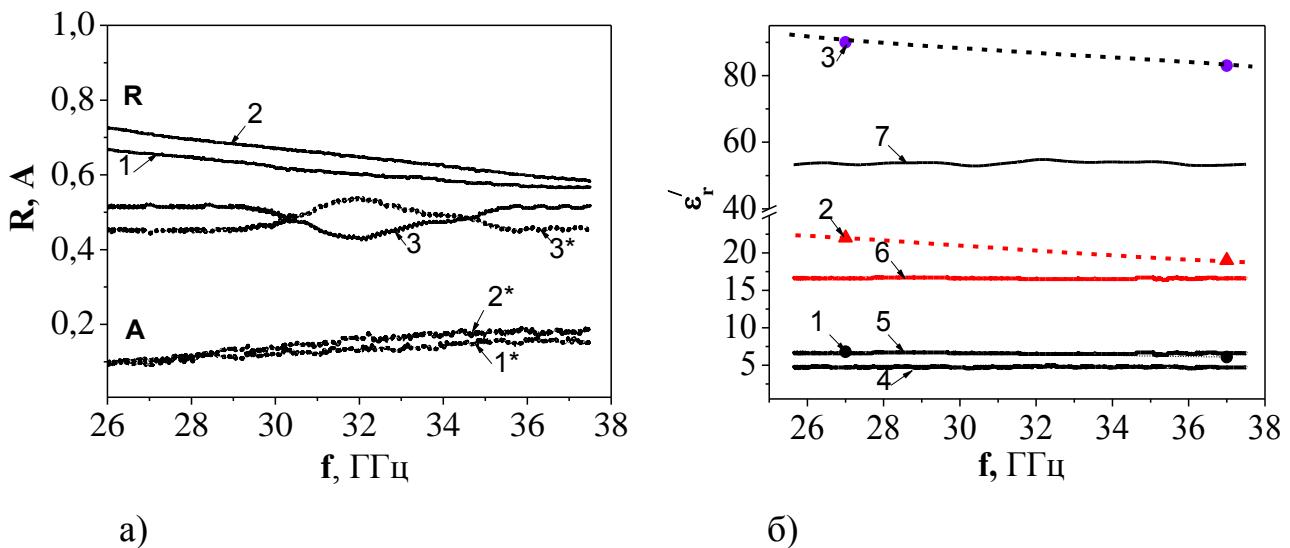


Рис. 5.13. Частотні залежності коефіцієнтів відбиття (R) та поглинання (A) ЕМВ (а) та діелектричної проникності (б) для зразків КМ з різною концентрацією наповнювачів C , ваг.%: а), б) - КМ із ГНП+ВВ, 1 – 3; 2 – 5; 3 – 10; б) КМ із ГНП, 4 – 1; 5 – 2; 6 – 5; 7 – 10

кута втрат, а також коефіцієнту поглинання ЕМВ α (див. табл. 5.3) і для КМ із ГНП ці характеристики практично не залежать від частоти електромагнітного випромінювання у даному інтервалі частот (див. рис. 5.13б). Ці дані близькі до даних, представлених в роботі [378].

Як видно із рис. 5.12, найбільші значення ослаблення ЕМВ спостерігаються для зразків КМ з концентрацією наповнювача 10 ваг.%(0,047 об.ч. ГНП та 0,053 об.ч. (ГНП+ВВ)), і сильне зростання ефективності екранування ЕМВ при такому вмісті наповнювачів є результатом зростання як коефіцієнта поглинання, так і коефіцієнта відбиття ЕМВ в порівнянні із КМ, де вміст наповнювачів лише ~0,016 об.ч. (див. табл. 5.2).

Композити вуглецеві нанотрубки-ЕД20

Екрануючі властивості епоксидних композитів із вуглецевими нанотрубками (ВНТ-ЕД20) забезпечуються, як і у випадку КМ ТРГ-ЕД20, їх високою електропровідністю (див. табл. 5.2). На рисунку 5.14а наведені частотні залежності ослаблення ЕМВ для екранів із КМ з різним вмістом ВНТ і, як видно із наведеного рисунку, спостерігається поступове збільшення

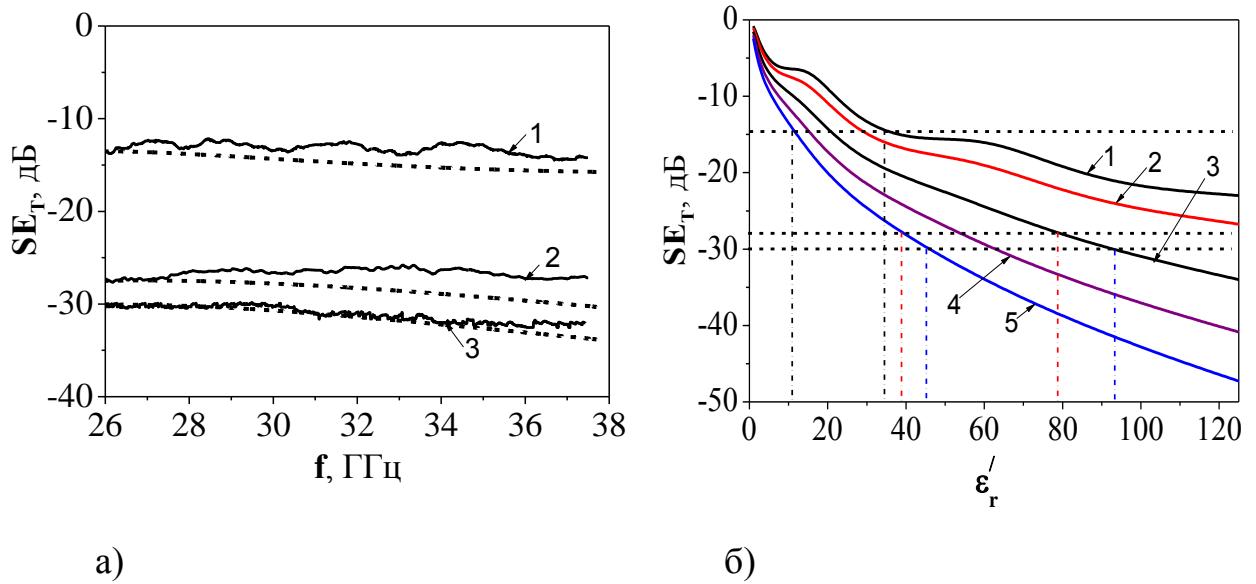


Рис. 5.14. Ослаблення ЕМВ для екранів товщиною 1мм, виготовлених із КМ ВНТ-ЕД20: а) частотні залежності для КМ із різним вмістом ВНТ C , ваг.%: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5, суцільні лінії – експеримент, пунктирні лінії - розрахунок; б) розраховані залежності $SE_T(\epsilon'_r)$ при $f=27$ ГГц для різних значень $\operatorname{tg}\delta$: 1 – 0,3; 2 – 0,4; 3 - 0,6; 4 – 0,8; 5 - 1

величини екранування ЕМВ при зростанні вмісту ВНТ в КМ. Якщо порівняти результати з екранування ЕМВ для КМ ТРГ-ЕД20 та ВНТ-ЕД20, то вони кількісно є дуже подібними, що повністю корелює із даними по електропровідності цих КМ: як у випадку КМ із ТРГ, так і для КМ із ВНТ спостерігались низькі пороги перколяції в електропровідності ($\phi_c = 0,0027$ та 0,0026 об.ч. для КМ із ТРГ та ВНТ, відповідно), що обумовлено, як зазначалось раніше, високорозгалуженою каркасною структурою частинок ТРГ та високим коефіцієнтом форми AR частинок ВНТ (див. табл. 1.4). Визначення постійної розповсюдження $\alpha + i\beta$ і, відповідно, ϵ'_r та $\operatorname{tg}\delta$ для КМ ВНТ-ЕД20 показало досить високі розбіжності для цих величин, визначених при різних товщинах зразка, що може бути пов’язано із високою неоднорідністю зразків КМ. У зв’язку з цим, було проведено розрахунок залежностей ослаблення ЕМВ від величини діелектричної проникності ϵ'_r при різних значеннях $\operatorname{tg}\delta$ і при співставленні цих залежностей із експериментальними даними SE_T визначено

інтервал значень ε_r' та $\operatorname{tg}\delta$ для кожного із зразків ВНТ-ЕД20, дані представлено на рис. 5.14б та в таблиці 5.2. На рис. 5.14а наведено розраховані частотні залежності SE_T із використанням середніх значень ε_r' та $\operatorname{tg}\delta$ (див. табл. 5.3). Основними відмінностями епоксидних КМ із ВНТ є велике значення питомої поверхні розділу фаз наповнювач-полімерна матриця, велика об'ємна частка міжфазних границь і мала середня відстань між частинками наповнювача. Було встановлено, що використання неочищених ВНТ як наповнювача в КМ, із великим вмістом аморфного вуглецю та домішкою металукаталізатору, призводить до суттєво менших значень електропровідності, і відповідно, значно нижчих показників екраниування ЕМВ.

Отже, використовуючи різні за морфологією і рівнем дисперсності вуглецеві наповнювачі, можна отримувати матеріали як із широким спектром електричних характеристик (див. розд. 2), так і з досить різними електродинамічними характеристиками (σ , ε_r' , ε_r'' та $\operatorname{tg}\delta$) і, відповідно, із широким спектром екраниуючих характеристик, таких як коефіцієнти відбиття та поглинання ЕМВ, які визначають рівень взаємодії ЕМВ з композитним матеріалом. Визначивши електропровідність та комплексну діелектричну проникність КМ, можна проводити розрахунок ефективності екраниування ЕМВ в залежності від товщини екрану. На рис. 5.15 представлена розраховані залежності величини SE_T від товщини нескінченого плоского екрану для різних типів досліджених КМ. На цьому ж рисунку для порівняння наведено розрахункові дані для пресованого зразка ТРГ. Як видно із наведеного рисунка, величина SE_T є осцилюючою і зростаючою функцією від товщини екрану l для всіх передставлених на рис. 5.15а композитів і амплітуда цих осциляцій зменшується при збільшенні товщини екрану і зростанні коефіцієнта поглинання ЕМВ α (див. спів. (5.16-5.18) і дані табл. 5.2).

Підсумовуючи представлені вище дані із електродинамічних характеристик епоксидних композитів, проведемо короткий порівняльний аналіз отриманих результатів з метою визначення взаємозв'язку між

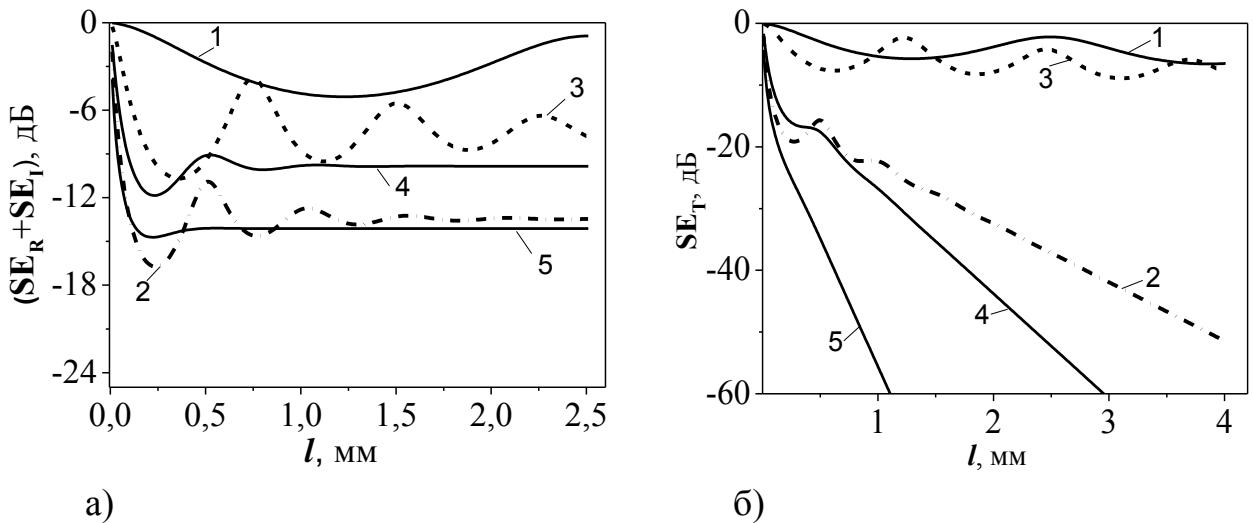


Рис. 5.15. Розраховані залежності величин $SE_R + SE_I$ (а) та ефективності екранування SE_T ЕМВ (б) від товщини плоского екрану із матеріалів КМ вуглець-ЕД20 із різним типом наповнювача: 1 – 5ваг.%Гр.; 2 – 2ваг.%ТРГ; 3 – 5ваг.%ГНП; 4 – 5ваг.%ВНТ; 5 – компактований ТРГ, частота ЕМВ $f = 27\text{ГГц}$

електродинамічними параметрами КМ і характеристиками екранування ЕМВ.

На рис. 5.16 наведено величини SE_T для епоксидних композитів із однаковим вмістом (10 ваг.%) графітового наповнювача різної дисперсності в залежності від частоти та величини їх електропровідності, а на рис. 5.17 представлена величини SE_T для всіх типів досліджених КМ (із різним вмістом наповнювача) в залежності від їх електропровідності. Отже, як видно із рис. 5.16-5.17, ефективність екранування ЕМВ збільшується при збільшенні електропровідності композитів і для цих величин виявлено наступний емпіричній зв’язок: $SE_T \approx a \cdot \exp(\lg \sigma_{dc} / 4) + b$, де a , b - константи. Так, SE_T мінімальна для КМ із дисперсним природним графітом Гр. (з низьким AR), максимальна для КМ із частинками ТРГ (які легко формують неперервний електропровідний кластер в епоксидній матриці завдяки комірчастій структурі частинок) і зменшується (так само, як зменшується і електропровідність σ_{dc}) при збільшенні рівня дисперсності ТРГ (розшарування на окремі фрагменти, а потім на окремі графітові нанопластиинки).

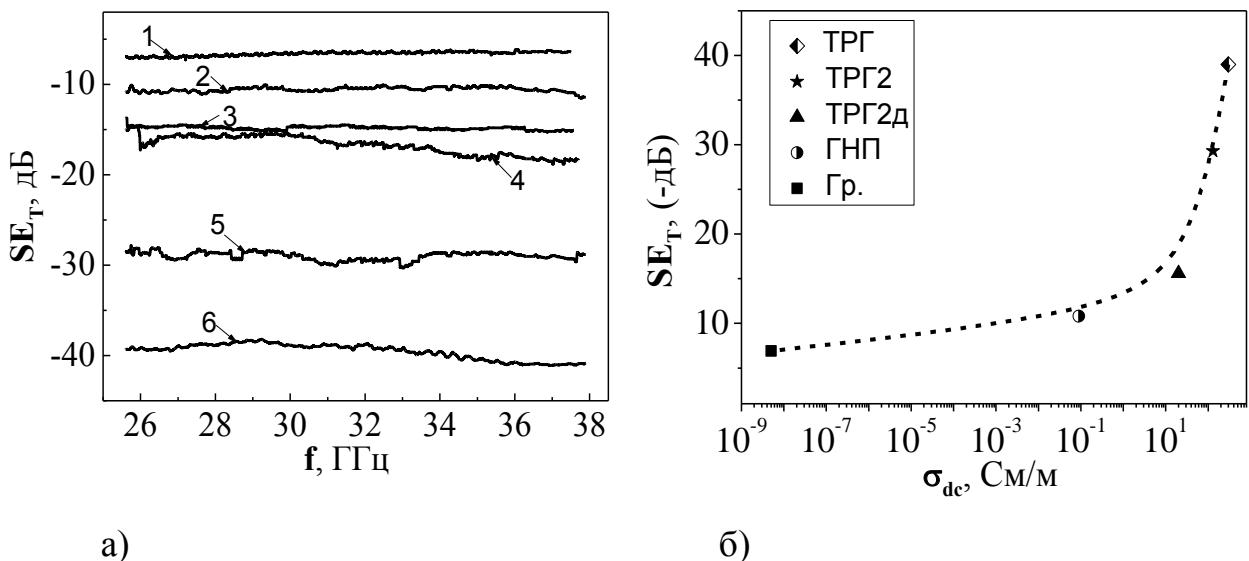


Рис. 5.16. Ефективність екранування ЕМВ в залежності від частоти ЕМВ (а) та від електропровідності (б) для епоксидних КМ із різними типами графітових наповнювачів, вміст 10 ваг.%, $f=27$ ГГц, $l \approx 0,7$ мм: 1 – Гр.; 2 – ГНП; 3 – (ГНП+ВВ); 4 - ТРГ2Д; 5 – ТРГ2; 6 – ТРГ

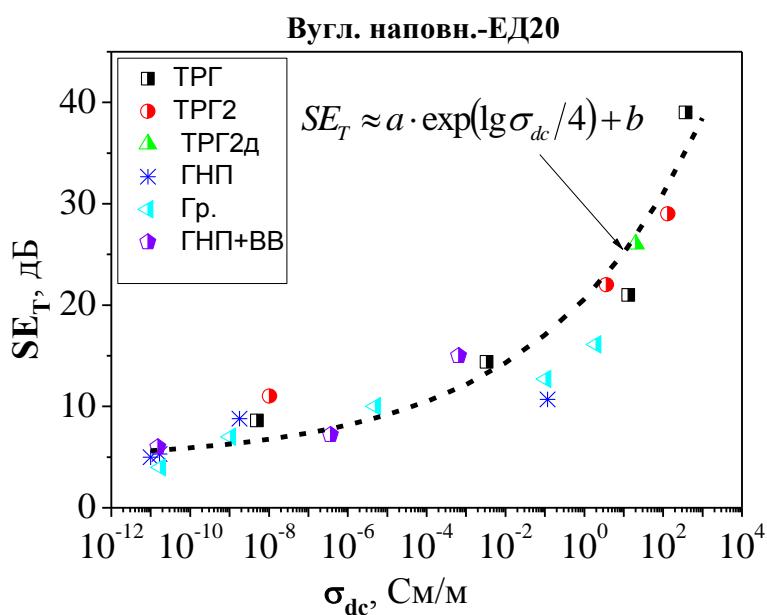


Рис. 5.17. Ефективність екранування ЕМВ в залежності від електропровідності КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів ($f=27$ ГГц)

На рис. 5.18, 5.19 наведено експериментальні залежності величин діелектричної проникності ε'_r , ε''_r , тангенсу кута втрат $\tan\delta$ і коефіцієнту поглинання ЕМВ α в епоксидних КМ залежно від вмісту різних типів вуглецевих наповнювачів. Як видно із наведених рисунків, найбільші значення

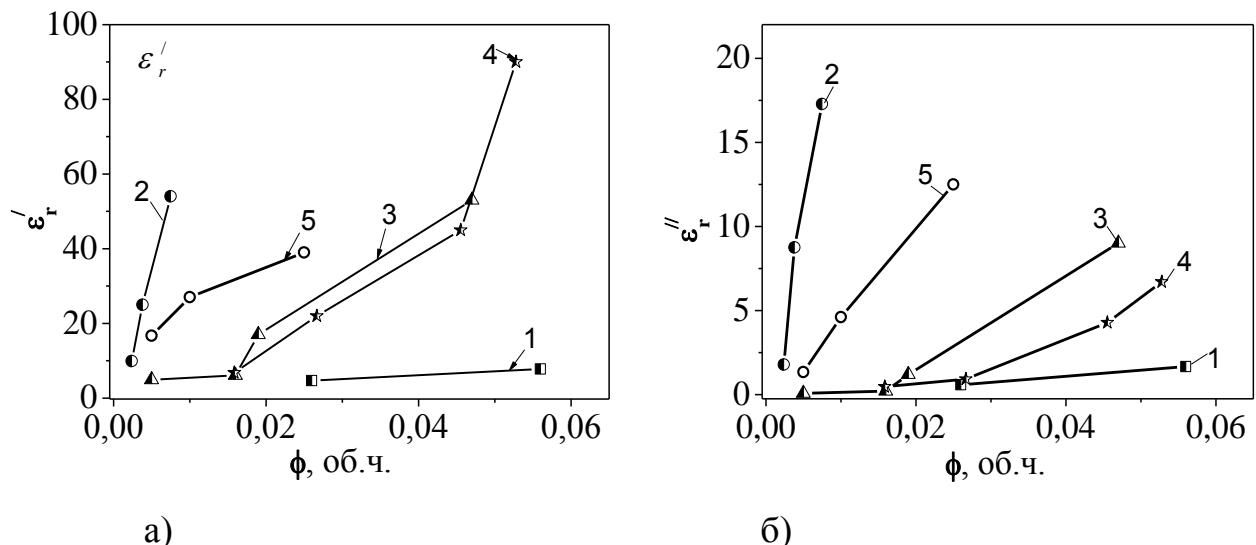


Рис. 5.18. Дійсна ε'_r (а) та уявна ε''_r (б) частини діелектричної проникності КМ вуглець-ЕД20 в залежності від вмісту наповнювача при $f=27$ ГГц: 1- Гр.; 2 – ТРГ; 3 – ГНП; 4 – (ГНП+ВВ); 5 - ВНТ

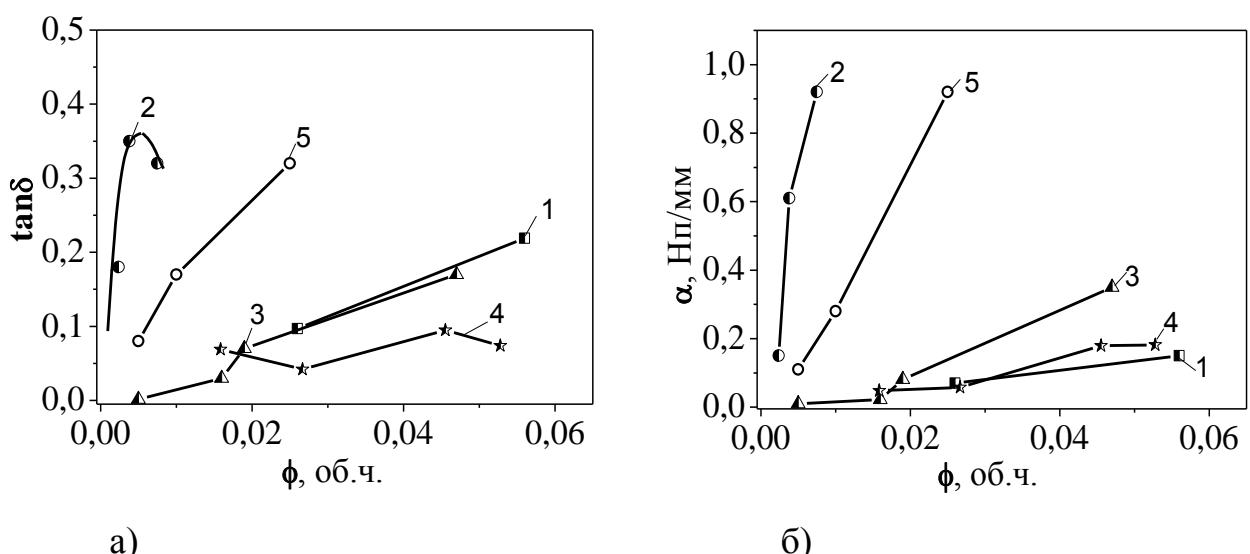


Рис. 5.19. Коефіцієнт поглинання α та $\tan\delta$ КМ вуглець-ЕД20 в залежності від вмісту наповнювача при $f=27$ ГГц: 1- Гр.; 2 – ТРГ; 3 – ГНП; 4 – (ГНП+ВВ); 5 - ВНТ

діелектричної проникності, як реальної частини ε'_r , так і уявної ε''_r , а також значення коефіцієнту поглинання ЕМВ α спостерігається для КМ із ТРГ, що призводить до значного ослаблення електромагнітного випромінювання.

Якісно концентраційні залежності діелектричної проникності ε'_r для КМ із різними типами графітових наповнювачів корелюють із переколяційними залежностями електропровідності (див. рис. 2.4, 2.5). Так, для КМ із ТРГ різке зростання ε'_r спостерігається в області переколяційного переходу електропровідності ($C_c = 0,68$ ваг.% або $\phi_c = 0,0027$ об.ч. ТРГ), а у випадку КМ із ГНП та дисперсним графітом (Гр.) це зростання ε'_r є не таким вираженим, як і для електропровідності КМ, де переколяційний перехід є відносно широким. Для КМ із ВНТ характер зміни величини $tg\delta$ корелює із даними, отриманими для КМ із одностінними вуглецевими нанотрубками на основі поліуретану в інтервалі частот 8,2-12,4 ГГц [363].

Отже, можна зробити висновок, що модель екронування ЕМВ для суцільних середовищ може бути застосована для композитних матеріалів, які є гетерогенними структурами із великою кількістю міжфазних границь, але існують певні умови використання:

- 1) для КМ із високою електропровідністю – пресовані зразки ТРГ, ТРГ-Ме – необхідно робити поправку на параметр електропровідності;
- 2) в полімерних КМ із невисоким вмістом вуглецевих наповнювачів при розрахунках використовуються показники ефективної діелектричної проникності, яка буде залежати як від об'ємного вмісту електропровідного наповнювача, так і від його структурно-морфологічних характеристик і розподілу в полімерній матриці.

5.4. Моделювання діелектричної проникності КМ з нанорозмірними вуглецевими наповнювачами

У випадку полімерних композитів із електропровідними наповнювачами у вигляді частинок з високим коефіцієнтом форми AR (вуглецеві нанотрубки, графітові нанопластинки, вуглецеві нановолокна) для опису ефективної

діелектричної проникності найбільш придатною є модель Максвелла-Гарнетта [364, 379], яка враховує діелектричну проникність компонентів КМ, об'ємний вміст і форму частинок електропровідного наповнювача. В рамках цієї моделі діелектрична проникність КМ з ізотропно розподіленим наповнювачем описується наступним виразом:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_p + \varepsilon_p \frac{\frac{\phi}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_p}{\varepsilon_p + N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_p)}}{1 - \frac{\phi}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p + N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_p)}} , \quad (5.23)$$

де ε_{eff} - ефективна діелектрична проникність композиту, ε_i та ε_p - діелектричні константи наповнювача та матриці, відповідно, ϕ - об'ємна частка наповнювача в КМ, N_j - фактор деполяризації частинок у вигляді еліпсоїдів в напрямках x , y , z .

Для видовжених еліпсоїдів (наприклад для нановолокон, нанотрубок), коли $a_x > a_y = a_z$, де a_x , a_y , a_z - напіввісі еліпсоїду, параметри деполяризації описуються наступними виразами:

$$N_x = \frac{(1-e^2)}{2e^3} \cdot \left(\ln \frac{(1+e)}{(1-e)} - 2e \right) , \quad (5.24)$$

$$N_y = N_z = \frac{(1-N_x)}{2} , \quad e = \sqrt{1 - a_y^2/a_x^2} .$$

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

$$N_x = \frac{(1+e^2)}{e^3} \cdot (e - \operatorname{Arctg}(e)) , \quad N_y = N_z = \frac{(1-N_x)}{2} , \quad e = \sqrt{D^2/h^2 - 1} . \quad (5.25)$$

Використовуючи співвідношення (5.23) і знаючи вихідні параметри компонентів композиту, можна розраховувати ефективну діелектричну проникність композитів для заданих концентрацій наповнювача, що не перевищують порогу перколяції. В цьому випадку частинки наповнювача є

ізольованими (наскрізної електропровідності ще не існує), в електричному полі сильно проявляється ефект поляризації Максвелла-Вагнера-Сіларса [374, 380, 381], що призводить до високих значень діелектричної проникності в таких КМ. Суть ефекту полягає в тому, що в КМ, що складається із двох різних компонентів, для яких $\varepsilon'_1\sigma_2 \neq \varepsilon'_2\sigma_1$ під дією прикладеного електричного поля із часом на міжфазних границях накопичуються заряди і ізольовані частинки електропровідного наповнювача можна розглядати як штучні диполі, які поляризуються в електричному полі. В КМ із ГНП завдяки їх 2D-структурі площа міжфазних границь є великою в порівнянні із іншими нанонаповнювачами і тому велика кількість зарядів накопичується на цих міжфазних границях, що призводить до великої діелектричної проникності цих матеріалів за рахунок сильної міжфазної поляризації [369].

В роботах [382, 383] було показано, що величина діелектричної проникності КМ із вуглецевими волокнами суттєво залежить як від вмісту електропровідного наповнювача, так і від фактору деполяризації частинок наповнювача. При високому аспектному відношенні розмірів частинок наповнювача (наприклад від 100 до 500), величина ефективної діелектричної проникності може сягати відносно високих значень – 2000-3000 в широкому інтервалі частот – від низьких до 10 ГГц. Крім того, було виявлено, що частотна залежність ефективної діелектричної проникності композиту задовільно описується в рамках моделі Дебая, що використовується для опису діелектричної проникності полімерних матеріалів [384]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{eff\infty} + \frac{\varepsilon_{effs} - \varepsilon_{eff\infty}}{1 - i\omega\tau_{eff}}, \quad (5.26)$$

де $\varepsilon_{eff\infty}$ та ε_{effs} – статична та оптична діелектричні проникності композиту, τ_{eff} – дебаєвський час релаксації, який обернено пропорційний величині електропровідності частинок наповнювача $\tau_{eff} \sim 1/\sigma_i$.

I, відповідно, частотні залежності дійсної та уявної складових діелектричної проникності композиту із електропровідними наповнювачами

описуються наступними співвідношеннями:

$$\varepsilon'_{eff}(T) = \varepsilon_{eff\infty} + \frac{\varepsilon_{effs} - \varepsilon_{eff\infty}}{1 + (\omega\tau_{eff})^2}, \quad \varepsilon''_{eff}(T) = \frac{\varepsilon_{effs} - \varepsilon_{eff\infty}}{1 + (\omega\tau_{eff})^2} \omega\tau_{eff}. \quad (5.27)$$

Графічно дійсна та уявна частини діелектричної проникності представлені на рис. 5.20а.

Порівнюючи ці рівняння (5.26), (5.27) із класичними рівняннями Дебая для полімерних матеріалів, можна побачити, що в композиті виникає діелектричний релаксаційний процес, що за формою не відрізняється від процесу, пов'язаного із дипольною орієнтацією в полімерах.

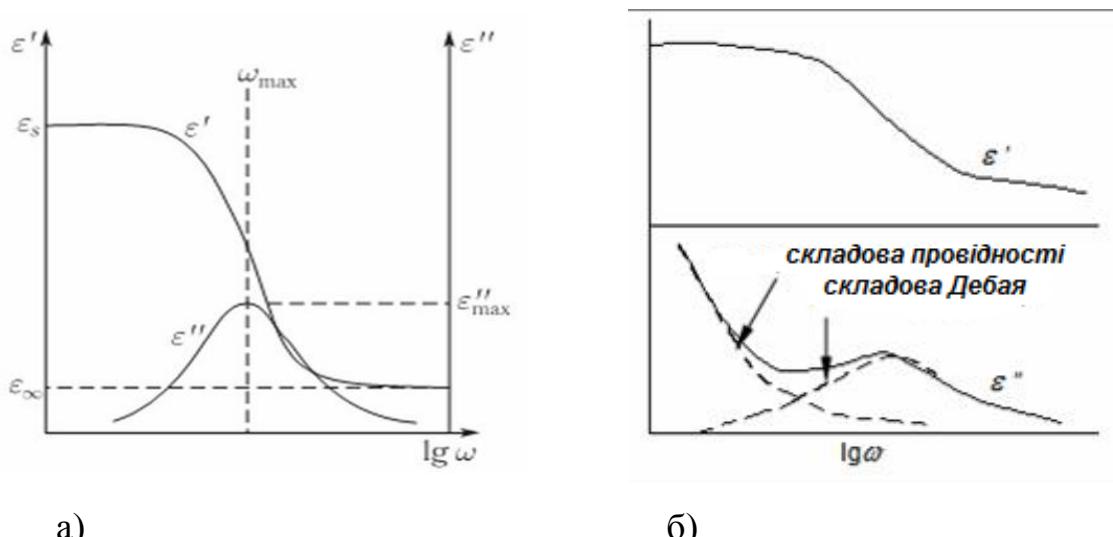


Рис. 5.20. Дійсна та уявна складові діелектричної проникності в моделі Дебая: а) частинки наповнювача ізольовані ($\phi \leq \phi_c$), б) наявність наскрізної електропровідності ($\phi > \phi_c$) [385]

Із рівнянь випливає, що час релаксації зменшується із збільшенням електропровідності матеріалу наповнювача, а пік $tg\delta$ може зсуватися в область радіочастот. В роботах [382-384] було розглянуто вплив коефіцієнту форми частинок наповнювача на діелектричну проникність композиту, і показано, якщо частинки наповнювача видовжені в напрямку електричного поля, то збільшується інтенсивність піку діелектричних втрат, а його положення зсувається в область більш низьких частот.

При наявності наскрізної електропровідності в композиті рівняння Дебая має наступний вигляд [386]:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_{eff\infty} + \frac{\epsilon_{effs} - \epsilon_{eff\infty}}{1 - i\omega\tau_{eff}} - i \frac{\sigma_{dc(eff)}}{\omega\epsilon_0}. \quad (5.28)$$

Дійсна та уявна складові діелектричної проникності в залежності від частоти для цього випадку представлені на рис. 5.20б.

Еволюція процесу зміни діелектричної проникності в нанокомпозитах із зміною вмісту ГНП може бути розділена на три етапи (I, II, та III). Спочатку, як показано в першій частині (рис. 5.21), коли невелика кількість ГНП внесена в полімерну матрицю, формуються окремі структури мініконденсаторів, що призводить до невеликого збільшення діелектричної проникності щодо чистого полімеру і при подальшому зростанні вмісту ГНП діелектрична проникність поступово підвищується.

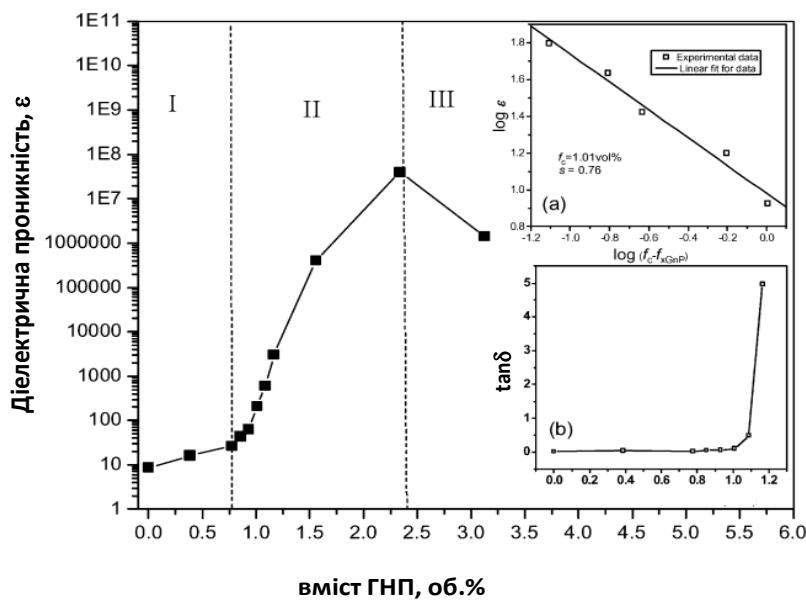


Рис. 5.21. Ефективна діелектрична проникність композитів ПВДФ/ГНП як функція об'ємного вмісту ГНП, виміряна при кімнатній температурі і частоті 1000 Гц [151]

При наближенні до порогу перколяції (область II рис. 5.21), кількість графітових пластинок, ізольованих одна від одної дуже тонкими шарами

полімеру, відносно висока в нанокомпозиті і, відповідно, висока кількість утворюваних ними мініконденсаторів, що призводить до високої величини діелектричної проникності. І навіть після проходження порогу переколяції діелектрична проникність КМ продовжує зростати, оскільки, як і раніше, гарно дисперговані в полімерній матриці графітові нанопластинки покриті тонким шаром полімеру. При подальшому зростанні вмісту ГНП відбувається зменшення діелектричної проникності (див. частину III рис. 5.21), у зв'язку з формуванням широкої мережі струмопровідних шляхів із частинок ГНП і виникненню струмів витоку в КМ (електричні втрати) [387].

В рамках моделі Максвелла-Гарнетта було проведено розрахунок концентраційних залежностей величин діелектричної проникності для КМ із пластинчастими наповнювачами з різними величинами коефіцієнту форми AR і результати наведено на рис. 5.22 а, б. Як видно із рисунків, при збільшенні коефіцієнту форми AR наповнювача дійсна та уявна частини діелектричної проникності значно зростають за рахунок збільшення поляризованості так званих «штучних диполів» – електропровідних анізометричних частинок вуглецевого наповнювача. На рис. 5.22 в, г наведено експериментальні та розраховані (пунктирними лініями) за формулами (5.23) і (5.25) концентраційні залежності діелектричної проникності досліджуваних КМ із дисперсним графітом Гр. і графітовими нанопластинками ГНП, які суттєво відрізняються за величиною аспектного відношення AR . Як видно із рисунків 5.22 в, г, 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 , і, відповідно, зростає ефективність екронування ЕМВ.

Проведений в рамках моделі Максвелла-Гарнетта розрахунок частотних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної проникності для КМ із ГНП і дисперсним графітом Гр. для концентрацій наповнювача, коли частинки наповнювача ще можна вважати умовно ізольованими (дані наведено на

рис. 5.23), дозволяє визначити частотний діапазон, в якому діелектрична проникність, і відповідно, коефіцієнт ослаблення ЕМВ для цих КМ вуглець-полімер є слабко залежними від частоти ЕМВ.

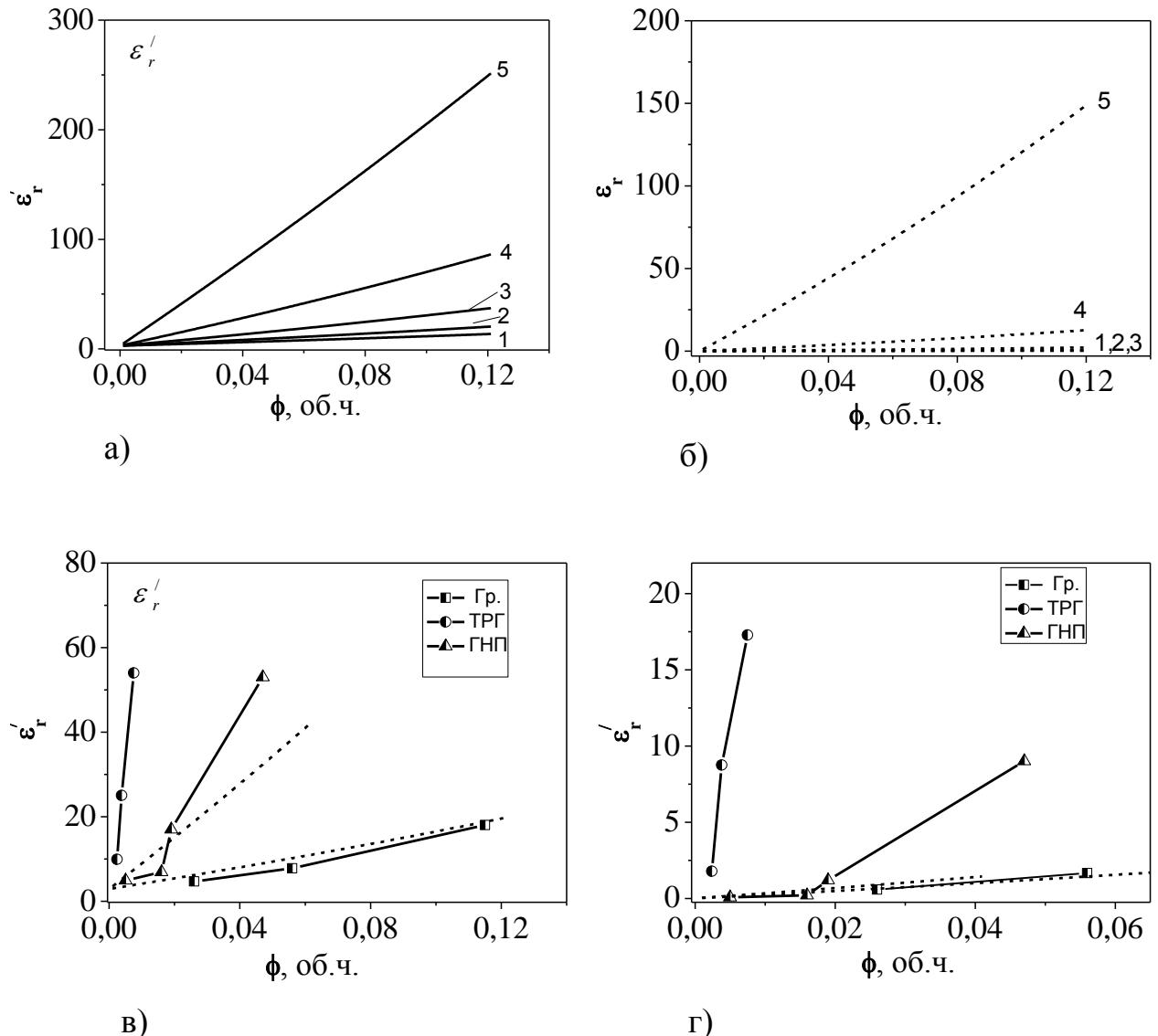


Рис. 5.22. Концентраційні залежності діелектричної проникності (ϵ'_r та ϵ''_r): (а), (б) – розрахунок в рамках моделі Максвелла-Гарнетта при $f=27$ ГГц, $\sigma_f=1.0 \cdot 10^4$ См/м для різних AR : 1 – 30; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 250; 5 - 1000; (в),(г) - досліджувані КМ: точки – експеримент, пунктирні 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

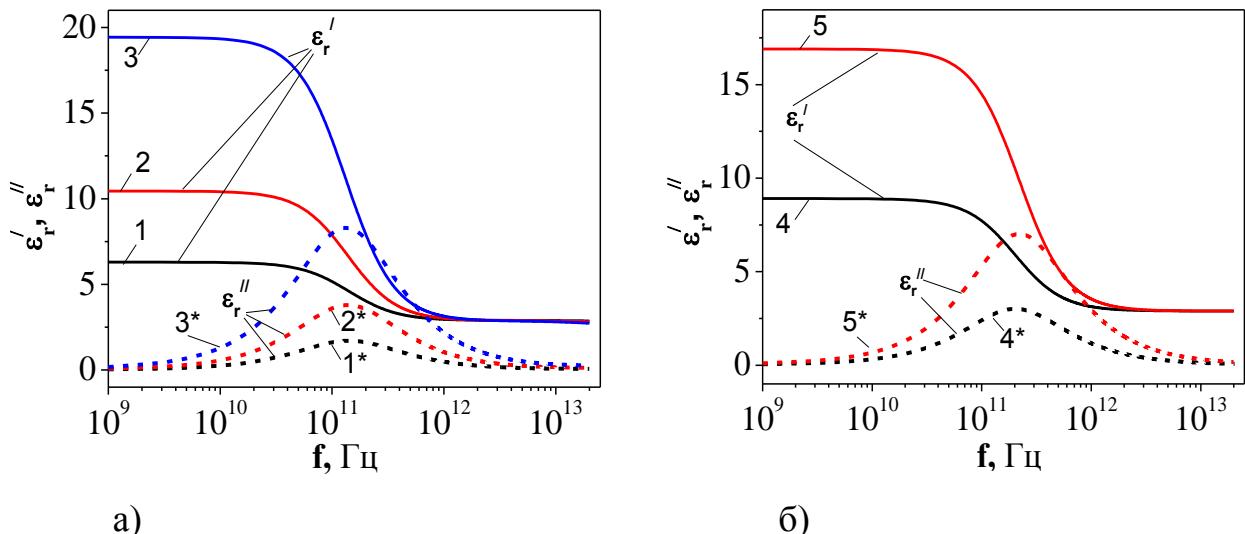


Рис. 5.23. Частотні залежності діелектричної проникності для досліджуваних КМ: (а) - Гр.-ЕД20, $AR = 50$, $\sigma(\text{Гр.}) = 1,5 \cdot 10^3 \text{ См/м}$, із вмістом Гр. C , ваг.%: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; (б) - ГНП-ЕД20, $AR = 240$, $\sigma(\text{ГНП}) = 1,0 \cdot 10^4 \text{ См/м}$, із вмістом ГНП C , ваг.%: 4 - 2; 5 - 5

5.5. Моделювання електропровідності при змінному струмі

Як було показано в [388, 389], для полімерних композитних матеріалів з низьким вмістом електропровідного наповнювача (поблизу порогу перколяції і вище) значне збільшення електропровідності спостерігалося в діапазоні високих частот ЕМВ. Частотні залежності електропровідності можуть бути описані наступним співвідношенням:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + K \cdot \omega^s \quad (5.29)$$

де σ_{dc} - гранична провідність при $\omega \rightarrow 0$, $\omega = 2\pi f$ - кутова частота, K і s - параметри, залежні від температури і вмісту наповнювача [388, 390]. Рівняння (5.29) часто називають «універсальним законом змінного струму», оскільки воно задовільно описує реакцію щодо змінного струму різних типів матеріалів, які можуть бути класифіковані як невпорядковані тверді тіла [390, 391]. Одна з найцікавіших моделей, наявних в літературі для провідності при змінному

струмі невпорядкованих твердих речовин, є модель випадкових вільно-енергетичних бар'єрів (яка ще називається симетрична стрибкова модель), запропонована Дуре [391]. Ця модель розглядає тільки стрибки між найближчими станами з однаковою ймовірністю і дає наступне співвідношення для провідності при змінному струмі в невпорядкованих твердих тілах:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} \left[\frac{i\omega\tau}{\ln(1+i\omega\tau)} \right], \quad (5.30)$$

де τ - час релаксації (тривалість стрибка в стрибковій провідності). Було показано, що модель випадкових вільно-енергетичних бар'єрів задовільно описує експериментальні дані для ряду невпорядкованих твердих тіл. Використовуючи експериментально виміряні значення σ_{dc} , ε'_r , $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ для високих частот і співвідношення $\varepsilon''_r = \sigma_{ac}/(\varepsilon_0\omega)$ була реконструйована частотна залежність електропровідності, виходячи з рівнянь (5.29) і (5.30) і визначена критична частота f_c , що відповідає моменту зростання електропровідності ((для $f \geq f_c$ σ_{ac} збільшується з f). Відповідні дані представлені на рисунку 5.24.

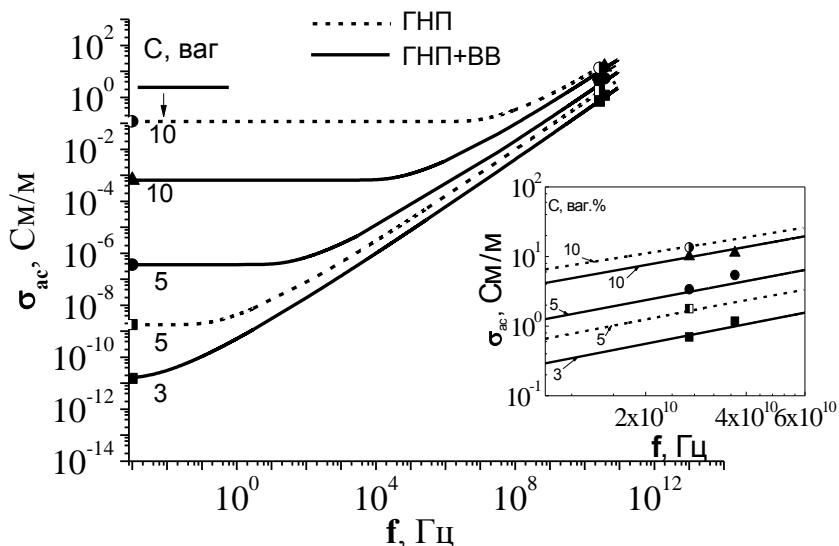


Рис. 5.24. Реконструйовані залежності $\sigma_{ac}(f)$ (суцільні та пунктирні криві) для КМ ГНП-ЕД20 та ГНП+ВВ-ЕД20, символи \bullet , \blacktriangle , \blacksquare - експеримент

У таблиці 5.3 наведено параметри s , τ і K , при яких розрахункові значення $\sigma_{ac}(f)$ співпадають з вимірюними даними для σ_{dc} , а також для σ_{ac} , визначеними із експериментальних значень $\varepsilon_r^{\prime\prime}$, а на рис. 5.25 представлена дані з критичної частоти f_c та часу релаксації τ в залежності від електропровідності σ_{dc} композитів.

Таблиця 5.3

Критична частота f_c , параметр s , K та час релаксації τ для вуглець-епоксидних композитів

C , ваг.%	f_c , Гц	τ , с	K	f_c , Гц	τ , с	K
ГНП-ЕД20, $s = 0,9$				ГНП+ВВ-ЕД20, $s = 0,9$		
1	$3 \cdot 10^{-3}$	60	$5,0 \cdot 10^{-11}$			
2	$6 \cdot 10^{-3}$	60	$1,5 \cdot 10^{-10}$			
3				$7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^{-10}$
5	0,17	2,5	$7,0 \cdot 10^{-10}$	35	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
10	$8 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$

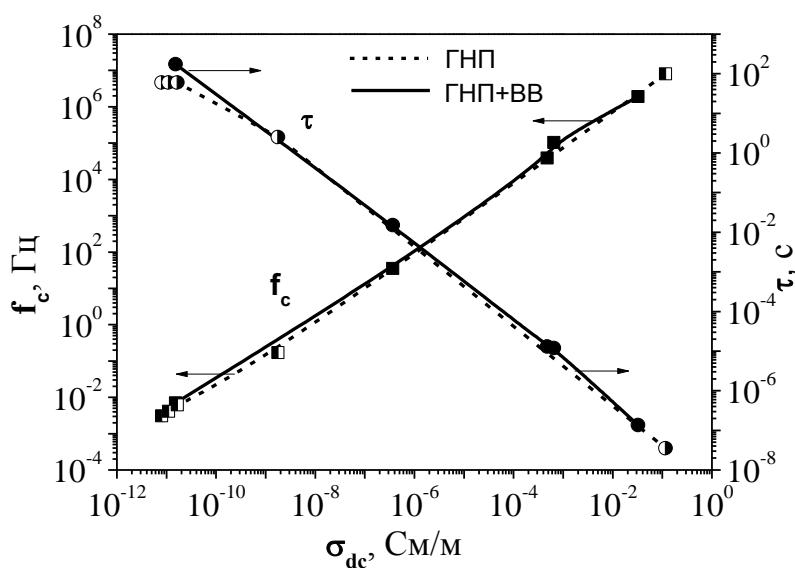


Рис. 5.25. Критична частота f_c і час релаксації τ в залежності від електропровідності σ_{dc} КМ ГНП-ЕД20 та ГНП+ВВ-ЕД20

Ефект збільшення електропровідності з частотою пов'язаний із фрактальною природою електропровідної сітки в КМ [392]. Значення критичної частоти f_c залежить від вмісту провідного наповнювача і від кореляційної довжини системи. Зростання провідності може бути інтерпретоване як результат зменшення довжини перескоків носіїв заряду при збільшенні частоти. Коли ця довжина менша або дорівнює довжині кореляції (це відповідає частоті $f \geq f_c$), динаміка носіїв заряду чутлива до фрактальної природи електропровідної сітки із частинок наповнювача.

Як видно з рис. 5.25, для більш високих значень провідності σ_{dc} спостерігаються більш високі значення критичної частоти f_c і більш низькі значення часу релаксації τ . Такі зміни f_c та τ із збільшенням σ_{dc} свідчать про формування високорозгалуженого кластеру із провідних частинок наповнювача і значне зменшення кількості тупиківих гілок у кластері, між якими відбуваються стрибки носіїв заряду під дією ЕМВ. У цьому випадку майже всі частинки наповнювача безпосередньо беруть участь в електронному транспорті і, таким чином, внесок стрибкової (або тунельної) провідності зменшується.

Висновки по розділу 5

1. Досліджено електродинамічні характеристики пресованих зразків терморозширеного графіту і ТРГ-Ме (Ni, Co та Cu) в діапазоні частот 25,5-37,5 ГГц. Виявлено збільшення коефіцієнту ослаблення електромагнітного випромінювання в КМ ТРГ-Ме в порівнянні із ТРГ, що обумовлено зростанням як коефіцієнту відбиття, так і поглинання ЕМВ за рахунок додаткової кількості вільних носіїв заряду металевого компонента, що ефективно взаємодіють із ЕМВ.
2. В рамках моделі екранування ЕМВ з використанням експериментальних частотних залежностей коефіцієнтів відбиття R та проходження T ЕМВ для КМ ТРГ ТРГ-Ме визначено коефіцієнт поглинання α , комплексну

діелектричну проникність ε_r^* і проведено розрахунки ефективності екранування ЕМВ в залежності від товщини екрану l .

3. Досліджено характеристики екранування (коєфіцієнт відбиття та проходження ЕМВ) і комплексну діелектричну проникність ε_r^* епоксидних композитів із вуглецевими наповнювачами різної структури та морфології.

4. В рамках моделі Максвелла-Гарнетта встановлено кореляцію між структурно-морфологічними особливостями частинок наповнювача і величиною діелектричної проникності ε_r^* і показано її значне зростання при збільшенні коефіцієнту форми частинок наповнювача.

5. В рамках моделі екранування ЕМВ визначено відносний внесок кожного із механізмів ослаблення ЕМВ – відбиття та поглинання – для всіх типів розроблених КМ в залежності від частоти ЕМВ і товщини плоского екрану l .

6. Встановлено, що електропровідність КМ із ГНП значно зростає у змінному електромагнітному полі, що пояснюється в рамках моделі Дуре для гетерогенних систем проявом стрибкового (або тунельного) механізму електропровідності, активація якого починається з частоти f_c ЕМВ. Спостережуване збільшення критичної частоти f_c і зменшення часу релаксації τ (тривалість стрибків) із збільшенням вмісту наповнювача викликано утворенням великих розгалужених кластерів із частинок наповнювача з невеликою кількістю тупікових гілок (мертвих кінців), що сприяє збільшенню числа прямих електричних шляхів і зменшенню ролі стрибкового (або тунельного) механізмів електропровідності.

Результати досліджень електродинамічних характеристик розроблених КМ на основі ТРГ та епоксидних КМ із різними типами вуглецевих наповнювачів наведені в даному розділі, опубліковані в роботах [250, 393-407].

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СТРУКТУР ІЗ ЗАДАНИМ ПРОСТОРОВИМ РОЗПОДІЛОМ КОМПОНЕНТІВ

Використання як наповнювачів полімерних матриць частинок різної структури та морфології, в тому числі анізометричних з анізотропними електричними, тепловими та механічними властивостями визначає все різноманіття утворюваних цими наповнювачами просторових структур в КМ і, відповідно, впливає на рівень анізотропії електричних, теплових характеристик КМ і характер взаємодії електромагнітного випромінювання з такими гетерогенними структурами. Змінюючи просторовий розподіл електропровідного наповнювача в таких композитних структурах, можна керувати рівнем взаємодії ЕМВ з такою структурою. Так, для отримання необхідного рівня екранування електромагнітного випромінювання дуже часто створюють екрани, в яких такі характеристики, як електропровідність, діелектрична проникність, магнітна проникність не є постійними по всій товщині екрану, а змінюються, і до того можуть бути різними в різних напрямках зразка. Для створення таких структур можна використовувати різні методи – це виготовлення багатошарових екранів із змінною величиною електропровідності і діелектричної проникності [408-409], розробка екранів із композитного матеріалу з градієнтним розподілом за концентрацією електропровідного наповнювача в матриці [410-413], виготовлення матеріалів з орієнтованим просторовим розподілом анізотропних анізометричних частинок компонентів [35, 36, 414]. На рис. 6.1 схематично зображені декілька типів таких структур. Використання таких структур при виготовленні захисних екранів дає можливість варіювати характеристики відбиття та поглинання ЕМВ в широких межах, а також забезпечувати резонансне поглинання ЕМВ, варіюючи при цьому ширину полоси поглинання ЕМВ.

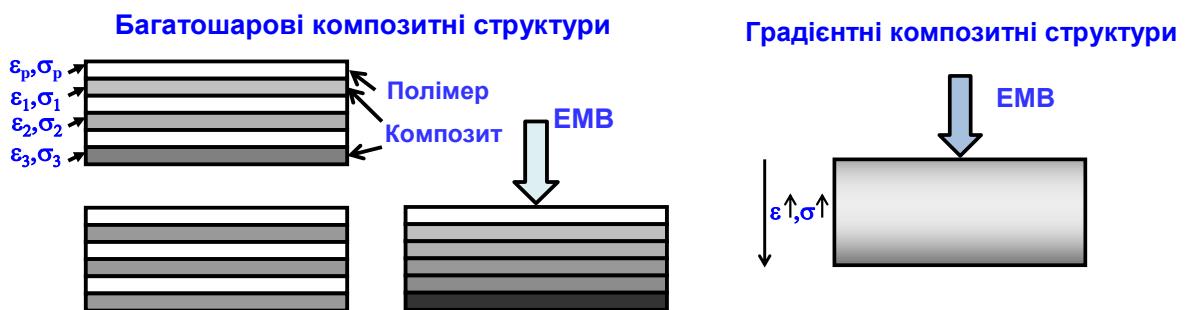


Рис. 6.1. Схематичне зображення шаруватих (а) та градієнтних (б) композитних структур дисперсний наповнювач-полімер.

6.1. Композитні структури з градієнтним розподілом наповнювача для екранування ЕМВ

В даному підрозділі представлені результати дослідження екрануючих характеристик створених полімерних композитів із градієнтним розподілом за концентрацією електропровідного компонента в полімерній матриці. Використання таких градієнтних структур в якості екранів електромагнітного випромінення є перспективним, оскільки при розповсюдженні ЕМВ в напрямку збільшення концентрації електропровідного наповнювача (тобто в напрямку збільшення електропровідності КМ [411-413]), можна значно зменшити коефіцієнт відбиття ЕМВ від передньої стінки екрану (що є дуже важливим) і відповідно, збільшити коефіцієнт поглинання ЕМВ в товщі экрану, в той час як ефективність екранування залишається практично однаковою як при розповсюдженні ЕМВ вздовж напрямку збільшення концентрації наповнювача, так і в оберненому напрямку. Отже, такі градієнтні композити привабливі тим, що їх параметри взаємодії з електромагнітним випромінюванням можна змінювати в широких межах як щодо поглинання електромагнітної енергії, так і щодо її відбиття. Отримання КМ з градієнтним розподілом електропровідного наповнювача в полімерній матриці проводиться за рахунок розшарування рідкої суміші полімер-дисперсний наповнювач в центрифузі [410-415]. Для створення градієнтних структур в якості

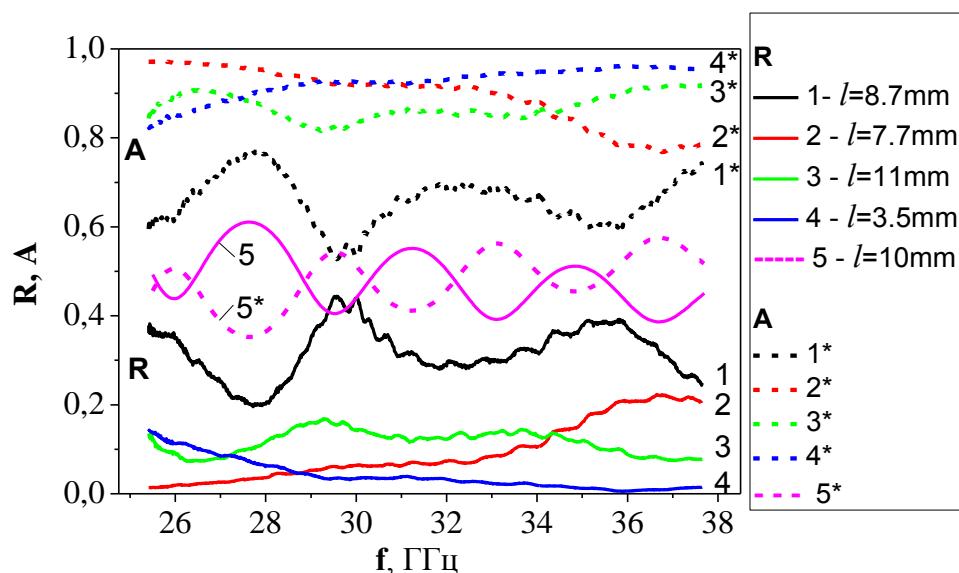
наповнювача епоксидної матриці ЕД20 використовувались графітові нанопластинки. Змінюючи концентрацію наповнювача C в полімерній матриці (від 1 до 10 ваг.%), кількість обертів центрифуги ω (3000-6000 об/хв.), час центрифугування t , кількість суміші M графіт-ЕД20+отверджувач ПЕПА та її в'язкість, можна отримувати КМ з різним ступенем градієнту концентрації наповнювача вздовж однієї із осей зразка КМ: від лінійного зменшення концентрації по висоті пробірки (при невеликих t) до різкого розшарування наповнювача і розчину полімеру (при великих ω і t). Оскільки існує певний розподіл наночастинок графіту за розмірами (товщина та діаметр), в результаті центрифугування рідкої суміші ГНП-ЕД20 відбувається ще й сепарація частинок за розмірами: розмір частинок збільшується в напрямку від центрової сили, збільшується в тому ж напрямку і концентрація наповнювача. Крім того, чим вищий ступінь анізометрії частинок наповнювача (високий AR), тим більшого градієнту концентрації наповнювача можна досягти при центрифугуванні. Були отримані чотири типи КМ із 5 ваг.% ГНП, з різним градієнтним розподілом ГНП, який забезпечувався різною швидкістю обертання центрифуги – 3000(1), 4000(2), 5000(3) та 6000(4) об./хв., із яких вирізались пластинки з градієнтом концентрації наповнювача по товщині пластинки l і це, відповідно зразки №1, 2, 3 та 4.

Такі електромагнітні екрани характеризуються градієнтним значенням електропровідності, яка підвищується вздовж напрямку поширення ЕМВ і максимальна на протилежній границі екрану, де максимальна концентрація графітового наповнювача. Тобто по товщині зразка (екрану) можна спостерігати явище, аналогічне перколоції електропровідності в наповнених полімерних матеріалах: початкові шари екрану є практично діелектрики, а наступні вздовж товщини екрану характеризуються зростаючою електропровідністю. Оскільки графітовий наповнювач анізотропний та існує ще й різниця в орієнтації графітових пластинок вздовж товщини екрану, то це також впливає на величину електропровідності в кожній точці (по товщині екрану).

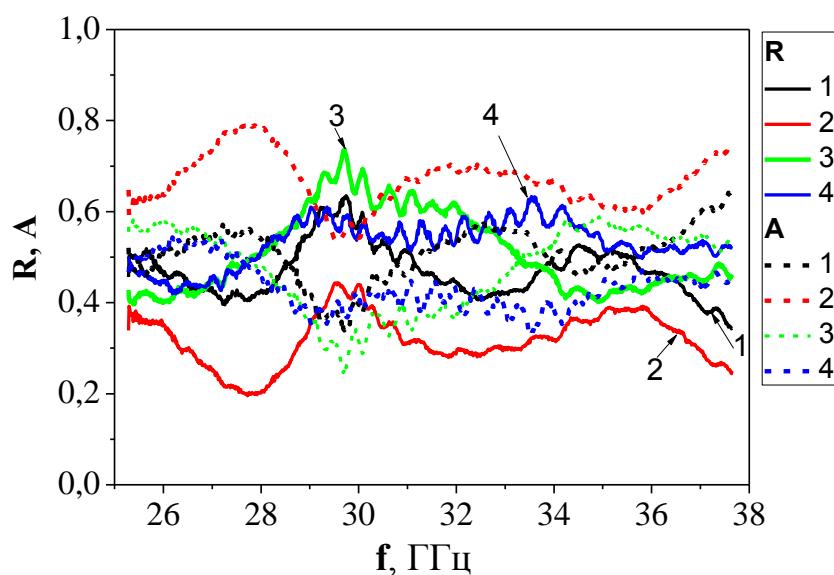
На рис. 6.2 та 6.3 наведені частотні залежності коефіцієнту відбиття $R = |r|^2$ та поглинання A ЕМВ, а також ефективності екранування ЕМВ SE_T , для прямого (зростання концентрації наповнювача) і оберненого (зменшення концентрації наповнювача) градієнтів концентрації ГНП в КМ. Виявилося, що величина SE_T практично не залежить від напрямку градієнту концентрацій ГНП в КМ і тому на рис.6.3 представлено лише залежності $SE_T(f)$ для розповсюдження ЕМВ в напрямку зростання концентрації ГНП в екрані.

Як видно із рисунків 6.2а,б, коефіцієнти відбиття ЕМВ суттєво різні при поширенні ЕМВ в напрямку зростання концентрації ГНП і в напрямку зменшення концентрації ГНП: у випадку прямого градієнту концентрації ГНП R поступово зменшується від 0,4 до 0,15 при збільшенні градієнту концентрації ГНП в КМ, в той час як для зразків з оберненим градієнтом концентрації ГНП коефіцієнт відбиття ЕМВ R є відносно високим ($\sim 0,5$) і практично незалежним від ступеню розшарування ГНП. Для порівняння на рис. 6.2а представлено також значення коефіцієнту R для зразків КМ 5ваг.%ГНП-ЕД20 з рівномірним розподілом наповнювача, розраховані для товщини екрану 10 мм. Як видно із рисунка, коефіцієнт відбиття в цих КМ є вищим в порівнянні із градієнтними КМ. Отже, при розповсюджені ЕМВ через екран із КМ в напрямку зростання концентрації ГНП отримуємо менший коефіцієнт відбиття R , оскільки в області першої границі екрану концентрація ГНП є мінімальною в порівнянні із другою границею екрану, і це призводить до менших відмінностей між хвильовими опорами на першій границі повітря-екран, ніж у випадку КМ із однорідним розподілом ГНП, або у випадку КМ із спадаючою вздовж напрямку поширення ЕМВ концентрацією ГНП. Характер складних залежностей коефіцієнтів відбиття R від частоти ЕМВ, як вже відзначалося вище в розділі 5, повністю визначається (задається) величинами діелектричної проникності ϵ'_r та тангенсу кута втрат $\operatorname{tg}\delta$, частоти f та товщини l зразка (екрану).

Ефективність екранування ЕМВ градієнтними структурами виявилася дешо



a)



б)

Рис. 6.2. Коефіцієнти відбиття R (суцільні криві 1, 2, 3, 4) і поглинання A (пунктирні криві 1*, 2*, 3*, 4*) ЕМВ в градієнтних структурах 5ваг.%ГНП-ЕД20 при поширенні ЕМВ в напрямку зростання концентрації ГНП (а) і в напрямку зменшення концентрації ГНП (б), номери кривих відповідають номерам градієнтних зразків – 1, 2, 3, 4 і криві 5, 5* - зразок 5ваг.%ГНП-ЕД20 із однорідним розподілом ГНП

вищою, ніж у випадку екранів із композиту 5 ваг.%ГНП-ЕД20 з однорідним розподілом наповнювача приблизно такої самої товщини (10 мм) – для

порівняння на рис. 6.3 наведено розраховані значення SE_T для екранів різної товщини, 3,5 і 10 мм. Із наведених на рис. 6.2 а, б частотних залежностей коефіцієнтів відбиття (R) і поглинання (A) ЕМВ для КМ 5ваг.%ГНП-ЕД20 видно, що для звичайного КМ середні значення коефіцієнтів R та A є близькими за величиною (близько 0,5), а створення градієнту концентрації ГНП по товщині зразка призводить до перерозподілу внесків в ослаблення ЕМВ за рахунок процесів відбиття і поглинання ЕМВ. Так, для зразків із зростаючою концентрацією ГНП в напрямку поширення ЕМВ (див. рис. 6.2 а) відбувається значне зменшення коефіцієнту відбиття ЕМВ R та збільшення коефіцієнту поглинання A , причому, чим більший рівень градієнту концентрації ГНП, тим більшою стає різниця між R та A .

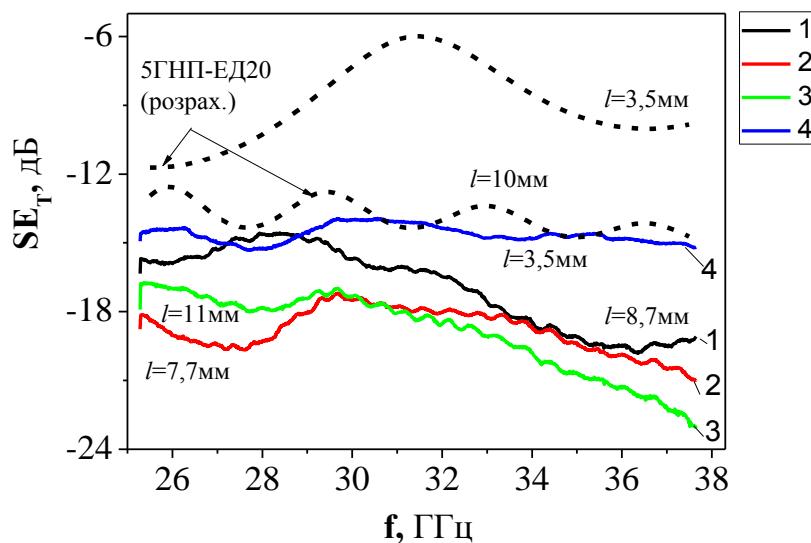


Рис. 6.3. Ослаблення ЕМВ SE_T в градієнтних структурах 5ваг.%ГНП-ЕД20 при поширенні ЕМВ в напрямку зростання концентрації ГНП

Збільшення поглинання ЕМВ, як вже зазначалося вище, пояснюється тим, що більша частина ЕМВ входить в зразок після проходження першої границі екрану, оскільки коефіцієнт відбиття ЕМВ на цій першій границі невеликий за рахунок низької концентрації ГНП і невисокої різниці хвильових опорів на границі повітря-зразок. У випадку зразків із спадаючим градієнтом концентрації ГНП, різниця у величинах між R та A є менш помітною і близька до значень для звичайного КМ 5%ГНП-ЕД20. Менше значення

коефіцієнту поглинання ЕМВ A у зразках при поширенні ЕМВ в напрямку зменшення концентрації ГНП (див. рис. 6.2 б) пояснюється більш високим коефіцієнтом відбиття ЕМВ, тобто менша частина ЕМВ входить у зразок після проходження першої границі повітря-екран, і відповідно, менша частина ЕМВ поглинається у товщі екрану. Для порівняльного аналізу ефективності поглинання ЕМВ в товщі звичайних і градієнтних композитних структур певної товщини скористаємося приведеним коефіцієнтом поглинання ЕМВ, який визначимо як $A' = A/(1 - R)$ і на рисунку 6.4 наведено частотні залежності коефіцієнту A' для градієнтних структур і для однорідного розподілу наповнювача в КМ із 5ваг.%ГНП.

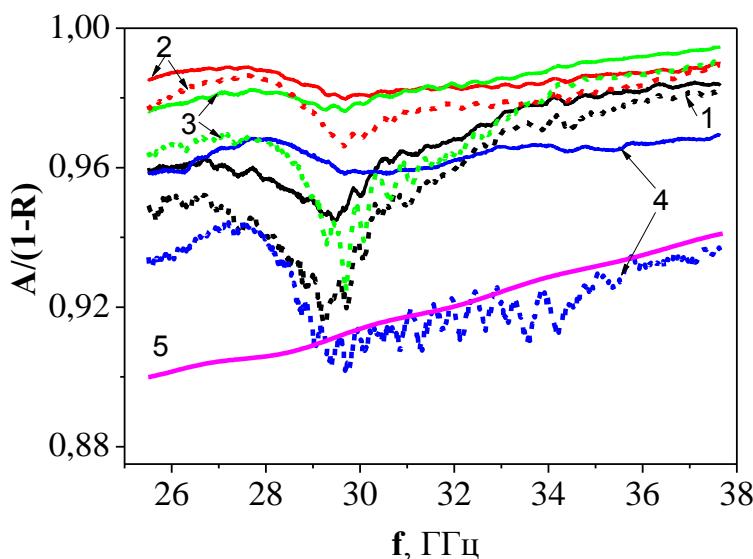


Рис. 6.4. Частотні залежності коефіцієнту поглинання ЕМВ в градієнтних структурах 5ваг.%ГНП-ЕД20 (криві 1-4): суцільні криві – поширення ЕМВ в напрямку зростання концентрації ГНП, пунктирні криві – в напрямку зменшення концентрації ГНП, 5 – КМ 5ваг.%ГНП-ЕД20 із однорідним розподілом наповнювача

Як видно із наведених даних, коефіцієнт поглинання A' ЕМВ є значно вищим в градієнтних композитних структурах при поширенні ЕМВ в напрямку зростання концентрації ГНП. Більший нахил частотних залежностей SE_T для градієнтних зразків 1, 2 та 3 в порівнянні із зразком 5ваг.%ГНП-ЕД20

(однорідний розподіл ГНП) і градієнтним зразком 4, зазвичай, свідчить про більшу відносну частину ЕМВ, що поглинається в зразках 1, 2, 3 за рахунок більшої товщини (ніж для зразка 4) і змінної концентрації ГНП по товщині екрану в порівнянні із частиною ЕМВ, яка відбивається екраном.

Так, як вказувалося раніше, для дуже товстих екранів з ненульовим коефіцієнтом поглинання ЕМВ α спостерігається зростання ефективності екранування ЕМВ з частотою (див. спів. (5.14)).

6.2. Електродинамічні характеристики шаруватих структур ТРГ-епоксидна смола

Для створення багатошарових структур (ШС) можна використовувати 2 або більше різних матеріалів. Причому можна варіювати товщину шарів та їх послідовність. Поширення електромагнітної хвилі через таку структуру, що є сукупністю розташованих один за одним плоскопаралельних шарів з різними параметрами, при відносно невеликому ослабленні ЕМВ всередині кожного шару супроводжується багатократним відбиттям від границь розділу середовищ. Ефективність екранування ЕМВ таким екраном може значно зростати саме за рахунок відбиття ЕМВ від декількох границь розділу між різними шарами по всій товщині екрану, при цьому сам коефіцієнт відбиття від такого екрану може бути невисоким. Для таких структур залежності енергетичних коефіцієнтів відбиття, проходження і поглинання від товщини шарів, частоти ЕМВ, кута падіння хвилі, поляризації або якихось інших параметрів є складними нелінійними осцилюючими кривими, форма яких визначається інтерференцією декількох хвиль різної амплітуди та фази. У разі значного ослаблення осциляції кривих можуть спадати аж до аперіодичного характеру. Крім того, при певному співвідношенні товщин шарів, величин їх електропровідності та діелектричної проникності можна варіювати частотні полоси пропускання і екранування ЕМВ.

Були виготовлені шаруваті структури, в яких послідовно чергувались шари смоли ЕД20 та електропровідного матеріалу (ТРГ або ТРГ-Ni), загальний вміст вуглецевого наповнювача в цих структурах варіювався від 0,83 до 3 ваг.%. При такому низькому вмісті вуглецевого наповнювача шари графіту відносно тонкі, і до того ж можуть бути не суцільними. Це є позитивним моментом з точки зору підвищення характеристик поглинання ЕМВ: якщо шари графіту будуть товстими, то від першого шару графіту буде дуже сильне відбиття ЕМВ, а це є негативним моментом, коли стойть завдання екранування ЕМВ не тільки за рахунок відбиття, а й за рахунок значного поглинання ЕМВ. Методом оптичної мікроскопії було визначено ступінь однорідності графітових та епоксидних шарів, їх товщину та неперервність. На рис. 6.5 представлено оптичні зображення шаруватої структури ТРГ-ЕД20, де чітко проглядається періодичність шарів ТРГ та ЕД20.

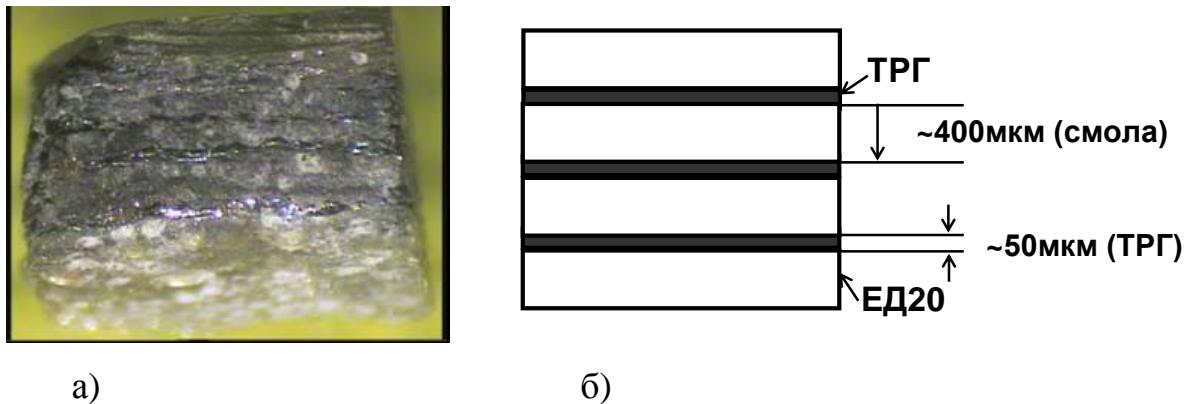


Рис. 6.5. Оптичне зображення та схематичний вигляд шаруватих структур ТРГ-ЕД20

Шари графіту та епоксидної смоли ЕД20 хоча і не є ідеальними, але більш менш періодичні і паралельні і середня товщина цих шарів складала приблизно 40 мкм для графіту та 400 мкм для ЕД20. Було визначено густину шару графіту: при вмісті ТРГ 3 ваг.% вона складала $0,19 \text{ г}/\text{см}^3$, що відповідає поруватості близько 0,91 і густина шару графіту при вмісті ТРГ 0,83 ваг.% складала $0,06 \text{ г}/\text{см}^3$, поруватість – 0,97. При такій поруватості графітових шарів

можна припустити, що вони не є суцільними (неперервними), що зменшує відбиття ЕМВ від них.

З метою виявлення впливу такого розподілу електропровідних шарів ТРГ в шаруватих структурах на їх екрануючі характеристики були проведені дослідження частотних залежностей коефіцієнту відбиття та проходження ЕМВ в шаруватих композитах, які складалися з семи шарів ТРГ та семи шарів епоксидної смоли при різній взаємній орієнтації шарів структур відносно напрямку розповсюдження хвилі ЕМВ і вектору електричного поля Е хвилі. На рис. 6.6 наведені схематичні зображення зразків шаруватих композитів, в яких показана взаємна орієнтація шарів та вектору електричного поля ЕМВ, а на рисунку 6.7 та в таблиці 6.1 наведені характеристики екранування ЕМВ такими структурами при різній взаємній орієнтації шарів в КМ та вектора Е напруженості електричного поля ЕМВ.

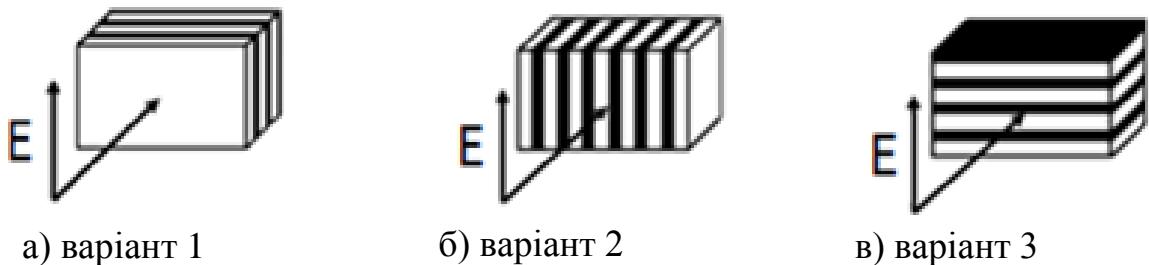


Рис. 6.6. Схематичне зображення взаємної орієнтації шарів в композитах ТРГ-епоксидна смола та вектора напруженості електричного поля ЕМВ \vec{E} : а) вектор \vec{E} в площині шарів, розповсюдження ЕМВ перпендикулярно шарам; б) вектор \vec{E} в площині шарів, розповсюдження ЕМВ вздовж шарів; в) вектор \vec{E} спрямований перпендикулярно шарам, розповсюдження ЕМВ вздовж шарів

Як видно із таблиці, для шаруватої структури із меншим вмістом ТРГ (0,83 ваг.%, ШС N2) ослаблення ЕМВ при проходженні через цю структуру є менш ефективним, ніж у випадку шаруватої структури (ШС N1) із вмістом ТРГ 3 ваг.%, що пояснюється меншою кількістю графіту, що ефективно взаємодіє із ЕМВ за рахунок вільних носіїв струму.

Таблиця 6.1

Екрануючі характеристики багатошарових структур ТРГ-ЕД20 та пресованого зразка із чистого ТРГ

Тип матеріалу	Сумарн. товщина шарів ТРГ, мкм	Поруват. графіт. шарів	<i>R</i>	<i>A</i>	<i>T</i>	<i>SE_T</i> , дБ
			f=27 ГГц, \vec{E} паралельно площині шарів ТРГ			
ШС ТРГ-ЕД20 N1	~280	0,90	0,61	0,39	$3,7 \cdot 10^{-5}$	-44,4
ШС ТРГ-ЕД20 N2	~260	0,95	0,71	0,288	$1,17 \cdot 10^{-3}$	-28,8
Компактований чист. ТРГ	~250	0,10	0,86	0,14	$8,5 \cdot 10^{-3}$	-20,65

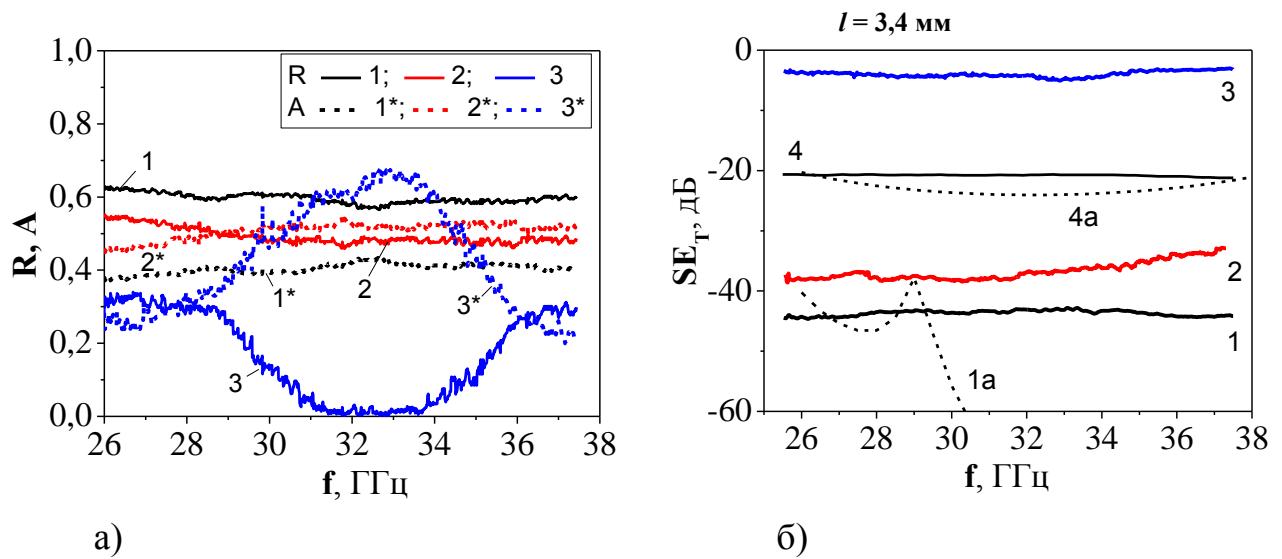


Рис. 6.7. Коефіцієнти відбиття *R* (криві 1, 2, 3), поглинання *A* (криві 1*, 2*, 3*) (а) та ефективність екранування ЕМВ *SE_T* (криві 1, 2, 3) (б), в шаруватому композиті N1 для різної взаємної орієнтації шарів в композиті та вектора \vec{E} ЕМВ, позначення кривих відповідає позначенням схем на рисунку 6.6; 1а - розрахунок для ШС N1, 4, 4а - експеримент та розрахунок *SE_T*, відповідно, для об'ємного пресованого зразка ТРГ ($l=0,25$ мм)

Виявлено, що для всіх варіантів взаємної орієнтації шарів в композиті та напрямку вектора напруженості електричного поля ослаблення не сильно залежить від частоти ЕМВ, проте, величина ослаблення суттєво залежить від взаємної орієнтації площин шарів і поля \vec{E} . Найбільше ослаблення спостерігається для зразка КМ, в якому електричний вектор хвилі паралельний графітовим шарам, а сама хвиля розповсюджується перпендикулярно шарам.

Як видно із рисунка 6.7 та таблиці 6.1, для зразків, в яких вектор напруженості електричного поля паралельний шарам наповнювача в КМ, коефіцієнт відбиття R приймає значення від 0,55 до 0,7 і практично не залежить від частоти ЕМВ. Для випадку, коли графітові шари орієнтовані перпендикулярно вектору напруженості електричного поля, спостерігаються значно менші величини і складні частотні залежності коефіцієнту відбиття R ЕМВ: в діапазоні частот від 26 ГГц до 32 ГГц присутній глибокий мінімум, пов'язаний, очевидно, з багаторазовим відбиттям ЕМВ від паралельних шарів графіту.

Для суцільного електропровідного середовища коефіцієнт відбиття ЕМВ R високий. В композитах вуглець-ЕД20, що представляють собою гетерогенні структури, істотно зростає роль ослаблення (поглинання) ЕМВ в товщі КМ, оскільки в матеріал входить більша частина ЕМВ, ніж у випадку чистого ТРГ, оскільки зменшується частина відбитого ЕМВ. Як було показано в розділі 5 [398], коефіцієнт відбиття ЕМВ R в діапазоні частот 25,5-37,5 ГГц для щільного спресованого ТРГ відносно великий і становить 0,86, в той час, як в КМ ТРГ-ЕД20 з 2-10ваг.% ТРГ він дорівнює 0,6-0,78 (див. рис. 5.13). У загальному випадку, можна сказати, що коефіцієнт відбиття ЕМВ матеріалами з ТРГ істотно залежить від стану граничного шару (товщиною близько 40 мкм) екрану. Можна очікувати, що чим більш щільний цей шар, чим більший ступінь орієнтування графітових нанопластиночок в площині екрану (тобто вище електропровідність в напрямку Е-хвилі), тим вищим буде коефіцієнт відбиття ЕМВ. В полімерних КМ з невеликим вмістом ТРГ концентрація графіту невисока і коефіцієнт відбиття зменшується в порівнянні із чистим

компактованим ТРГ (див. рис. 5.3).

В таблиці 6.1 представлені значення коефіцієнтів відбиття та поглинання ЕМВ в об'ємному зразку ТРГ товщиною $\sim 0,25$ мм і в шаруватих структурах ТРГ-ЕД20, сумарна товщина 7 шарів в яких близько $\sim 0,28$ мм. Як видно з таблиці, в шаруватих структурах ефективність екронування ЕМВ вище (-44 дБ та -28 дБ для зразків N1 та N2, відповідно), незважаючи на те, що коефіцієнт R , і відповідно втрати на відбиття в них нижчі, ніж в чистому ТРГ. Це можна пояснити тим, що в багатошарових структурах втрати ЕМВ вище за рахунок відбиття ЕМВ всередині екрану на декількох шарах ТРГ і, відповідно, ефективний коефіцієнт A зростає в порівнянні з об'ємною пластинкою із чистого ТРГ, де всього лише дві поверхні екрану відбивають ЕМВ.

Запропоновано алгоритм розрахунку характеристик взаємодії ЕМВ із шаруватими композитними структурами, що базується на моделюванні цих шаруватих структур як середовища з діелектричною проникністю ϵ_r^* і магнітною проникністю μ_r^* , які є функціями від z (по товщині екрану), де електромагнітні властивості приблизно постійні в межах кожного шару (див. рис. 6.5). Падаючу хвилю H_{10} в хвилеводі (для спрощення викладок, яке не знижує ступінь узагальнень, розглядаємо поля хвилі H_{10} у центрі хвилеводу, тобто при $x = a/2$) можна представити у вигляді плоскої хвилі з електричним і магнітним полями:

$$\vec{E}_p = \vec{e}_y \cdot A \cdot e^{ik_z z}; \quad \vec{H}_p = \vec{e}_x \cdot \frac{1}{Z} A \cdot e^{ik_z z};$$

$$Z = 120\pi \sqrt{\epsilon\mu - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}; \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon\mu - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}, \quad (6.1)$$

де Z – імпеданс нескінченого хвилеводу; k_z – постійна розповсюдження хвилі; z – напрямок розповсюдження електромагнітної хвилі; λ - довжина хвилі.
Відбита від екрану хвиля може бути представлена наступним чином:

$$\vec{E}_p^- = \vec{e}_y \cdot C \cdot e^{ik_z z} ; \quad \vec{H}_p^- = -\vec{e}_x \cdot \frac{1}{Z} C \cdot e^{ik_z z} . \quad (6.2)$$

Аналогічно, електричне та магнітне поля для шару з номером n можуть бути описані виразами:

$$\begin{aligned} \vec{E}_n &= \vec{e}_y \cdot B_n \cdot e^{ik_{zn} z} ; & \vec{H}_n &= \vec{e}_x \cdot \frac{1}{Z_n} B_n \cdot e^{ik_{zn} z} ; \\ \vec{E}_n^- &= \vec{e}_y \cdot B_n \cdot e^{ik_{zn} z} ; & \vec{H}_n^- &= -\vec{e}_x \cdot \frac{1}{Z_n} B_n \cdot e^{ik_{zn} z} , \end{aligned} \quad (6.3)$$

де $k_{zn} \cdot z = \sum_{i=1}^n k_{z(i)} \cdot l_i$, а $k_{z(i)} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sqrt{\varepsilon_i \mu_i - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}$ - хвильовий опір хвилеводу з

екраном, параметри якого ε_i та μ_i ; l_i – товщина i -того шару, A , B_n , C – амплітуди полів, $2a$ – розмір широкої стінки хвилеводу.

Границні умови для електричного і магнітного полів на поверхні кожної пластиини (шару) дають необхідну кількість рівнянь для визначення всіх невідомих параметрів. Так, для N шарів маємо систему з $2N+2$ лінійних рівнянь і те ж саме число невідомих параметрів. На рис.6.7б штрих-пунктирними лініями представлено результати розрахунків коефіцієнту екраниування SE_T для компактованого ТРГ і шаруватої структури ТРГ-ЕД20 N1 (для випадку падіння ЕМВ на площину шарів) і для порівняння наведені експериментальні результати для цих зразків.

Результати розрахунків показали, що у разі об'ємного екрану із ТРГ у вигляді однієї пластиини товщиною $n \cdot l$ значення екраниування SE_T є нижчим, ніж в багатошарових структурах ШС ТРГ-ЕД20, де загальна товщина n шарів графіту практично така ж сама, тобто $n \cdot l$. Було встановлено, що величина ефективності екраниування та її залежність від частоти для шаруватих структур визначається кількістю і товщиною графітових і епоксидних шарів. В результаті проведеного комп'ютерного моделювання величини SE_T було встановлено, що відхилення від ідеальності (неоднорідність по товщині та густині) як шарів графіту, так і шарів епоксидної смоли, може призводити до

змін у величині SE_T і особливостям її залежності від частоти f . Недосконалість шарів ТРГ, їх неоднорідність як по товщині, так і по щільності (неперервності), призводить до згладжування можливих різких мінімумів і максимумів на залежностях $SE_T(f)$, які пов'язані із періодичністю багатошарових структур.

Запропонований алгоритм розрахунку характеристик екранування ЕМВ багатошаровими структурами може бути використаний для екранів з різною кількістю шарів різної товщини, різної періодичності і дає можливість шляхом підбору матеріалу шарів екрану та їх товщин мінімізувати коефіцієнт відбиття ЕМВ R шляхом підвищення рівня узгодженості хвильових імпедансів на границі поділу шарів.

Таким чином, порівняльний аналіз результатів досліджень об'ємних композитів і багатошарових структур ТРГ-епоксидна смола показав, що розподіл наповнювача в епоксидній матриці суттєво впливає на характеристики екранування ЕМВ: вони максимальні для багатошарових структур (ШС), коли шари графіту перпендикулярні напрямку поширення ЕМВ. Екрануючі властивості багатошарових структур ТРГ-ЕД20 підвищуються в порівнянні із КМ з тим самим вмістом ТРГ (об'ємний зразок ТРГ у вигляді однієї пластиини) завдяки багаторазовому відбиттю ЕМВ від додаткових границь поділу різних шарів в багатошарових структурах.

6.3. Дослідження екрануючих характеристик тонких покріттів на підкладках

Були виготовлені покріття на основі полімерних композитів, наповнених різними типами графітових порошків – ультрадисперсним графітом марки С1, графітовими нанопластинками ГНП і ГНП-Ni і проведено дослідження їх екрануючих характеристик в інтервалі частот ЕМВ 25,5–37,5 ГГц. В якості полімерних матриць використовувались фарба марки ПФ-15 і епоксидна смола ЕД20. В таблиці 6.2 представлена структурно-морфологічні

характеристики наповнювача С1 і для порівняння ГНП.

Саме малий розмір частинок наповнювача дозволяє виготовляти відносно тонкі покриття (починаючи від 100 мкм) із необхідними значеннями електропровідності, оскільки поріг перколяції для КМ нановуглець-полімер низький [35, 36].

Таблиця 6.2

Структурно-морфологічні характеристики вуглецевих наповнювачів

Тип наповнювача	Розмір частинок	d_{002} , нм	L_c , нм
Графіт С1	1-4 мкм	0,3348	53
Графітові нанопластиинки (ГНП)	0,2-10 мкм (діаметр) 5-20 нм (товщина) агломерати розміром 10- 20 мкм	0,3348	35

Композити фарба-графітовий наповнювач (або епоксидна смола-графітовий наповнювач) були виготовлені при використанні ультразвукового диспергування відповідних сумішей (протягом 30 хвилин), а потім наносились як покриття на поліетиленові підкладки. Вміст графітового наповнювача в КМ варіювався в межах від 5 до 15 ваг%. Таким чином, виготовлені захисні покриття являють собою двошарові структури КМ-поліетиленова підкладка (КМ-ПЕ). Оціночна товщина шарів композиту становила приблизно 200-300 мкм, а товщина поліетиленової підкладки складала ~ 900-950 мкм.

На рис. 6.8 наведено дані з ефективності екранування ЕМВ та коефіцієнту відбиття для композитних покріттів на поліетиленовій підкладці. Як видно із рисунку, використання ГНП в якості наповнювачів в композитних покріттях виявилося більш перспективним для екранування ЕМВ, ніж використання графіту С1. Це пояснюється тим, що композити (покріття) з ГНП мають кращі електричні характеристики в порівнянні із КМ, що містять графіт марки С1 завдяки високому коефіцієнту форми частинок ($AR=50-300$) і низькому порогу перколяції в порівнянні із графітом С1, для якого AR не перевищує 2-3.

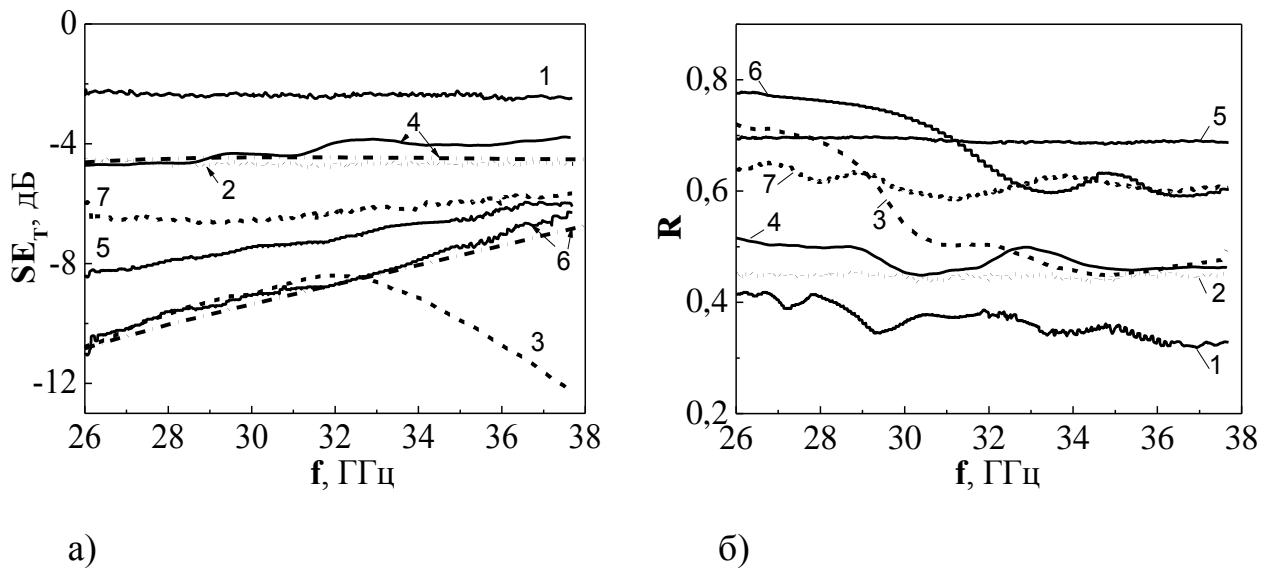


Рис. 6.8. Частотні залежності ефективності екранування (а) та коефіцієнту відбиття (б) ЕМВ для композитних покріттів на поліетиленовій підкладці: 1-3 – КМ на основі фарби: 1 – 10ваг.%С1, $l=1.20$ мм; 2 – 5ваг.%ГНП, 1.15 мм; 3 – 15ваг.% ГНП, 1.30 мм; 4–7 – КМ на основі ЕД20: 4 – 5ваг.% ГНП, 1.13 мм; 5 – 10ваг.%, 1.10 мм; 6 – 10ваг.% ГНП, 1.42 мм; 7 – 10ваг.% ГНП -Ni, 1.14 мм; розраховані дані для 5 та 10ваг%ГНП в ЕД20 представлені штрих-пунктирними лініями на рис. 6.8а (графіки 4 і 6)

Збільшення вмісту ГНП в композитному покрітті і товщини покриття (що еквівалентно збільшенню кількості електропровідних частинок) призводить до більш високих значень ефективності екранування (див. криві 4 і 5 для покріттів з різною товщиною l).

Отримані результати підтверджують висновок, який було зроблено в розд. 5, що електропровідність композитних матеріалів, а також власна електропровідність наповнювачів є важливими факторами, які забезпечують високий рівень ослаблення ЕМВ за рахунок процесів як відбиття, так і поглинання електромагнітних хвиль.

Як було показано раніше в розд. 2, для досліджуваних полімерних композитів із вмістом різних вуглецевих наповнювачів від 1 до 10ваг.% електропровідність змінюється в широкому діапазоні (від 10^{-10} до 12 См/м) і

значно нижча, ніж для чистих вуглецевих матеріалів. Це призводить до зниження значення коефіцієнта відбиття ЕМВ R і, відповідно, збільшення ефективного коефіцієнта поглинання ЕМВ A (який є ще й функцією товщини екрану l), оскільки більша частина ЕМВ входить в матеріал.

У таблиці 6.3 наведено експериментальні значення коефіцієнтів R , T для досліджених покриттів, а також визначені із рівняння балансу потужностей (5.1) значення коефіцієнтів поглинання ЕМВ A , а на рис. 6.9 для наочності наведена діаграма, на якій представлено відносний внесок в ослаблення ЕМВ процесів відбиття та поглинання для всіх типів досліджених покриттів.

Таблиця 6.3

Коефіцієнти відбиття, поглинання та проходження ЕМВ ($f=27$ ГГц) для покриттів на поліетиленових підкладках

Тип шару КМ на ПЕ	Вуглець-фарба			ГНП-ЕД20			
	1 10С1	2 5ГНП	3 15ГНП	4 5ГНП	5 10ГНП	6 10ГНП	7 10ГНП -Ni
Вміст наповн. в КМ шарі, ваг.%							
$f=27$ ГГц							
R	0,40	0,45	0,71	0,51	0,69	0,77	0,64
A	0,01	0,20	0,194	0,15	0,16	0,13	0,14
T	0,58	0,35	0,096	0,34	0,15	0,10	0,22

Як видно із наведених даних, коефіцієнт відбиття R збільшується із зростанням вмісту наповнювача в композитному покритті. Максимальний коефіцієнт відбиття, і відповідно, максимальні втрати на відбиття, спостерігаються для товстих покриттів із високим вмістом ГНП (10ваг.%) в епоксидному композиті.

Що стосується поглинання ЕМВ в досліджуваних покриттях, то, як видно з таблиці 6.3, воно є мінімальним для композитних покриттів із використанням

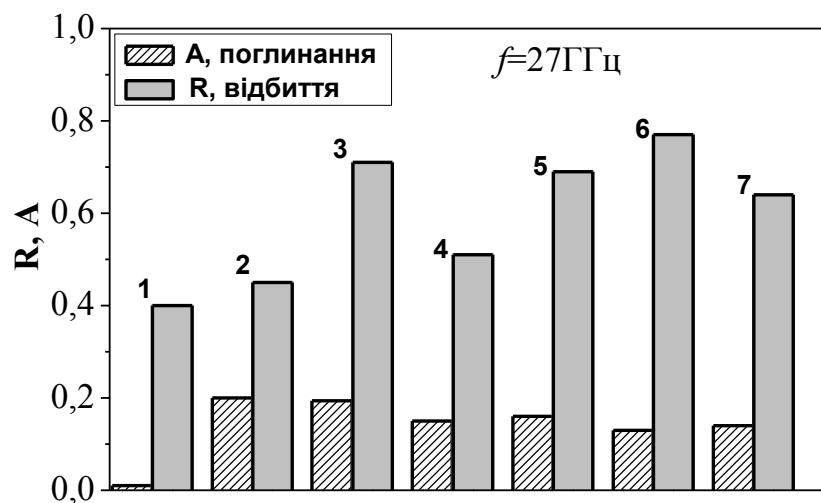


Рис. 6.9. Коефіцієнти поглинання та відбиття ЕМВ для досліджуваних композитних покріттів на поліетиленовій підкладці: 1-3 – КМ на основі фарби: 1 – 10ваг.%С1, $l=1,20$ мм; 2 – 5ваг.%ГНП, 1,15 мм; 3 – 15ваг.% ГНП, 1,30 мм; 4–7 – КМ на основі ЕД20: 4 – 5ваг.% ГНП, 1,13 мм; 5 – 10ваг.%, 1,10 мм; 6 – 10ваг.% ГНП, 1,42 мм; 7 – 10ваг.% ГНП -Ni, 1,14 мм

графіту С1, навіть при вмісті 10 ваг.%, в той час як для композитних покріттів із вмістом ГНП в 5ваг.% поглинання ЕМВ (коєфіцієнт A) є значним.

Було встановлено, що поглинання, так само як і відбиття ЕМВ композитним шаром на підкладці, зростає при збільшенні як вмісту ГНП, так і товщини екрану l , що пов'язано із зростанням електропровідності композитного шару і кількості електропровідного компонента в ньому.

Як видно із рис. 6.8б, для досліджених покріттів величина коефіцієнту відбиття R і, відповідно, ефективність екраниування за рахунок відбиття SE_R зменшується із частотою f , в той час як поглинання ЕМВ в матеріалі зазвичай є зростаючою величиною із частотою f . Таким чином, експериментально спостережуване зменшення сумарної ефективності екраниування ЕМВ SE_T (див. рис. 6.8а) із частотою f свідчить про переважний внесок в ослаблення ЕМВ процесів відбиття ЕМВ.

Екрані у вигляді композитного шару на поліетиленовій підкладці

можуть бути розглянуті в рамках моделі багатошарових екранів, що була запропонована в попередньому підрозділі 6.2, і задача значно спрощується, оскільки розглядаються лише два шари – поліетиленова підкладка ПЕ із діелектричною проникністю ε'_r і композитний шар з комплексною діелектричною проникністю $\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r$. Таким чином, для двох шарів ми маємо 6 рівнянь, і стільки ж невідомих. У випадку комплексної діелектричної проникності постійна розповсюдження ЕМВ має вигляд $k_{zn} = \alpha + i\beta$, де α коефіцієнт поглинання ЕМВ в композитному шарі.

Використовуючи значення $\tan \delta$ та діелектричної проникності ε'_r для епоксидних композитів із графітовими нанопластинками (вміст ГНП від 5 до 10ваг%) (див. табл. 5.3), які, як було показано, є практично незалежними від частоти в інтервалі 26,5-37,5ГГц, і $\varepsilon'_r = 2.16$ для поліетилену, проведено розрахунок величини ефективності екраниування SE_T (дБ) покриттів ГНП-ЕД20+ПЕ. На рис.6.8а наведені результати цих розрахунків для покриттів з 5 (криві 4, суцільна лінія - експеримент, штрих-пунктрина - розрахунок) і 10 ваг.% ГНП (криві 6, суцільна лінія експеримент, штрих-пунктирна - розрахунок). Як видно із рисунку, спостерігається непогане узгодження розрахованих і експериментальних залежностей. Проведений аналіз отриманих результатів показав, що ефективність захисного покриття збільшується із збільшенням товщини композитного покриття і пропорційна вмісту вуглецевого наповнювача в КМ, який визначає величини електропровідності і комплексної діелектричної проникності шару КМ, що відповідають за рівень взаємодії з електромагнітним випромінюванням.

6.4. Резонансний характер взаємодії багатостінних вуглецевих нанотрубок з випромінюванням міліметрового діапазону хвиль

В даному параграфі представлено результати експериментальних досліджень взаємодії електромагнітного випромінювання з масивом

вертикально орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок (ВНТ), заповнених Fe_3C , та з епоксидним композитом з ізотропно розподіленими в ньому диспергованими фрагментами масиву ВНТ. Дослідження зразків проводилися на модернізованому панорамному вимірювачі КСХН Р2-69 в діапазоні частот від 53,5 до 78,3 ГГц (V-зона) [416]. Вимірювалися коефіцієнт ослаблення ЕМВ (SE_T) і величина обернених втрат (втрати потужності відбитого сигналу - $RL = 20 \lg |r| = 10 \lg R$) при різній орієнтації нанотрубок в хвилеводі, тобто при різній орієнтації нанотрубок відносно вектора електричного поля \vec{E} електромагнітної хвилі, а саме, при поширенні електромагнітної хвилі вздовж осі нанотрубок \vec{I} , - в цьому випадку $\vec{E} \perp \vec{I}$, і при поширенні електромагнітної хвилі в напрямку, перпендикулярному осі нанотрубок, - в цьому випадку $\vec{E} \parallel \vec{I}$. Зразки повністю перекривали переріз металевого хвилеводу з розмірами 3,6x1,8 мм².

Вуглецеві нанотрубки характеризуються високими значеннями питомої поверхні і аспектного відношення розмірів частинок ($AR \sim 1000$), вони сильно анізотропні і їх характеристики (електричні, теплові, механічні) відрізняються в поздовжньому і поперечному напрямку ВНТ. В літературі зустрічається досить обмежене число даних про властивості масивів вертикально орієнтованих ВНТ [414-415]. В композитних матеріалах ВНТ–полімер можна керувати просторовим розподілом ВНТ в матриці полімеру і, тим самим, регулювати електродинамічні характеристики цих КМ, які залежать від орієнтації ВНТ по відношенню до напрямку поширення ЕМВ.

Орієнтовані багатостінні вуглецеві нанотрубки були отримані методом каталітичного розкладу бензолу (джерело вуглецю) і фероцену (джерело заліза) в трубчастій печі при різних температурах. Нанотрубки ростуть на кремнієвих підкладках, вміст фероцену 25–40 ваг.%. Потім отримані масиви ВНТ обробляються в кислому середовищі для видалення кремнієвої підкладки, але при цьому все ще містять інкапсульовані наночастинки Fe всередині нанотрубок. За даними гравіметричного аналізу вміст заліза складав 6,5 ваг.%

(зразок № 1) і 4,0 ваг.% (зразок 2) для ВНТ, синтезованих при вмісті фероцену 40 і 25 ваг.%, відповідно. Густина зразків становила $\sim 0,19 \text{ г/см}^3$, тобто поруватість масивів ВНТ $\sim 0,9$.

При виготовленні зразків епоксидних композитів з ізотропно розподіленими в них диспергованими фрагментами масиву багатостінних нанотрубок (50 ваг.% ВНТ + 50 ваг.% епоксидна смола - ВНТ-ЕД20) спочатку проводилося механічне диспергування масиву орієнтованих нанотрубок, а потім ультразвукове диспергування суміші розчину ЕД20 в ацетоні і нанотрубок протягом 3 годин. Густина одержаних композитів становила $\sim 0,42 \text{ г/см}^3$, тобто поруватість епоксидного КМ становила близько $\sim 0,73$.

Структура, фазовий склад та морфологія синтезованих ВНТ досліджувалися методами скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції і результати наведено на рис. 6.10 та 6.11.

Як видно з рисунка 6.10, спостерігаються відбиття, що відповідають фазі вуглецевих нанотрубок з $d_{002}=0,343 \text{ нм}$, а також відбиття, що відповідають фазам заліза α - і γ -Fe та його сполук - Fe_3C та Fe_3O_4 .

Для визначення ступеня магнітного впорядкування масиву нанотрубок була досліджена температурна залежність магнітної сприйнятливості. Результати вимірювань представлені на рис. 6.12. Метод магнітометрії

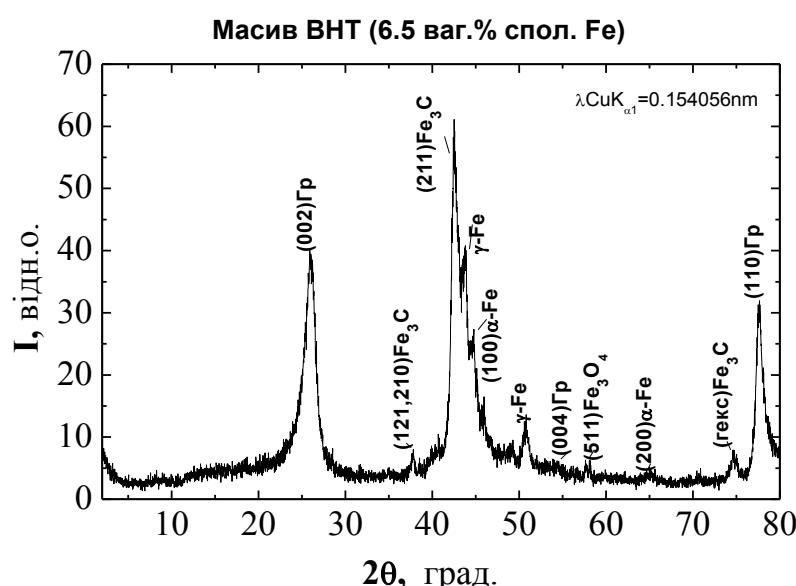


Рис. 6.10. Дифрактограма масиву орієнтованих багатостінних нанотрубок

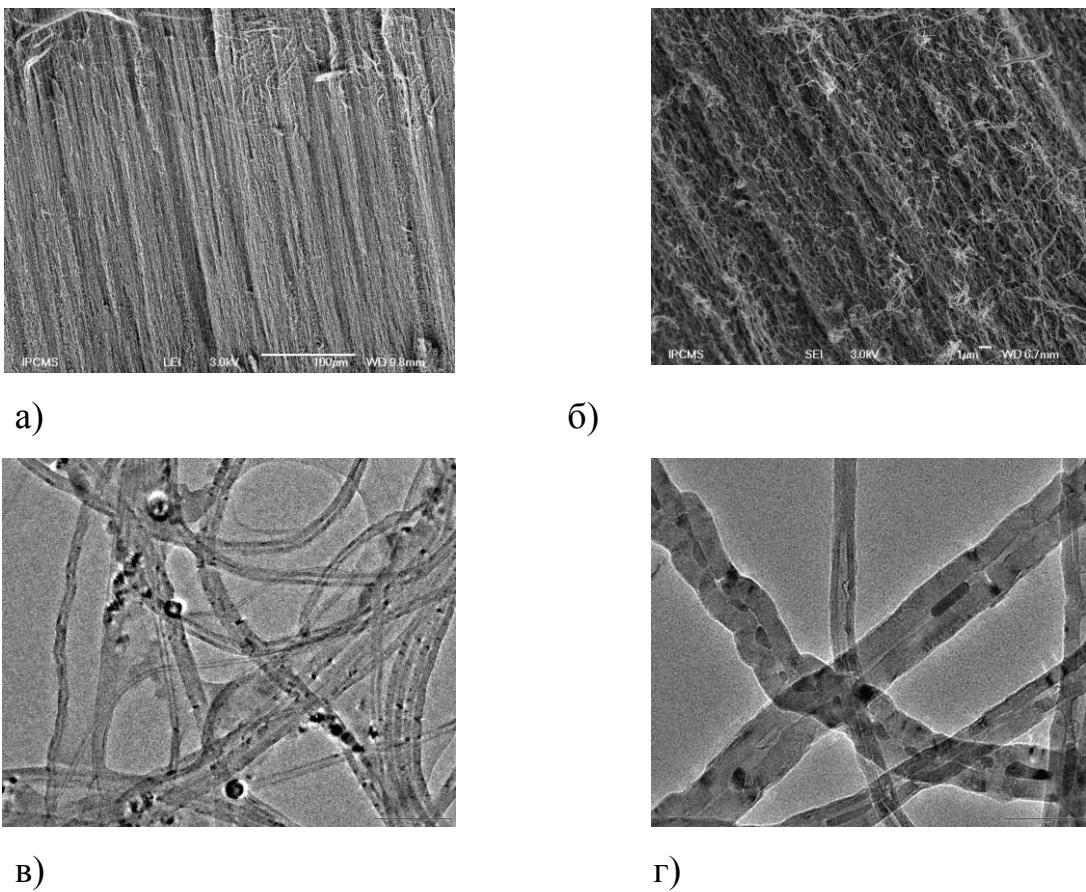


Рис. 6.11. Електронно-мікроскопічні зображення масиву орієнтованих нанотрубок (вид збоку) – а) зразок 1, б) зразок 2 та окремих нанотрубок – в) зразок 1, г) зразок 2

дозволяє детектувати навіть малу кількість феромагнітної фази в немагнітній матриці. Спостережуваний феромагнітний перехід на залежності $\chi(T)$ при температурі 474 К дозволив зробити висновок, що основна фаза сполуки у ВНТ, що містить залізо - це Fe_3C , температура Кюрі T_c для якого 484 К згідно табличних даних [417]. Зсув T_c в область більш низьких температур пов'язаний із нанорозмірністю частинок Fe_3C . Крім того, як видно з рисунка 6.12 а, у зразку з масиву орієнтованих ВНТ на кривій $\chi(T)$ спостерігається характерний злам в області температур феромагнітного переходу для оксиду заліза Fe_3O_4 (T_c масивного Fe_3O_4 становить 858 К). Оскільки цей перехід слабко виражений, можна зробити висновок про незначний вміст фази Fe_3O_4 в даному зразку і зсув температури Кюрі на 20 К свідчить про те, що розмір частинок цієї фази не перевищує 57 нм. Феромагнітним компонентом, що визначає поведінку $\chi(T)$ в

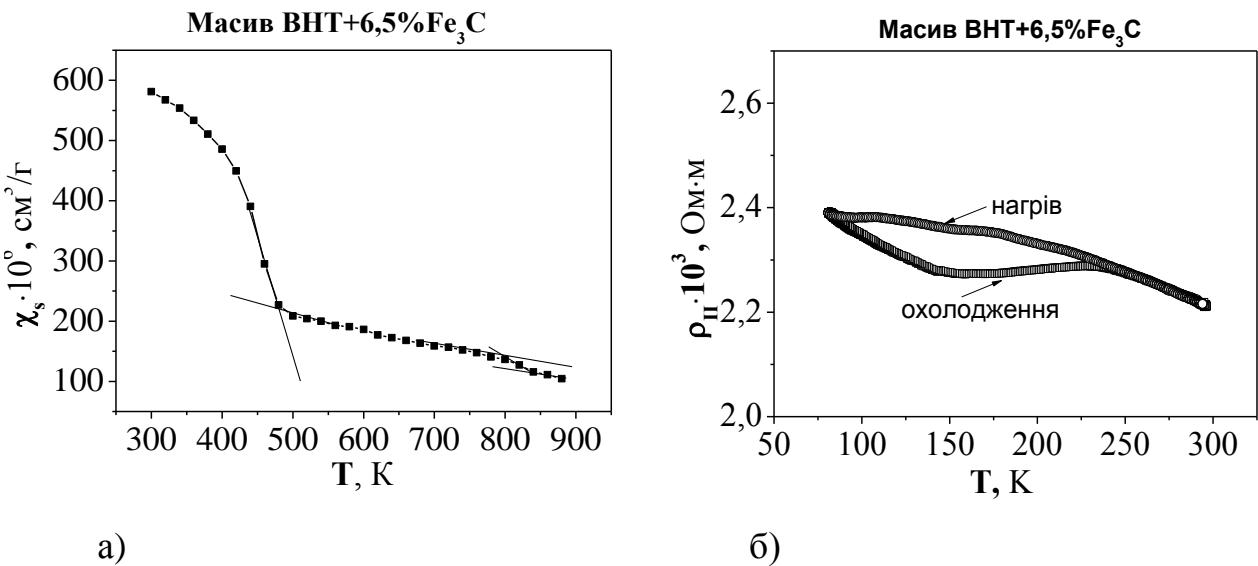


Рис. 6.12. Температурна залежність магнітної сприйнятливості масиву вуглецевих нанотрубок, вміст Fe_3C 6,5ваг.%

області $T > 700\text{-}800 \text{ K}$, ϵ , скоріше за все, $\alpha\text{-Fe}$.

Оскільки, як було показано в розд. 5, електропровідність матеріалу екрану є одною із основних характеристик, що визначають ступінь екранування ЕМВ, були проведені вимірювання електроопору пластинок із масиву ВНТ (фактично в напрямку, перпендикулярному осям (I) нанотрубок) і дані наведено на рис. 6.12б. Відносно великі значення електроопору масиву нанотрубок ($2,2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{м}$ при 293 K) обумовлені їх переважною ортогональною орієнтацією щодо вектора електричного поля \vec{E} (електроопір вздовж трубок на порядки менший) [418-419] і впливом контактного електроопору між окремими ВНТ (який може бути високим). Спостережуваний невеликий гістерезис на залежності $\rho(T)$ пов'язаний із процесами термічного розширення зразків, внаслідок яких змінюється площа контакту між нанотрубками при зміні температури з певною швидкістю нагрівання і охолодження. Що стосується електроопору масиву ВНТ вздовж напрямку переважної орієнтації ВНТ, слід очікувати, що його величина буде менша (електропровідність вища), ніж в площині зразка, оскільки, електроопір вздовж осі окремої ВНТ значно менший, ніж в напрямку перпендикулярно осі ВНТ. Але, зважаючи на те, що існує переплетення між собою нанотрубок і величина

контактного електроопору між окремими ВНТ в масиві може бути високою, можна очікувати, що різниця між електроопором в площині зразка і в напрямку, перпендикулярному площині зразка (вздовж вісі переважної орієнтації ВНТ) буде значно меншою, ніж для однієї окремої ВНТ.

На рис. 6.13 наведено частотні залежності ефективності екраниування ЕМВ в матеріалі, що містить вуглецеві нанотрубки (зразок 1) залежно від орієнтації осей нанотрубок відносно вектору електричного поля ЕМВ.

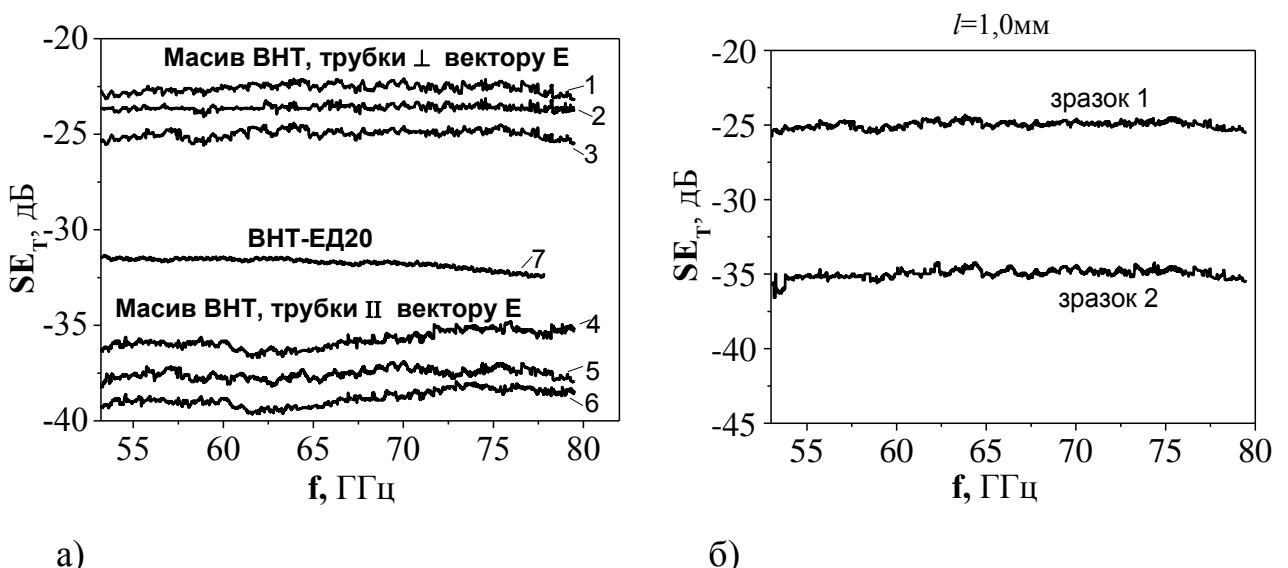


Рис. 6.13. Частотні залежності ефективності екраниування електромагнітного випромінювання: а) масив орієнтованих ВНТ (зразок 1) при різних орієнтаціях осі ВНТ \vec{I} щодо вектора електричного поля \vec{E} ЕМВ: 1, 2, 3 - $\vec{E} \perp \vec{I}$; 4, 5, 6 - $\vec{E} \parallel \vec{I}$; 1, 4 - $l = 0,6$ мм, 2, 5 - $l = 0,8$ мм; 3, 6 - $l = 1$ мм; 7 - епоксидний композит з ізотропно розподіленими диспергованими фрагментами масиву ВНТ, 50ваг.% ВНТ+50 ваг.% ЕД20, $l=1$ мм; б) зразки 1 і 2 при $\vec{E} \perp \vec{I}$

Як видно із рисунка, збільшення товщини екрану з ВНТ призводить до більшого ослаблення ЕМВ. При паралельній орієнтації трубок і вектора електричного поля ($\vec{E} \parallel \vec{I}$) ослаблення становить приблизно 40 дБ/мм що в 1,5 рази більше, ніж у випадку поширення електромагнітної хвилі, коли $\vec{E} \perp \vec{I}$. Враховуючи високий ступінь анізотропії електропровідності нанотрубок, а

також той факт, що екранування як за рахунок процесів відбиття, так і за рахунок процесів поглинання, збільшується при зростанні провідності матеріалу, можна вважати, що збільшення SE_T для $\vec{E} \parallel \vec{I}$ пов'язано з більш високим значенням електропровідності вздовж вісі нанотрубок, а також з тим, що у цьому випадку поле \vec{E} взаємодіє з нанотрубкою на всій її довжині.

Для композиту ВНТ-ЕД20 з ізотропним розподілом подрібнених фрагментів масиву ВНТ, ослаблення ЕМВ при товщині зразка 1 мм склало 32 дБ, що обумовлено рівномірним розподілом в композиті фрагментів масиву ВНТ як з $\vec{E} \parallel \vec{I}$, так і з $\vec{E} \perp \vec{I}$.

Загальна ефективність екранування ЕМВ, як вже зазначалося в розд. 5, є сумою внесків за рахунок процесів відбиття $SE_R + SE_I$ і поглинання SE_A ЕМВ, описується виразами (5.15), (5.19) і збільшується при зростанні електропровідності матеріалу. Поглинання ЕМВ ще більше зростає, якщо в матеріалі є електричні або магнітні диполі, які взаємодіють з ЕМВ.

Як було показано раніше, величина SE_I може бути як від'ємною, так і додатною в залежності від товщини екрану і частоти ЕМВ, але коли товщина екрану l більша, ніж товщина скін-шару $\delta_s = 1/\sqrt{\pi f \mu \sigma}$, величиною SE_I можна знехтувати.

На рис. 6.14 наведено частотні залежності обернених втрат RL для масиву чистих ВНТ (зразок 1) і епоксидного композиту з ВНТ при їх різній орієнтації в хвилеводі (рис. 6.14 а) і для масивів ВНТ (зразки 1 та 2) різної товщини при ортогональній орієнтації осі ВНТ відносно вектору електричного поля ЕМВ (рис. 6.14 б). Як видно з рисунка, при паралельній орієнтації трубок і вектора електричного поля \vec{E} обернені втрати не залежать від частоти і приблизно в 1,5 рази більші, ніж при ортогональній орієнтації нанотрубок щодо \vec{E} . Крім того, для ортогональної орієнтації нанотрубок і \vec{E} в деякій області частот (63,1 і 74,9 ГГц) спостерігається помітне зменшення обернених втрат.

Аналогічні резонансні залежності $RL(f)$ спостерігалися для композиту ВНТ-ЕД20 з ізотропним розподілом фрагментів масиву ВНТ, тільки значення

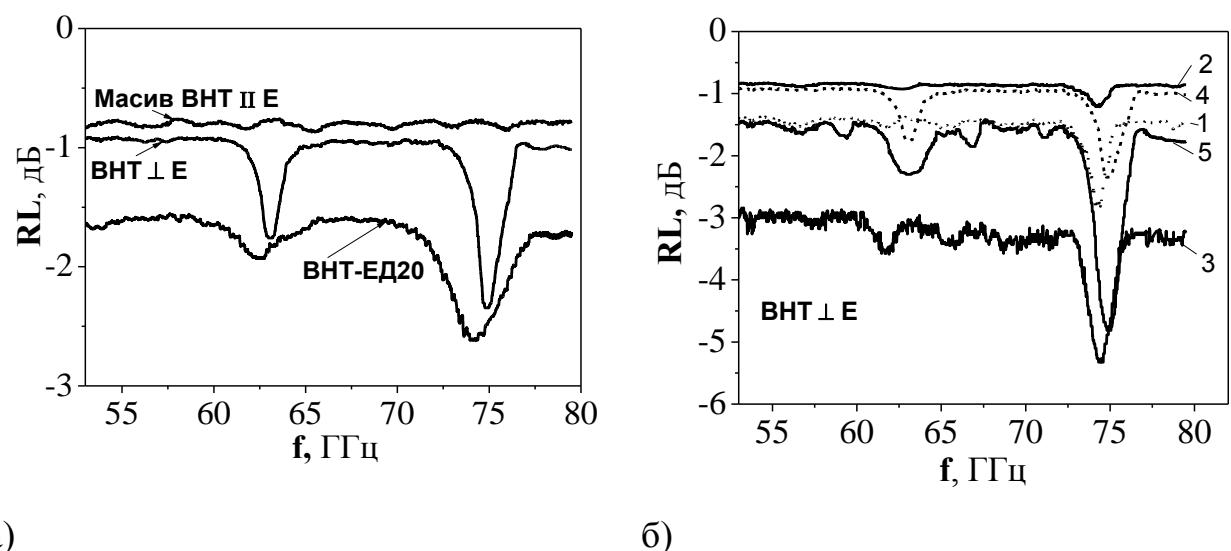


Рис. 6.14. Частотні залежності обернених втрат: а) масив орієнтованих ВНТ (при різних орієнтаціях ВНТ щодо вектора електричного поля ЕМІ) і епоксидний композит з ізотропно розподіленими диспергованими фрагментами масиву ВНТ, розмір зразків $3,6 \times 1,8 \times 1,0 \text{ мм}^3$; б) масиви ВНТ, зразок 1 (криві 1,2,3) та зразок 2 (криві 4, 5) різної товщини при $\vec{E} \perp \vec{I}$: 1 – $l = 0,5 \text{ мм}$, 2, 4 – $l = 1 \text{ мм}$, 3 – $l = 1,75 \text{ мм}$, 5 – $l = 1,35 \text{ мм}$

RL дещо менші і мініуми на залежності $RL(f)$ більш розмиті в порівнянні з масивом ВНТ при паралельній орієнтації трубок і \vec{E} . З рис. 6.14 б і таблиці 6.4 видно, що екранування за рахунок відбиття (обернені втрати RL) для масивів ВНТ зростає із збільшенням товщини зразків. З цього можна зробити висновок, що суттєвий вклад в екранування вносить багаторазове відбиття SE_I , оскільки величина SE_R згідно (5.15), (5.19) не залежить від товщини. Тому для такої складної неоднорідної системи, як масиви ВНТ, де багато границь самих ВНТ (слабко зв’язаних між собою – див. рис. 6.11), зв’язок між товщиною зразка із масиву ВНТ і величиною обернених втрат RL може бути складним. Оцінки SE_I за формулою (5.15), показали, що механізм багаторазового відбиття для цього діапазону частот є істотним. Дійсно, глибина скін-шару ВНТ для цієї області частот коливається в межах (1-4) мкм, припускаючи, що електропровідність ВНТ становить $10^2\text{-}10^3 \text{ См/м}$ в напрямку, перпендикулярному вісі орієнтування ВНТ. Діаметр ВНТ складає 40-60нм і є

значно меншим, ніж глибина скін-шару, отже, багаторазове відбиття в масиві ВНТ дає істотний вклад в величину обернених втрат.

Таблиця 6.4

Аналіз резонансних залежностей $RL(f)$ для масивів ВНТ

C, ваг.%	d , мм	f_1 , ГГц	RL_1 , дБ	RL_{1min} , дБ	RL_{1min}/RL_1	f_2 , ГГц	RL_2 , дБ	RL_{2min} , дБ
6,5	0,5	74,24	1,45	2,85	1,96	-	-	-
	1	74,22	0,85	1,18	1,39	62,74	0,93	1,1
	1,75	74,45	3,28	5,32	1,62	62,47	3,48	1,18
4	1	74,87	0,95	2,34	2,46	63,09	1,75	1,84
	1,32	74,90	1,57	4,82	3,07	63,05	2,29	1,45

Інші значення величини обернених втрат для масиву ВНТ (зразок 2) при таких самих товщинах, як і у випадку зразка 1, можуть бути пов'язані як з іншою величиною діаметру ВНТ (60-80 нм), так і з іншою концентрацією сполук заліза у ВНТ та розміром і формою частинок цих феромагнітних сполук. Як видно із рис. 6.14б, на залежностях $RL(f)$ спостерігаються два мініуми на частотах ~ 63 і ~ 74 ГГц, що відповідає зменшенню обернених втрат і зростанню поглинання ЕМВ на цих частотах. Як показали дослідження композитів полімер-нанотрубки, проведені в роботах [420-422], введення феромагнітних наночастинок призводить до поліпшення поглинаючих властивостей матеріалів за рахунок збільшення комплексної діелектричної та магнітної проникності. Причому характер залежності характеристик поглинання від частоти визначається як фазовим складом, так і формою магнітних наночастинок [29, 421]. Магнітні наночастинки (у вигляді фаз Fe_3C , α -і γ -Fe), інкапсульовані в нанотрубки, проявляють себе як матеріали з магнітними втратами. Крім того, було показано, що вісь легкого намагнічування орієнтована різним чином по відношенню до вісі ВНТ в залежності від типу сполуки заліза, що знаходиться

всередині ВНТ. У випадку фази Fe₃C вісь легкого намагнічування перпендикулярна вісі ВНТ, в той час як частинки фаз α- та γ-Fe орієнтовані під певним кутом до вісі ВНТ [423-425].

Враховуючи високу анізотропію форми досліджуваних ВНТ, заповнених Fe₃C, можна припустити, що ефективне поле магнітної анізотропії H_a у них досить велике, що і визначило, виходячи з умови природного феромагнітного резонансу (ПФМР), характер поглинання ЕМВ на таких високих частотах. Як відомо, умовою виникнення ПФМР є співпадання частоти ЕМВ з власною частотою прецесії намагніченості феромагнетика в ефективному полі магнітної анізотропії H_a [426]:

$$\omega = \gamma H_a, \quad (6.5)$$

де γ – гіромагнітне відношення.

Зразок з масиву орієнтованих ВНТ продемонстрував більш добротний резонанс поглинання ЕМВ. Впорядковане розташування нанотрубок в масиві призводить до більшого значення макроскопічної магнітної анізотропії H_a [424], що забезпечує, відповідно, більше значення резонансної частоти. Інше (більше) значення величини RL_{1min}/RL_1 для зразка 2 в порівнянні із зразком 1 обумовлено більш високим вмістом частинок Fe₃C у зразку 2, в порівнянні з вмістом інших фаз.

Таким чином, на основі проведених досліджень характеристик взаємодії електромагнітних хвиль надвисокочастотного діапазону з матеріалами, що містять вуглецеві нанотрубки (масив орієнтованих вуглецевих нанотрубок, заповнених Fe₃C, і епоксидний композит з ізотропно розподіленими в ньому диспергованими фрагментами масиву ВНТ) можна зробити наступні висновки:

- Показано, що величина ослаблення випромінювання в міліметровому діапазоні довжин хвиль досить висока, що пов'язано з високою електропровідністю ВНТ. Для масиву ВНТ ослаблення залежить від взаємної орієнтації вектора напруженості електричного поля хвилі і осей вуглецевих нанотрубок: при їх ортогональній орієнтації ослаблення складає 25 dB, при

паралельній орієнтації ослаблення ЕМВ збільшується на порядок і становить 38 дБ при товщині зразка 1 мм. Для епоксидного композиту спостережуване ослаблення не залежить від орієнтації зразка щодо напрямку поширення ЕМІ і складає приблизно 32 дБ.

- При ортогональній орієнтації вектора електричного поля хвилі і осей нанотрубок в масиві спостерігалося резонансне зменшення обернених втрат ЕМВ. Аналогічний характер поглинання ЕМВ спостерігався і для епоксидного композиту. Можна припустити, що спостережувані піки поглинання ЕМВ в цих матеріалах пов'язані з ПФМР у внутрішньому ефективному полі магнітної анізотропії H_a феромагнетика Fe_3C , інкапсульованого у ВНТ.

Висновки по розділу 6

1. Показано, що використання композитних структур нановуглець-ЕД20 з градієнтом концентрації наповнювача (збільшення концентрації) в напрямку поширення ЕМВ дозволяє мінімізувати коефіцієнт відбиття ЕМВ R шляхом зменшення рівня неузгодженості хвильових опорів на границі поділу повітря-екран і збільшити коефіцієнт поглинання ЕМВ всередині матеріалу екрану.
2. Показано, що коефіцієнт екранування ЕМВ багатошаровими структурами ТРГ-ЕД20 максимальний, коли шари графіту перпендикулярні напрямку поширення ЕМВ і зростає в порівнянні із пресованим зразком ТРГ з тим самим об'ємним вмістом ТРГ завдяки багаторазовому внутрішньому відбиттю ЕМВ від додаткових границь поділу різних шарів в багатошарових структурах.
3. Багатошарові структури та тонкі композитні покриття на підкладках розглянуті в рамках моделі шаруватого середовища з діелектричною проникністю ϵ_r^* і магнітною проникністю μ_r^* , які є функціями від z (по товщині екрану) і запропоновано алгоритм розрахунку характеристик екранування ЕМВ багатошаровими структурами, який дає можливість шляхом підбору матеріалу шарів екрану, їх товщин і кількості варіювати коефіцієнти відбиття та поглинання ЕМВ, шляхом зміни рівня узгодженості хвильових опорів на границі поділу шарів.

4. Величина ефективності екранування та її залежність від частоти для шаруватих структур визначається кількістю і товщиною різних шарів, а відхилення від ідеальності (неоднорідність по товщині та густині) як шарів графіту, так і шарів епоксидної смоли, може призводити до змін у величині SE_T і особливостям її залежності від частоти f . Недосконалість шарів ТРГ або із композитного матеріалу, їх неоднорідність як по товщині, так і по щільноті (неперервності), призводить до згладжування можливих різких мінімумів і максимумів на залежностях $SE_T(f)$, які пов'язані із періодичністю багатошарових структур.

5. Показано, що величина ослаблення ЕМВ (діапазон частот 53,5-78,3 ГГц) при його взаємодії з масивом вертикально орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок (ВНТ), заповнених Fe_3C , залежить від взаємної орієнтації вектора напруженості електричного поля хвилі і осей вуглецевих нанотрубок і максимальна при паралельній орієнтації вектора електричного поля \vec{E} і осі ВНТ \vec{I} .

6. При ортогональній орієнтації вектора електричного поля хвилі і осей нанотрубок в масиві спостерігалося резонансне поглинання ЕМВ, яке може бути пов'язане 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.

Результати досліджень, наведені в даному розділі, опубліковані в роботах [250, 404, 416, 427-438].

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 нанопластиинки 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 нанопластиинки);
 - каркасна структура наповнювача при використанні частинок із комірчастою структурою (терморозширеній 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 анізометричних 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 фонової 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 (коєфіцієнти 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 деполяризації частинок наповнювача та сильну міжфазну поляризацію в КМ при концентраціях наповнювача, менших за поріг переколяції.
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. Физико-химические свойства графита и его соединений / [Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М.]. – К.: Наук. думка, 1990. –200с.
2. Charlier J.-C. First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite / J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, X. Gonze // Phys. Rev. B. –1992. – V46. – N8. – P. 4531-4539.
3. Slonschewski J.-C. Band structure of graphite / Slonschewski J.-C., Weiss P.-K. // Phys.Rev. – 1957. – V109, N4. – P. 272-296.
4. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе/ А.С. Фиалков //М.:Аспектпресс,1997. –717с.
5. Tatar R.S. Electronic properties of graphite: A unified theoretical study / R.S.Tatar, S. Rabii // Phys. Rev. B.– 1992. – V.25, N6. – P. 4126-4141.
6. J. Han. Functionalization of carbon nanotubes and other nanocarbons by azide chemistry / Han J., Gao C// Nano-Micro Lett. – 2010. – V.2. – P. 213-226.
7. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. – 1993. – V.363. – P. 603-605.
8. Hamada N. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules / N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V.68. – P.1579-1582.
9. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / D. S.Bethune, C.H. Klang, M. S. de Vries [et al.] // Nature.- 1993. - 363. - P.605-607.
10. Mamalis A.G. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes / A.G. Mamalis, L.O.G. Vogtländer, A. Markopoulos // Precision Engineering. – 2004. – V.28. – P. 16-30.
11. Khare R. Carbon Nanotube Based Composites- A Review / R. Khare, S. Bose // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2005.- V.4, No 1. – P. 31-46.
12. Preparation and characterizations of nanoparticles from graphite via an electro-chemically oxidizing method / Weng W.G., Chen G.H.,Wu D.J. [et al.] // Synth. Met. – 2003. – 139. – P. 221–5.

13. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique / G. Chen, W. Weng, D. Wu [et al.] // Carbon. – 2004. – V. 42. – P.753–759.
14. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R.D. Piner [et al.] // Carbon. – 2007. – V. 45. – P.1558–1565.
15. Geng Y. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets / Yan Geng, Shu Jun Wang, Jang-Kyo Kim // Journ. of Colloid and Interf. Sci. – 2009. – V. 336. – P.592–598.
16. Exfoliated soluble graphite / J. Chattopadhyay, A. Mukherjee, S. Chakraborty [et al.] // Carbon. – 2009. – 47. – P. 2945 – 2949.
17. Saito R. Electronic structure of chiral graphene tubules / R.Saito, M.Fujita, G. Dresselhaus [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1992. – V.60, N18. – P.2204.
18. Maarouf A A. Electronic structure of carbon nanotube ropes / A.A. Maarouf, C.L. Kane, E. J. Mele //J. Phys. Rev. B. – 2000. –V. 61. – P.11156 .
19. Tanaka K. Electronic properties of bucky tube model / K. Tanaka, K. Okahara, M. Okada [et al]. // Chem. Phys. Lett. – 1992. – V.191. – P.469.
20. Skrypnyk Y. Local spectrum rearrangement in impure graphene /Y. Skrypnyk, V. Loktev //Phys. Rev. B. – 2007. – V.75, 24. – P. 4541-4.
21. Skrypnyk Yu.V. Spectral function of graphene with short-range impurity centers / Yu.V. Skrypnyk, V.M. Loktev // Физика низ. температур. – 2008. – V.34, N 10. – P. 1040-1048.
22. Geim A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nature Mater. – 2007. – V.6. – P. 183 –191.
23. К вопросу об образовании бисульфата графита в системах, содержащих графит, H_2SO_4 и окислитель / И.В.Никольская, Н.Е.Фадеева, К.Н.Семененко [и др.] // Журнал общей химии. – 1989. – Т. 59, №12. – С. 2653-2659.
24. Exfoliation of graphite intercalation compounds: classification and discussion of the processes from new experimental data relative to graphite-acid compounds / A. Herold, D. Petitjean, G. Furdin [et al.] // Mater. Sci. Forum. – 1994. –

V.152/153. – P. 281–8.

25. Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid / M. Inagaki, R. Tashiroa, Yu. Washino [et al] // Journ. of Phys. and Chem. of Solids. – 2004. – V.65. – P. 133–137.
26. Thostenson E.T. Nanocomposites in context / E.T.Thostenson, C. Li, T.-W. Chou // Compos. Sci. and Technol. – 2005. – V. 65. – P. 491–516.
27. Alberts M. An investigation of graphite nanoplatelets as lubricant in grinding / M. Alberts, K. Kalaitzidou, S. Melkote // International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2009. – V. 49. – P. 966–970.
28. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974. – 264с.
29. Mechanical Properties and Tensile Fatigue of Graphene Nanoplatelets Reinforced Polymer Nanocomposites / M.-Y. Shen, T.-Y. Chang, T.-H. Hsieh [et al.] // Journ. of Nanomater. – 2013. – Article ID 565401. – 9p.
30. Novel carbon nanotube-polystyrene foam composites for electromagnetic interference shielding / Y.L. Yang, M.C. Gupta, K.L. Dudley [et al.] // Nano Lett. – 2005. – V.5(11). – P. 2131–4.
31. High permittivity from defective multiwalled carbon nanotubes in the X-band / Watts P.C.P., Hsu W.K., Barnes A. [et al.] // Adv. Mater. – 2003. – V.15(7–8). – P. 600–3.
32. Investigation of the microwave absorbing properties of carbon aerogels / S.Q. Zhang, C.G. Huang, Z.Y. Zhou [et al.] // Mater. Sci. Eng. B: Solid-state. Mater. Adv. Technol. – 2002. – V.90. – P. 38-41.
33. Amorphous carbon-matrix composites with interconnected carbon nano-ribbon networks for electromagnetic interference shielding / X Q. Liu , D. Zhang, T. Fan [et al.] // Carbon. - 2008. – V.46. – P. 461–465.
34. Attenuation of electromagnetic waves in onion-like carbon composites / S.A. Maksimenko, V.N. Rodionova, G.Ya. Slepyan [et al.] // Diam. & Relat. Mater. – 2007. – V.16. – P.1231–1235.
35. SWNT-filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by

miniemulsion polymerization / H.J. Barraza, F.Pompeo, E.A. O'Rear [et al.] // Nano Lett. – 2002. – V.2(8). – P.797–802.

36. Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold / J.C. Grunlan, A.R. Mehrabi, M.V. Bannon [et al.] // Adv. Mater. – 2004. – V.16(2). – P.150–3.
37. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites / F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V.370. – P. 820–824.
38. Raman characterization of single-walled carbon nanotubes-PMMA composites / M. L. De le Chapelle, C. Stephan, T. P. Nguyen [et al.] // Synthetic Met. – 1999. – V.103. – P. 2510–2512.
39. Shaffer M. S. P. Fabrication and characterization of carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol)composites / M.S.P. Shaffer, A.H. Windle // Adv. Mater. – 1999. – V.11. – P. 937–941.
40. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes / F. Li, H. M. Cheng, S. Bai [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V.77. – P.3161–3163.
41. Fiber from polypropylene/nanocarbon fiber composites / S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao [et al.] // Polymer. – 2002. – V.43. – P.1701–1703.
42. Lozano K. Nanofiber toughened polyethylene composites / K. Lozano, S.Y. Yang, R.E. Jones // Carbon. – 2004. – V.42. – P. 2329–2331.
43. A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubesand nanofibres / J.K.W. Sandler, S. Pegel, M. Cadek [et al.] // Polymer. – 2004. – V.45. – P. 2001–2015.
44. Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites: spotting the difference / F. Merlin, H. Lombois, S. Joly [et al.] // Journ. of Mater. Chem. – 2002. – V.12 – P. 3308-3315.
45. Pavlidou S. A review on polymer–layered silicate nanocomposites / S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides // Prog. Polym. Sci. – 2008. – V. 33. – P. 1119–1198.
46. Jang B.Z. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a

- review / B.Z. Jang, A. Zhamu // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V.43. – P.5092–101.
47. She Y. Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite / Y. She, G. Chen, D.Wu // *Polym. Int.* – 2007. – V. 56. – P.679–85.
48. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites / R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – V.36. – P.638-670.
49. Zheng W. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites / W. Zheng, S.-C. Wong // *Compos. Sci. Technol.* – 2003. – V.63. – P.225–235.
50. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites / T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich [et al.] // *Nat. Nanotech.* –2008. – V.3. – P.327–31.
51. Krupa I. Physical properties of thermoplastic-graphite composites / I. Krupa, I. Chodak // *Eur. Polym. J.* – 2001. – V.37(11). – P. 2159–68.
52. Zheng W. Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene / W. Zheng, X. Lu, S-C. Wong // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – V.91(5). – P.2781–8.
53. HDPE/Expanded graphite electrically conducting composite / W.G. Weng, V. Chen, D-J. Wu [et al.] // *Compos Interfaces*. – 2004. – V.11(2). – P. 131–43.
54. Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization / G-H. Chen, D-J. Wu, W-G. Weng [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2001. – V.82(10). – P. 2506–13.
55. Wang W-P. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)-intercalated graphite oxide/poly(methyl methacrylate) nanocomposite / W-P. Wang, C-Y. Pan // *Polym. Eng. Sci.* – 2004. – V.44. – P.2335–9.
56. Dynamic mechanical and thermal properties of phenylethynyl-terminated polyimide composites reinforced with expanded graphite nanoplatelets / D. Cho, S. Lee, G. Yang [et al.] // *Macromol. Mater. Eng.* – 2005. – V.290. – P.179–87.
57. Srivastava N.K. Study of structural, electrical and dielectric properties of polystyrene/foliated graphite nanocomposites developed via in situ polymerization / N.K. Srivastava, R.M. Mehra // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – V.109. – P. 3991–9.

58. Xiao P. Preparation of exfoliated graphite/ polystyrene composite by polymerization-filling technique / P. Xiao, M. Xiao, K. Gong // Polymer. – 2001. – V.42(11). – P. 4813–6.
59. Uhl F.M. Preparation of nanocomposites from styrene and modified graphite oxides / F.M. Uhl, C.A. Wilkie // Polym. Degrad. Stab. – 2004. – V.84. – P. 215-226.
60. Yasmin A. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites / A. Yasmin, J.-J. Luo, I.M. Daniel // Compos. Sci. and Technol. – 2006. – V.66. – P. 1179–1186.
61. Characterizations of expanded graphite/polymer composites prepared by in situ polymerization / G. Zheng, J. Wu, W. Wang [et al.] // Carbon. – 2004. – V.42(14). – P. 2839-2847.
62. Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement / H. Wang, H. Zhang, W. Zhao [et al.] // Compos. Sci. Technol. – 2008. – V.68(1). – P. 238-243.
63. Marquis D.M. Properties of Nanofillers in Polymer. / Damien M. Marquis, Éric Guillaume and Carine Chivas-Joly // Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods [ed. John Cappaletti]. – InTech, 2011, 404p. – P. 262-284.
64. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль // М.: Химия, 1984. – 240 с.
65. Mamunya Ye. Electrical Properties / Yevgen Mamunya // in: S. Yellampalli (Ed.), Carbon nanotubes as Conductive filler in segregated polymer composites, INTECH, 2011, P. 173–196.
66. Striking multiple synergies created by combining reduced graphene oxides and carbon nanotubes for polymer nanocomposites / P. Song, L. Liu, S. Fu [et al] // Nanotechnology. – 2013. – V.24(12). – P. 125704.
67. Graphene-based polymer nanocomposites / J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski [et al.] // Polymer. – 2001. – V.52. – P. 5-25.
68. Paul D.R. Polymer nanotechnology: Nanocomposites / D.R. Paul; L.M. Robeson // Polymer. – 2008. – V. 49. –P. 3187-3204.
69. Alexandre M. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties

- and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois // Mater. Sci. and Eng. – 2000. – V.28. – P. 1-63.
70. Experimental trends in polymer nanocomposites / J. Jordan, K. Jacobb, R. Tannenbaumc [et al.] // Mater. Sci. and Eng. A. – 2005. – V.393.– P. 1-11.
71. Русаков А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. - М.: Атомиздат, 1977. - 480с.
72. Овсієнко І.В. Вуглецеві матеріали та інтеркальовані сполуки на їх основі: навч. посіб. / Овсієнко І.В. , Вовченко Л.Л. , Мацуй Л.Ю. – К.: Наукова думка, 2009. – 129с.
73. Пат. 40256A Україна, МПК6 C01B31/04. Пристрій для одержання терморозширеного графіту /Хар'ков Є.І., Лисов В.І., Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Цуруль М.Ф., Морозовська Н.О; заявник і патентовласник КНУ ім. Т.Г. Шевченка. – №2000116217; заявл. 02.11.2000; опубл. 16.07.2001, Бюл. №6.
74. Yoshida A. Exfoliated graphite from various intercalation compounds / A.Yoshida, Y.Hishiyama, M.Inagaki // Carbon. – 1991. – V.29(8). – P.1227-1231.
75. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Y.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis [et al.] // Eur. Polym. J. – 2002. – V. 38. – P.1887–97.
76. Thompson L.H. Sonochemistry: science and engineering / L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – V.38. – P.1215–49.
77. Suslick K.S. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry / K.S. Suslick // Ultrasonics. – 1990. – V.28. – P. 280–90.
78. King Lun Yeung. A scanning tunneling microscopy study of the platinum catalysts particles supported on graphite / King Lun Yeung, Eduardo E. Wolf // J. Vac. Sci. Technol. – 1991. – B9(2). – P. 798-803.
79. Cobalt particles wrapped in graphitic carbon prepared by an arc discharge method / Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda // J.Appl. Phys. – 1994. -V.75(1). – P. 134-137.
80. Бухтияров В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г.Слинько // Успехи химии. – 2001. –Т.70(2). – С.167.

81. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов / Г.Б. Сергеев // Успехи химии. – 2001. – Т.70(10). – С.915-933.
82. Мальцева Н.Н. Борогидрид натрия / Мальцева Н.Н., Хайн В.С. - М.: Наука, 1985. - 207с.
83. Beguin F. New Methods for Preparing Supported Metals: Decomposition of Metallocenes by Graphitide KC_8 . / F.Beguin, A.Messaoudi // J. Mater. Chem. – 1992. – V.2(9). – P. 957-960.
84. Mastalir A. Microcalorimetric and catalytic investigations of transition metal nanoparticles intercalated in graphite / A. Mastalir, Z. Kiraly, I. Dekany // Colloids and Surfaces. A: Physico-chemical and Engineering Aspects. – 1998. – V.141. – P. 397-403.
85. The Properties of Magnetic Nanoscaled Phases in Composites of Thermoexfoliated Graphite with Ni and Co / M. Babich, L. Matzui, O. Nakonechna, L. Vovchenko, M. Zakharenko // Mater. Sci. Forum. – 2001. – V. EMMA-2000. – P. 241-244.
86. Saturation magnetization and Curie temperature of nanocrystalline nickel / R.Z. Valiev, G.F. Korznikova, Kh.Ya. Mulyukov [et al.] // Phil. Mag. – 1997. – B75. – P. 803-811.
87. Fracture mechanism of flexible graphite sheets / J.Gu, Y.Leng, Y. Gao [et al.] // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 2169–2176.
88. Scalar and Vectorial Percolation in Compressed expanded graphite /A. Celzard, M. Krzesinska, J.F. Mareche [et al.] // Physica A. – 2001. – V.294. – P. 283-294
89. 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.
90. Рогайлин М.И. Справочник по углеродистым материалам / М.И.Рогайлин, Е.Ф.Чалых. – Ленинград: Химия, 1974. – 208с.
91. Городцов В.А. Некоторые особенности прочности углеродных усов при растяжении / В.А. Городцов, В.А. Готлиб, Д.С. Лисовенко [и др.] // Письма

в ЖТФ. – 2006. – 32(19). – С.28-34.

92. Твердопаливні ракетні двигуни. Матеріали і технології / [Санін Ф.П., Кучма Л.Д., Джур Е.О., Санін А.Ф.]. – Д.: Вид-во Дніпропетр. ун - ту, 1999. - 320 с.
93. Соболевский М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. - Москва: Химия, 1975. – 296с.
94. Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites / S. Kumar, L.L. Sun, S. Caceres [et al.] // Nanotechnology. – 2010. – V.21. – P. 105702-9.
95. Structure, tribotechnical, and thermophysical characteristics of the fluoroplastic carbonnanotubes material / S. Revo, A. Alekseev¹, E. Ivanenko, T. Labii [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2014. – V.9. – P. 213(4).
96. Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet – Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites / A. Yu, P. Ramesh, X. Sun [et al.] // Adv. Mater. – 2008. – V.20(24). – P. 4740-4744.
97. A statistical model of electrical resistance of carbon fiber reinforced composites under tensile loading // E. Sevkat, J. Li, B. Liaw [et al.] // Compos. Sci. Technol. – 2008. – 68. – P. 2214-2219.
98. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: Electrical and mechanical properties / L. Bokobza // eXPRESS Polymer Letters. – 2012. – 6. – P. 213-223.
99. Matzui L. Investigation of the thermoexfoliation process in different acceptor GICs / L. Matzui, L. Vovchenko, I. Ovsienko // Proc. of ISIC 10, Mol.Cryst. and Liq. Cryst. – 2000. – V.340. – P. 197-202.
100. 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.
101. Properties and phase transformations of nanoscaled Co on the surface of thermoexfoliated graphite / M. Babich, L. Matzui, L. Nakonechna, L. Vovchenko, M. Zakharenko // J. Metastable and Nanocrystal Material. – 2001. – V.9. – P. 1-4.

102. 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, N2. – P. 345-350.
103. Vovchenko L. Stability of intercalant phases in graphite intercalated by metal chlorides / L. Vovchenko, L. Matzui, I. Ovsienko // Func. Mater. – 2002. – V.9, N1. – P. 63-67.
104. 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.
105. Исследование нанокомпозиционных материалов системы C-Co / Л.Ю.Мацуй, Л.Л.Вовченко, Л.М.Капитанчук, Н.И.Захаренко, Н.Г.Бабич // Неорганические материалы. – 2003. – Т.39, N11. – С. 1329-1336.
106. Vovchenko L.L. Synthesis of graphite-metal composite materials by salt thermolysis / L.L.Vovchenko, L.Yu.Matzui, A.I.Brusilovets // Func. Mater. – 2003. – T.10, №4. – P. 747-753.
107. 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.
108. 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(1). – P. 50-56.
109. 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.
110. Surface microstructure of thermoexfoliated graphite / L. Matzui, I. Ovsienko, L. Vovchenko, T. Len, N. Shevchenko // Func. Mater. – 2005. – V.12, No 2. – P. 375-381.

111. Electric and magnetoresistance of nanocomposite material graphite-cobalt / L.Vovchenko, L.Matzui, O.Stelmakh and M.Zakharenko // Journal of Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2005. – V.13, Suppl. 1. – P. 491-495.
112. Thermal Stability of Graphite–Cobalt Nanocomposite Materials / L.L. Vovchenko, L.Yu. Matzui, N.I. Zakharenko, L.M. Kapitanchuk, and A.I. Brusilovets // Inorg. Mat. – 2006. – V.42, No.1. – P.19-23.
113. Thermomagnetic studies of thermoexfoliated graphite-transition metal composites / L.L. Vovchenko, Babich M.G., N.I. Zakharenko, A.I. Brusilovets and L.M. Kapitanchuk // Func. Mater. – 2007. – V.14, No 3. – P. 378-381.
114. Thermo-Exfoliated Graphite Containing CuO/Cu₂(OH)₃NO₃:(Co²⁺/Fe³⁺) 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.
115. Мікроструктура функціалізованого ТРГ / I.B. Овсієнко, Ю. С. Перець, Л.Л. Вовченко, В.В. Козаченко, Л.Ю. Мацуй // Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки. – 2012. – №1. – С.345- 352.
116. Characterization of nanodispersed graphite / U.S. Perets, I.V. Ovsienko, L.L. Vovchenko, L.Yu. Matzui, O.A. Brusilovetz, I.P. Pundyk // Ukr. J. Phys. – 2012. – V.57, №2. – P. 219-223.
117. Перець Ю.С. Исследования характера гранулометрического состава графитовых нанопластинок / Ю.С. Перець, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко // Перспективные материалы. – 2013. – №5. – С.68-73.
118. 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.
119. Пат. UA 9585, Україна, 7 B01 J21/18. Спосіб одержання катализатора для очищення технологічних газів від угарного газу Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Іщенко О.В., Захаренко М.І., Бабич М.Г; заявник і патентовласник

КНУ ім. Т.Г. Шевченка – №20041210967; заявл. 30.12.2004; опубл. 17.10.2005, Бюл.№10.

120. Анизотропия упругих свойств композиционных материалов на основе терморасширенного графита / Л.Л. Вовченко, А.В. Журавков, А.И. Самчук, В.И. Мацуй // Труды 3-ей международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». Крым, Украина – 2004, С. 407-408.
121. Вовченко Л.Л. Термическая стабильность нанокомпозитов графит-никель / Л.Л.Вовченко, А.И.Брусиловец, Н.И.Захаренко // Труды 4-ей международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Крым, Украина – 2006, С. 257.
122. The conducting behavior and stability of conducting polymer composites / X.B. Chen, J. Devaux, J.P. Issi [et al.] // Polym. Eng. Sci. – 1995. – V.35. – P. 637-641.
123. Helsing J. Effective conductivity of aggregates of anisotropic grains / J. Helsing, A. Helte // J. Appl. Phys. – 1991. – V.69(6). – P. 3583-3588.
124. McLachlan D.S. Electrical resistivity of composites/ D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – V.73(8). – P. 2187-2203.
125. Multiscale Phenomena in Bruggeman Composites / R. Skomski, J. Li, J. Zhou [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V. 851, 2005 Materials Research Society P. NN1.7.1-NN1.7.12.
126. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction / S. Kirkpatrick // Rev. Mod. Phys. – 1973. – V.45. – P. 574-588.
127. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory / D. Stauffer, A. Aharony. – London: Taylor&Francis, 1992. – 91p.
128. Jing X. The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites / X. Jing, W. Zhao, L. Lan // J. Mater. Sci. Lett. – 2000. – V.19(5). – P. 377-379.
129. Gokturk H.S. Effects of particle shape and size distributions on the electrical and magnetic properties of nickel/polyethylene composites / H.S. Gokturk,

- T. Fiske, D.M. Kalyon // J. Appl. Polym. Sci. 1993. – V.50(11). – P. 1891-1901.
130. Sahimi M. Applications of percolation theory / Bristol, PA: Taylor and Francis; 1994.
131. Sahimi M. Mechanics of disordered solids. II. Percolation on elastic networks with bond-bending forces /M. Sahimi, S.Arbari // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 703–712.
132. Sahimi M. Non-linear and non-local transport processes in heterogeneous media: from long-range correlated percolation to fracture and materials breakdown / M. Sahimi // Phys. Rep. – 1998. – V.306, №4-6. – P. 213-395.
133. Evaluation of electrical conductive models for conductive polymer Composites / M.L. Clingerman, J.A. King, K.H. Schulz [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. 2002. – V.83(6). – P. 1341–56.
134. Zallen; R. In The Physics of Amorphous Solids; Wiley: New York, 1983; p 135.
135. Liang J. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon black conductive composites / J. Liang, Q. Yang // J. Appl. Phys. - 2007. – V.102. – P.083508 (6p.).
136. Wu J. Percolation exponents and thresholds obtained from the nearly ideal continuum percolation system graphite-boron nitride / J. Wu, D. S. McLachlan // Phys. Rev. B. - 1997. – V.56(3). – P. 1236-1248.
137. 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.
138. Nan C.-W. A.c. electrical properties of composite solid electrolytes /Ce-Wen Nan, Douglas M. Smith // Mater. Sci. Eng. B. – 1991. – V.10, №2. –P. 99–106.
139. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron / Ye. P. Mamunya, Yu. V. Muzychenko, P. Pissis [et al.] // Polym. Eng. Sci. – 2002. – V.42, №1. – P. 90–100.
140. Feller J.F. Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties / J.F. Feller, I. Linossier, Y. Grohens // Mater. Lett. – 2002. – V.57. – P. 64–71.

141. Tunneling-percolation origin of nonuniversality: Theory and experiments / S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – V.71. – P.064201-12.
142. Celzard A. Non-universal conductivity critical exponents in anisotropic percolating media: a new interpretation / A. Celzard, J.F. Mareche // Physica A. –2003. – V. 317. – P. 305–312.
143. Chen Bing. Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites / Chen Bing, Wu Bing and Yao Wu // Cement Concrete Comp. – 2004. – V. 26. – P.291-297.
144. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold / Huan Pang, Tao Chen, Gangming Zhang [et al.] // Mater. Lett. – 2010. – V.64, №20. – P. 2226–2229.
145. Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites / E. Logakis, P. Pissisa, D. Pospiech [et al.]// Eur. Polym. J. – 2010. – V.46, №5. – P. 928–936.
146. Xue Qingzhong. The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal-polymer composites / Xue Qingzhong // Eur. Polym. J. – 2004. – V.40. – P. 323–327.
147. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique / Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen [et al.] // Carbon. – 2006. – V.44, №4. – P. 778–785.
148. Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes / Jing Li, Peng Cheng Ma, Wing Sze Chow [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2007. – V.17. – P. 3207–3215.
149. Safdari M. Electrical conductivity of synergistically hybridized nanocomposites based on graphite nanoplatelets and carbon nanotubes / M. Safdari and M Al-Haik // Nanotechnology. – 2012. – V.23. – P. 405202 (10pp).
150. Kalaitzidou K. A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold / K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. Drzal // Compos. Sci.

Technol. – 2007. – V.67. – P. 2045-2051.

151. 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.
152. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties / G. Chen, W. Weng, D. Wu [et al.] // Eur. Polym. J. – 2003. – V.39. – P. 2329-2335.
153. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites / J. K. Sandler, J.E. Kirk, I. A. Kinloch [et al.] // Polymer. – 2003. – V.44. – P. 5893(9pp).
154. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube–epoxy composites / M B. Bryning, M.F. Islam, J.M. Kikkawa [et al.] // Adv. Mater. – 2005. – V.17. – P. 1186-1181.
155. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity / M. Foygel, R.D. Morris, D. Anez [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – V.71. – P.104201-1–104201-8.
156. Mamunya Y.P. Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black / Y.P. Mamunya // J. Macromol. Sci. Phys. B. – 1999. – V. 38. – P.615–622.
157. Studies on the electrical conductivity of carbon black filled polymers / Tang Hao, Chen Xinfanc, Tang Aoqing [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 1996. – V.59. – P. 383–387.
158. The effect of percolation on electrochemical performance / J-D. Kim, G-D. Kim, J-W. Moon [et al.] // Solid State Ionics. – 2000. – V.133. – P. 67-77.
159. Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites / Ye.P. Mamunya, H. Zois, L. Apekis [et al.] // Powder Technology. – 2004. – V.140. – P. 49–55.
160. Da He. Effect of particle size ratio on the conducting percolation threshold of granular conductive-insulating composites / Da He, N.N. Ekere // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – V.37. – P. 1848–1852.
161. Mapleston P. Conductive composites get a growth boost from metallic fibers /

P. Mapleston // Mod. Plast. – 1992. – V.69. – P. 80-83.

162. Mamunya, E. P. Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black / E.P. Mamunya, V.V. Davidenko, E.V. Lebedev // Compos. Interf . – 1997. –V.4. – P. 169-176.
163. Mamunya E.P. Rheological properties and electric conductivity of carbon black-filled polyethylene and polypropylene / E.P. Mamunya, V.F. Shumskii, E.V. Lebedev // Polym. Sci. – 1994. – V.B36, N6. – P. 835-838.
164. Fowkes F.M. Attractive forces at interfaces / F.M. Fowkes // Ind. Eng. Chem. 1964. – V.56(12). – P. 40-52.
165. Malliaris A. Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders / A. Malliaris, D.T. Turner // J. Appl. Phys. – 1971. – V.42. – P. 614-619.
166. Nielsen L. The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems / L. Nielsen // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1974. – V.13(1). – P. 17-20.
167. Bigg D.M. Conductive polymeric compositions / D.M. Bigg // Polym. Eng. Sci. – 1977. – V.17(12). – P. 842-847.
168. Musa R. Kamal, M. P. Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites / Musa R. Kamal, M.P. // Polym. Comp. – 1997. – V.18(6). – P. 711.
169. Landauer R. Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media. In: Garland JC, Tanner DB, editors. AIP Conf Proc No 40. New-York: American Institute of Physics; 1978. – P. 2–43.
170. Bhattacharya S. Electrical conduction of graphite filled high density polyethylene composites; experiment and theory / S. Bhattacharya, R.P. Tandon, V. K. Sachdev // J. Mater. Sci. – 2009. – V.44. – P. 2430–2433.
171. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites /J.Z. Kovacs, B.S. Velagala, K. Schulte [et al.] // Compos. Sci. and Technol. – 2007. – V.67(5). – P.922–928.
172. Poetschke P. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites / P. Poetschke, S.M. Dudkin, I. Alig //

Polymer. – 2003. – V.44, No.17. – P. 5023–30.

173. Glass transition temperature depression at the percolation threshold in carbon nanotube-epoxy resin and polypyrrole-epoxy resin composites / S. Barrau, P. Demont, C. Maraval [et al.] // Macromol. Rapid Commun. – 2005. – V.26, No 5. – P. 390–394.
174. New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: processing and properties / L. Flandin, G. Bidan, Y. Brechet [et al.] // Polym. Composite. – 2000. – V.21, No.2. – P.165–74.
175. A composite from poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylene-vinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics / S.A. Curran, P.M. Ajayan, W.J. Blau [et al.] // Adv. Mater. – 1998. – V.10, No.14. –P.1091–1093.
176. Thongruang W. Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study / W. Thongruang, R. J. Spontak, C. M. Balik // Polymer. – 2002. – V.43. – P. 3717-3725.
177. Synergistic Effects of Carbon Fillers on Tensile and Flexural Properties in Liquid-Crystal Polymer Based Resins / J. A. King, J. M. Keith, O. L. Glenn Jr. [et al.] // Journ. of Appl. Polym. Sci. – 2008. - V.108. – P. 1657–1666.
178. Synergic effect of carbon black and short carbon fiber on shape memory polymer actuation by electricity / J. Leng, H. Lv, Y. Liu [et al.] // J. Appl. Phys. 2008. – V.104. – P. 104917.
179. Effect of Hybrid Filler Contained Composites on Thermal Conductivity / D.H. Kim, M.H. Kim, J.H. Lee [et al.] // Mater. Sci. Forum. 2007. - V.544-545. – P. 483-486.
180. Enhanced Electrical Conductivity of Nanocomposites Containing Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black / P-C. Ma, M-Y. Liu, H. Zhang [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2009. – V.1 (5). – P. 1090–1096.
181. Chen P-H. Dynamic mechanical behavior of flexible graphite made from exfoliated graphite / P-H. Chen, D.D.L. Chung // Carbon. – 2012. - V.50(1). –

P. 283–289.

182. Xiang J. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet paper / J. Xiang, L.T. Drzal // Carbon. – 2011. – V. 49(3). – P. 773-778.
183. Toyoda M. Exfoliation of Graphite and its application / M. Toyoda // Carbon. – 2008. – V.46(12). – P. 1629.
184. Krzesinska M. Mechanical properties of highly porous monolithic samples of compressed expanded graphite studied with ultrasound / M. Krzesinska // Acoust. Lett. – 1999. – V.23(2). – P. 39–43.
185. Mechanical, electrical, thermal performances and structure characteristics of flexible graphite sheets / X-H. Wei, L. Liu, J.-Xi Zhang [et al.] // J. Mater. Sci. – 2010. – V.45. – P. 2449–2455.
186. Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Expanded Graphite / I.M. Afanasov, D.V. Savchenko, S. G. Ionov [et al.] // Inorg. Mat. – 2009. – V. 45(5). - P.486-490.
187. Preparation, electrical and elastic properties of new anisotropic expanded graphite-based composites / A. Celzard, M. Krzesinska, D. Begin [et al.] // Carbon. – 2002. – 40. – P. 557-566.
188. Chung D.D.L. Review. Exfoliation of graphite / D.D.L. Chung // Journ. of Mater. Sci. – 1987. – V. 22. – P. 4190-4198.
189. Kesong Hu. Flexible graphite modified by carbon black paste for use as a thermal interface material / Kesong Hu, D.D.L. Chung // Carbon. – 2011. – V.49(4). – P. 1075–1086.
190. Luo X. Flexible graphite under repeated compression studied by electrical resistance measurements / X. Luo, D.D.L. Chung // Carbon. – 2001. – V.39. – P. 985–990.
191. Bonnissel M. Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium / M. Bonnissel, L. Luo, D. Tondeur // Carbon. – 2001. – V. 39. – P.2151-2161.
192. Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites / J. Li, M.L. Sham, J-K Kim [et al.] // Compos. Sci. and Technol. – 2007. – V.67. – P. 296–305.

193. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites / M .O. Lisunova, Ye.P. Mamunya , N.I. Lebovka [et al.] // Eur. Polym. J. – 2003. – V. 43. – P. 949–958.
194. Aharoni S.M. Electrical Resistivity of a Composite of Conducting Particles in an Insulating Matrix / S.M. Aharoni // J. Appl. Phys. – 1972. – V.43, No.5. – P. 2463-2465.
195. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties / W.A. deHeer, W. S. Bacsa, A. Ch`atelain [et al.] // Science. – 1995. – V.268. – P. 845-847.
196. Electronic transport in multiwalled carbon nanotubes contacted with patterned electrodes / R. Hobara, S. Yoshimoto, T. Ikuno [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 2004. – V.43. – P. L1081–L4.
197. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura [et al.] // Nature. – 1996. – V.382. – P. 54-56.
198. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes / J.E. Fischer, H. Dai, A. Thess [et al.] // Phys. Rev. B. – 1997. – V.55. – P. 4921–4.
199. Ulanski, G.Seytre. Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based in PVC and multiwalled carbon nanotubes / Ye.P. Mamunya, V.V. Levchenko, A. Rybak [et al.] // Journal of Non-Cryst. Solids. – 2010. – V.356. – P. 635–641.
200. Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties / J.F.Feller, I. Linossier, Y. Grohens // Mater. Lett. – 2002. – V.57(1). – P. 64–71.
201. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method / A. Mierczynska, M. Mayne-l’Hermite, G. Boiteux [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – V.105(1). – P. 158-168.
202. Enhancement of the Transport and Dielectric Properties of Graphite Oxide Nanoplatelets-Polyvinyl Alcohol Composite Showing Low Percolation

- Threshold / D. Bhadra, J. Sannigrahi, B. K. Chaudhuri [et al.] // Polym. Composite. – 2012. – V.33(2). – P. 436–442.
203. Celzard A. Modelling of exfoliated graphite / A. Celzard, J.F. Marêché, G. Furdin // Progress in Mater. Sci. – 2005. – V.50. – P.93–179.
204. Anisotropic Thermal and Electrical Properties of Thin Thermal Interface Layers of Graphite Nanoplatelet-Based Composites / X. Tian, M.E. Itkis, E.B. Bekyarova [et al.] // Scientific Reports 3. 2013. - Article number:1710. – 6p.
205. Excluded volume and its relation to the onset of percolation / I. Balberg, C. Anderson, S. Alexander [et al.] // Phys. Rev. B. – 1984. – V.30(7). – P. 3933-3943.
206. Balberg I. Universal percolation-threshold limits in the continuum / I. Balberg // Phys. Rev. B. – 1985. – V.31(6). – P. 4053-4055.
207. Grujicic M.A. Computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials / M. Grujicic, G. Cao, W.N. Roy // J. Mater. Sci. – 2004. – V.39(14). – P. 4441-4449.
208. Vieillard-Baron J. Phase transitions of the classical hard-ellipse system / J. Vieillard-Baron // J. Chem. Phys. – 1972. – V.6. – P. 4729-4744.
209. Universal conductivity curve for a plane containing random holes / E.J. Garboczi, M.F. Thorpe, M. DeVries [et al.] // Phys. Rev. A. – 1991. – V. 43(12). – P. 6473-6482.
210. Yi Y.-B. Analytical approximation of the percolation threshold for overlapping ellipsoids of revolution / Y.-B. Yi, A.M. Sastry // Proc. R. Soc. London. – Ser. A. – 2004. – V.460(6). – P. 2353-2380.
211. Onsager L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles / L. Onsager // Ann. N.Y. Acad. Sci. – 1949. – V.51. – P. 627-659.
212. Saar M.O. Continuum percolation for randomly oriented soft-core prisms / M.O. Saar, M. Manga // Phys. Rev. E. – 2002. – V.65. – P. 56131(6p).
213. Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids / E. Garboczi,

- K. Snyder, J. Douglas [et al.] // Phys. Rev. E. – 1995. – V.52(1). – P. 819-828.
214. Isihara A. Determination of molecular shape by osmotic measurement / A. Isihara // J. Chem. Phys. – 1950. – V.18. – P. 1446-1449.
215. The electronic transport properties of the composites with nanosized carbon fillers / O.Lazarenko, L.Vovchenko, L.Matzui, Ju. Perets // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – V. 536. – P. 72=[304]-80=[312].
216. Electrical conductivity of epoxy resin filled with graphite nanoplatelets and boron nitride / L.Y. Matzui , L.L.Vovchenko, Y.S. Perets, O.A. Lazarenko // Mat.-wiss. u.Werkstofftech. – 2013. – V.44, No. 2–3. – P. 254-258.
217. Size-dependent electrical constriction resistance for contacts of arbitrary size: from Sharvin to Holm limits / A. Mikrajuddin, F.G. Shi, H.K. Kim [et al.] // Mat. Sci. in Semicond. Processing. – 1999. – V.2. – P. 321-327.
218. Мейлихов Е.З. Электрофизические свойства деформируемых нанокомпозитов / Е.З. Мейлихов // Физика твердого тела. – 2001. –Т. 43, № 7. – С. 1181-1184.
219. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers / N. Hu, Z.Masuda, C. Yan [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – V.19. – P. 215701 (10pp).
220. 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.
221. Brown M. Interfacial effects in the electrical conductivity and viscous deformation of multiwall carbon nanotube–epoxy composites prepared by sonication / M Brown and K Jagannadham // Journ. Compos. Mater. – 2013. – V. 47(27). – P. 3413-3420.
222. Modeling electrical conductivities of nanocomposites with aligned carbon nanotubes / W.S. Bao, S. A. Meguid, Z.H. Zhu [et al.] // Nanotechnology. – 2001. – V.22. – P. 485704 (8pp).
223. Charge transport in polyethylene–graphite composite materials / T.A. Ezquerra, M. Kulescza, C.S. Cruz [et al.] // Adv. Mater. – 1990. – V.2. – P. 597-600.

224. Weng W. Transport properties of electrically conducting nylon 6/foliated graphite nanocomposites / W. Weng, G. Chen, D. Wu // Polymer. – 2005. – V.46. – P. 6250–6257.
225. Ruschau G.R. Resistivities of conductive composites / G.R. Ruschau, S. Yoshikawa, R.E. Newnhan // J. Appl. Phys. – 1992. – V.72(3). – P. 953-960.
226. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings / M. Buttiker, Y. Imry, R. Landauer [et al.] // Phys. Rev. B. – 1985. – V.31(10). – P. 6207-6215.
227. Imry Y. Conductance viewed as transmission / Y. Imry, R. Landauer // Rev. Mod. Phys. – 1999. – V.71. – P. 306–12.
228. Buldum A. Contact resistance between carbon nanotubes / A. Buldum, J. P. Lu // Phys. Rev. B. – 2001. – V.63. – P. 161403(R).
229. Simmons J.G . Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film / J.G. Simmons // J. Appl. Phys. – 1963. – V.34. – P. 1793–803.
230. A composite from poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioct-oxy-p-phenylene-vinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics / SA Curran, PM Ajayan, WJ Blau [et al.] // Adv. Mater. - 1998. – V.10(14). – P. 1091–3.
231. Glass transition temperature depression at the percolation threshold in carbon nanotube-epoxy resin and polypyrrole-epoxy resin composites / S. Barrau, P. Demont, C. Maraval [et al.] // Macromol. Rapid. Commun. – 2005. – V. 26(5). – P. 390–4.
232. Li J. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets / J. Li, J.-K. Kim // Compos. Sci. and Technol. – 2007. – V.67. – P. 2114–2120.
233. Li J. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets / J. Li, P.-S. Wong, J.-K. Kim // Mater. Sci. and Eng.: A. – 2008. – V. 483–484. – P. 660–663.
234. Mohiuddin M. Electrical resistance of CNT-PEEK composites under

- compression at different temperatures / M. Mohiuddin, S. Van Hoa // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – V.6. – P. 419(5).
235. Ansari S. Functionalized graphene sheet-Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites / S. Ansari, E.P. Giannelis // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. – 2009. – V.47. – P. 888-897.
236. Bishoff M.H. Electrical conductivity of carbon black–polyethylene composites: Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect / M.H. Bishoff, E.F. Dolle // Carbon. – 2001. – V.39(3). – P. 375-382.
237. Lee J.H. Effects of the addition of multi-walled carbon nanotubes on the positive temperature coefficient characteristics of carbon-black-filled high-density polyethylene nanocomposites / J.H. Lee, S.K. Kim, N.H. Kim / Scripta Mater. – 2006. – V.55(12). – P. 1119.
238. Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites / X.J. He, J.H. Du, Z. Ying [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V.6. – P. 062112.
239. Luheng W. Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silicone rubber composite / W. Luheng, D. Tianhuai, W. Peng // Sensors and Actuat. A-Phys. – 2007. – V.135. – P. 587.
240. Li C. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube–based composites / C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V.91. – P. 223114.
241. Електроопір терморозширеного графіту, модифікованого металами / Л.Ю. Мацуй, І.В. Овсієнко, Л.Л. Вовченко, В.І. Лисов, Н. М. Щербань // Вісник Київського університету, Серія: фізико-математичні науки. – 2000. – вип.1. – С. 441-450.
242. Комплексное исследование физических свойств композитных материалов на основе терморасширенного графита модифицированного никелем / Л.Ю. Мацуй, Т.Л. Цареградская, Л.Л. Вовченко, И.В. Овсиенко, О.В. Турков // Перспективные материалы. – 2002. – №4. – С.79-83.
243. Электросопротивление композиционных материалов на основе

терморасширенного графита и кремнийорганического связующего / Л.Л.Вовченко, Л.Ю.Мацуй, Л.И.Мельник, О.И.Стельмах, В.А.Свидерский // Перспективные материалы. – 2002. – №2. – С. 63-68.

244. 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.
245. 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.
246. Electrical and Thermal conductivity of Polymer Nanocarbon Composites / A. Lazarenko, L. Vovchenko, D. Matsui, Yu. Prylutskyy, L. Matzuy, U. Ritter, P. Scharff // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – V. 497. – P.397–407.
247. Mechanisms of thermal and electrical conductivity in polymer-nanocarbon composites / O. Lazarenko, L. Vovchenko, Yu. Prylutskyy, L. Matzuy, U. Ritter and P. Scharf // Mat.-wiss. u.Werkstofftech. – 2009. – V.40(4). – P. 268-272.
248. 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.
249. 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.
250. 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.
251. The effect of boron nitride on electrical conductivity of nanocarbon-polymer composites / Yu.S. Perets, L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, Yu.I. Prylutskyy, P. Scharff, U. Ritter // J. Mater. Sci. – 2014. – V.49(5). – P. 2098-2105.
252. Electrical and Thermal conductivity of Polymer Nanocarbon Composites / A. Lazarenko, L. Vovchenko, D. Matsui, Yu. Prylutskyy, L. Matzuy, U. Ritter,

P. Scharff // Abstr. of Int. Conf. ICEPOM-7, Lviv, Ukraine, May 26-30 2008. – Lviv, 2008. – P. 91-92.

253. Тепло- и электропроводность полимерных композитов с углеродными нанонаполнителями / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, А.А. Лазаренко, Ю.С. Перец // Труды 5-ой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях»– Крым, Украина. – 2008. – С.227.
254. Mechanism of thermal and electrical conductivity in polymer-nanocarbon composites / A. Lazarenko, L. Vovchenko, Yu. Prylutskyy, L. Matzuy, U. Ritter and P. Scharff // Abstracts of International “German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology”, Essen, Germany, 22-25 September 2008. – Essen, 2008. - P.57.
255. The effect of nanographite structure and morphology on electric and thermal properties of polymer composites / O. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matsui, J. Perets // International Meeting “Clusters and Nanostructured materials (CNM-2)”, Uzhgorod, Ukraine, 2009. – Uzhgorod, 2009. – P.96.
256. Electrical resistivity of thermoexfoliated graphite-epoxy composites under compression /L.Vovchenko, A.Zhuravkov, L.Matzui, O.Lazarenko//1st Ukrainian-French School “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties”. – Crimea. – 2009. – P.70-71.
257. The electronic transport properties of the composites with nanosized carbon fillers/ O. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matzui, Ju. Perets. // Abstr. of Int. Conf. ICEPOM-8, Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 17-22 2010. - Ivano-Frankivsk, 2010. – P.157-158.
258. Vovchenko L. Percolation in composite materials with mixture of carbon fillers / L. Vovchenko, V. Vovchenko // In Abstracts Book of Intern. Symp. ISIC16, Sec-Ustupky, Czech Republic, May 22-27 2011. - Sec-Ustupky, 2011. – P.92.
259. Temperature dependence of the conductivity behavior of graphite nanoplatelet-filled epoxy resin composites / C. Zheng, Z. Fan, T. Wei [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – V.113(3). – P. 1515–1519.

260. Yi Y.B. The role of interparticle contact in conductive properties of random particulate materials / Y.B. Yi // Acta Mater. – 2008. – V.56. – P. 2810–2818.
261. Obitayo W. A Review: Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain Sensors / W. Obitayo and T. Liu // Journal of Sensors. – 2012. - Article ID 652438, 15p.
262. Piezoresistive Characteristics of Single Wall Carbon Nanotube/Polyimide Nanocomposites/ J.H.Kang, C. Park, J.A. Scholl [et al.] // Journ. of Polym. Sci.: Part B: Pol. Phys. – 2009. – V.47. – P. 994–1003.
263. Conductivity of multiwall carbon nanotubes array in process of compression strain / M.M. Nishchenko, G.Yu. Mikhaylova, E.I. Arkhipov [et al.] // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2009. – V. 31(4). – P. 437-443.
264. Харьков Е.Й. Изменение электрических свойств мелкокристаллического графита при введении $SbCl_5$ и $FeCl_3$ / Е.Й. Харьков, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко // Изв. АН СССР, Неорг.мат. -1984. - №9. – С. 1592-1593.
265. 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, No 3. – P. 546-550.
266. Лутков А.И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов /А.И. Лутков – М.: Металлургия, 1990. –176с.
267. Sugihara K. Temperature dependence of average mobility in graphite / K. Sugihara, K.Kamamura, T.Tsuzuki // J. Phys. Soc. Jap. – 1979. – V. 47(44). – P. 1210-1215.
268. Auache C. Analysis of transport properties of graphite at low temperatures / C. Auache. // Physica B. – 1980. – V.99(1-4). – P. 509-513.
269. Вовченко Л.Л. Термоэдс композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита / Л.Л. Вовченко, Л.С. Семко, Л.Ю. Мацуй // Неорг. мат. – 1993. – Т.29, №7. – С. 920-922.
270. The phonon drag thermoelectricity in relation to structural imperfections / T. Takezawa, T.Tsuzuki, A.Ono [et. al.] // Phil. Mag. – 1972. – V.25(6). – P. 929-934.

271. Sheng P. Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites / P. Sheng, E. K. Sichel, J.I. Gittleman // Phys. Rev. Lett. – 1978. – V.40(18). – P. 1197-1200.
272. Sheng P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials / P. Sheng // Phys. Rev. B. – 1980. – V.21(6). – P. 2180-2195.
273. Observation of fluctuation-induced tunneling conduction in micrometer-sized tunnel junctions / Y-R. Lai, K-F. Yu, Y-Han Lin [et al.] // AIP Advances 2. – 2012. – P. 032155(8).
274. Gau C. Electron tunneling in carbon nanotube composites / C. Gau, C.-Y. Kuo, H.S. Ko // Nanotechnology. – 2009. – V.20. – P. 395705 (6pp).
275. 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, N 1. – С. 68-72.
276. Electrical resistivity of compacted TEG and TEG-Fe under compression / L. Vovchenko, L. Matzui, A. Zhuravkov, A. Samchuk // Journ. of Phys. and Chem. of Solids. – 2006. – V. 67, No 5-6. – P. 1168–1172.
277. Исследование электросопротивления композитов терморасширенный графит-эпоксидная смола при сжатии / Л.Л. Вовченко, А.А.Лазаренко, Л.Ю. Мацуй, А.В. Журавков // Перспективные материалы. – 2011. – №4. – С. 69-76.
278. 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.
279. П'єзорезистивні властивості епоксидних композитів із графітовими нанопластинками та нітридом бору / Л.Л. Вовченко, О.А. Лазаренко, Л.Ю. Мацуй, О.В. Журавков, Ю. С. Перец, В.С. Федорець // Вісник. – 2012. – №4. – С. 273- 278.
280. Vovchenko L.L. 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. – Uzhgorod, 2012. – P. 202.

281. 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. – Lviv, 2013. – P.120-121.
282. Vovchenko L. Electric resistance of compacted thermoexfoliated graphite under high pressure / L.Vovchenko, L.Matzui, A.Zhuravkov // International Conf. «Functional Materials» ICFM'2007, October 1–6 2007, Crimea, Ukraine, P.453.
283. Вовченко Л.Л. // Електроопір композитів на основі терморозширеного графіту при стисненні вздовж вісі пресування / Л.Л. Вовченко, Л.Ю.Мацуй, О.В. Журавков // Міжнар. конф. „Сучасні проблеми фізики металів – 2007”, Київ, Україна, 2-4 жовтня 2007. - Київ, 2007. – С.164-165.
284. Vovchenko L. Influence of high pressure on electrical resistance of compacted thermoexfoliated graphite // Vovchenko L., Matzui L., Zhuravkov A. // Proceedings of Int. Conf. Carbon 2009 , Bearits, France. – Bearits, 2009. – P.101.
285. Shahil K.F. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials / K.F. Shahil, A.A. Balandin // Nano Lett. – 2012. – V.12(2). – P. 861-867.
286. Shahil K.F. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials / K.F. Shahil, A.A. Balandin // Solid State Commun. – 2012. – V.152(15). – P. 1331–1340.
287. Nano and Micro Technology-Based / R. S. Prasher, J.-Y. Chang, I. Sauciuc [et al.] // Intel. Technol. J. – 2005. – V.9. – P. 285–296.
288. Gwinn J.P. Performance and testing of thermal interface materials / J.P. Gwinn, R.L. Webb // Microelectron J . – 2003. – V.34. – P. 215-222.
289. Lin C. Effect of carbon black structure on the effectiveness of carbon black thermal interface pastes / C. Lin, D.D.L. Chung // Carbon. – 2007. – V.45. – P. 2922-2931.
290. Leong C.-K. Carbon black pastes as coatings for improving thermal gap-filling materials / Y. Aoyagi, D.D.L. Chung // Carbon. – 2006. – V.44(3). - P. 435-440.

291. Raza M.A. Carbon black/graphite nanoplatelet/rubbery epoxy hybrid composites for thermal interface applications / M.A. Raza, A. Westwood, C. Stirling // J. Mater. Sci. – 2012. – V.47. – P. 1059-1070.
292. Park J.-J. Design of Thermal Interface Material With High Thermal Conductivity and Measurement Apparatus / J.-J. Park, M. Taya // J. Electron Packag. – 2006. – V.128(1). – P. 46-52.
293. Graphite Nanoplatelet–Epoxy Composite Thermal Interface Materials / A. Yu, P. Ramesh, M.E. Itkis [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V.111(21). – P. 7565-7569.
294. Gangulia S. Improved Thermal Conductivity for Chemically Functionalized Exfoliated Graphite/Epoxy Composites / S. Gangulia, A.K. Roya, D.P. Anderson // Carbon. – 2008. –V.46. – P. 806–817.
295. Lin C. Graphite nanoplatelet pastes vs. *carbon* black pastes as thermal interface materials / C. Lin, D.D.L. Chung // Carbon. – 2009. – V.47. – P. 295-305.
296. Bigg D.M. Thermal conductivity of heterophase polymer compositions / D.M. Bigg / Advanced Polymer Science // 1995. – V.119. – P. 1–30.
297. Pal R. On the Lewis-Nielsen model for the thermal / electrical conductivity of composites / R. Pal. // Composites: Part A. – 2008. – V.39, №5. – P. 718-726.
298. A Review of Thermal Conductivity Data, Mechanisms and Models for Nanofluids / J.-H. Lee, S.-H. Lee, C.-J. Choi [et al.] // Int. Journ. of Micro-Nano Scale Transport. – 2010. – V.1(4). – P. 269-322.
299. Hashin Z. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials / Z. Hashin, S. Shrinkman // J. Appl. Phys. – 1962. – V.33. –P.3125-31.
300. Hamilton R.L. Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems / R.L. Hamilton, O.K. Crosser // Ind. Engr. Chem. Fund. – 1962. – V.1(3). – P. 187-191.
301. Thermal Diffusivities of Composites with Various Types of Filler / H. Hatta, M. Taya, F.A. Kulacki [et al.] // J. Compos. Mater. – 1992. – V.26(5). – P. 612-625.

302. Agari Y. Thermal conductivity of a polymer composite / Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai // Journ. Appl. Polym. Sci. – 1993. – V.49(9). – P. 1625-1634.
303. Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites / C.-W. Nan, G. Liu, Y. Lin [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V.85(16). - P. 3549-3551.
304. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance / C.W. Nan, R. Birringer, D.R. Clarke [et al.] / Journ. of Appl. Phys. – 1997. – V.10. – P. 6692–6699.
305. Xiang J. Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material / J. Xiang, L.T. Drzal // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2011. – V.95. – P. 1811–1818.
306. Yavari F. Enhanced thermal conductivity in a nanostructured phase change composite due to low concentration graphene additives / F. Yavari // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V.115. – P. 8753-8758.
307. Dependence of the thermal conductivity of two-dimensional graphite nanoplatelet-based composites on the nanoparticle size distribution / X. Sun, P. Ramesh; M. E. Itkis [et al.] // Journal of Physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal. – 2010. – V.22. – P. 334216-334219.
308. Modeling the thermal conductivity of graphene nanoplatelets reinforced composites / K. Chu, W.-S. Li, H.-F. Dong [et al.] // EPL. – 2012. – V.100. – P. 36001(p1-p5).
309. Desai S. Enhancement of thermal conductivity of materials using different forms of natural graphite / S. Desai, J. Njuguna // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2012. – V. 40. – P. 012017.
310. Sun X. J. Oxidized graphite nanoplatelets as an improved filler for thermally conducting epoxy-matrix composites / Electron. Packaging. – 2011. – V.133. – P. 020905.
311. Cai D. Recent Advance in Functionalized Graphene/Polymer Nanocomposites / D. Cai, M. Song // J. Mater. Chem. – 2010. – V.20. – P. 7906–7915.
312. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions / S. Huxtable, D.G. Cahill,

- S. Shenogin [et al.] // Nat. Mater. – 2003. – V.2(11). – P. 731–734.
313. Balandin A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials / A.A. Balandin // Nat. Mater. – 2011. – V.10. – P. 569–581.
314. Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering / D.L. Nika, E.P. Pokatilov, A.S. Askerov [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – V.79(15). – P. 155413 (12p.).
315. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett [et al.] // Nature. – 2006. – V.442. – P. 282–286.
316. Debelak B. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties / B. Debelak, K. Lafdi / Carbon. – 2007. – V.45(9). – P. 1727-1734.
317. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites / H. Fukushima, L.T. Drzal, B.P. Rook [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2006. – V.85(1). – P. 235-238.
318. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube/polystyrene composites / M.B. Jakubinek, M.A. White, M. Mu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2010. –V.96. – P. 083105.
319. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites / S. Shenogin, L. P. Xue, R. Ozisik [et al.] // J. Appl. Phys. – 2004. – V.95(12). – P. 8136-8144.
320. Lee W.S. Comparative study of thermally conductive fillers in underfill for the electronic components / W.S. Lee, J. Yu. // Diamond Relat. Mater. – 2005. – V.14(10). – P. 1647–1653.
321. Haoming Tua and Lin Ye. Thermal conductive PS/graphite composites / Haoming Tua and Lin Ye // Polym. Adv. Technol. – 2009. – V.20. – P. 21–27.
322. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions / S. U. S. Choi, Z.G. Zhang, W. Yu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V.79. – P. 2252–2254.
323. Carbon nanotube composite for thermal management / M. J. Biercuk, M.C. Liaguno, M. Radosavljevic [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.80. – P. 2767–2769.

324. Effect of single-walled carbon nanotube purity on the thermal conductivity of carbon nanotube-based composite / A. Yu, M.E. Itkis, E. Bekyarova // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V.89. – P. 133102.
325. Yu W. Experimental investigation on thermal conductivity of nanoluids containing graphene oxide nanosheets / W. Yu, Y. Xie, W. Chen // J. Appl. Phys. – 2010. – V.107. – P. 094317.
326. Thermal expansion of graphene composites / S. Wang, M. Tamraparni, J. Qiu, J. Tipton [et al.] // Macromolecules. – 2009. – V.42. – P. 5251–5255.
327. Shahil K. M. F. Thermal properties of graphene: Applications in thermal interface materials / K. M. F. Shahil, V. Goyal, A.A. Balandin // ECS Trans. – 2011. – V.35. – P. 193–195.
328. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets / D. Li, M.B. Müller, S. Gilje [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2008. – V.3(2). – P. 101–105.
329. Experiments and modeling of thermal conductivity of flake graphite/polymer composites affected by adding carbon-based nano-fillers / S. Zhou, J. Xu, Q.-H. Yang [et al.] // Carbon. – 2013. – V.57. - P. 452–459.
330. Karaipekli A. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications / A. Karaipekli, A. Sarıa, K. Kaygusuz // Renewable Energy. – 2007. – V.32. – P. 2201–2210.
331. Picard S. Determination of the specific heat capacity of a graphite sample using absolute and differential methods / S. Picard, D. T Burns, P. Roger // Metrologia. – 2007. – V. 44. – P. 294–302.
332. Bodzenta J. Thermal properties of compressed expanded graphite: photothermal measurements / J. Bodzenta, J. Mazur, A. Kazmierczak-Bałata // Appl. Phys. B. – 2011. – V.105(3). – P. 623–630.
333. Anisotropic thermal conductivity and permeability of compacted expanded natural graphite / L. W. Wang, Z. Tamainot-Telto, S. J. Metcalf [et. al.] // Appl. Therm. Eng. – 2010. – V. 30(13). – P. 1805-1811.
334. Kelly B.T. The basal thermal conductivity of highly oriented pyrolytic graphite as a function of degree of graphitization / B.T. Kelly, K.E. Gilchrist // Carbon.

– 1969. – V.7. – P. 555458.

335. Py X. Paraffin/porous –graphite matrix composite as a high and constant power thermal storage material / R. Olives, S. Mauran // Int. Journ. of Heat and Mass Transfer. – 2001. - X.44. – P. 2727-2737.
336. Klein C. A. Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite at Low Temperatures. I. Turbostratic Structures / C. A. Klein, M. G. Holland // Phys. Rev. - V. 136(A). – P. A575-A590.
337. Innovative Metal-Graphite Composites as Thermally Conducting Materials / T. Hutsch, T. Schubert, J. Schmidt [et al.] / Proc. of the PM2010 Powder Metallurgy World Congress, 10th – 14th October 2010, Florence, Italy. Published by: European Powder Metallurgy Association, 2010.
338. Тепловые и электрические свойства пиролитического графита / А.И. Лутков, В.И. Волга, Б.К. Дымов [и др.] // Неорганические материалы. – 1972. – Т.8(8). – С. 1409 -1416.
339. Taylor R. Thermal Conductivity of Polycrystalline Graphite / R. Taylor, K.E. Gilchrist, L.J. Poston // Carbon. – 1968. – V.6. – P. 537-544.
340. Modeling the in-plane thermal conductivity of a graphite/polymer composite sheet with a very high content of natural flake graphite / S. Zhou, S. Chiang, J-X. Hongda Du [et al.] // Carbon. – 2012. – V.50. – P. 5052-5061.
341. Graphite blocks with preferred orientation and high thermal conductivity / G. Yuan, X. Li, Z. Dong [et al.] // Carbon. – 2012. – V.50(1). – P. 175-182.
342. Klemens' P.G. Thermal Conductivity of Graphite in the basal plane / P.G. Klemens', D.F. Pedraza // Carbon. – 1994. – V.32(4). – P. 735-741.
343. Дослідження впливу модифікуючої компоненти на теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі терморозширеніх сполук графіту / Л.Ю. Мацуй, Т.Л. Цареградська, Л.Л. Вовченко, І.В. Овсієнко, О.В. Турков // Вісник Київського університету, Серія: фізико-математичні науки. – 2000. – вип.3. – С. 56-63.
344. Вовченко Л.Л. Тепловые характеристики терморасширенного графита и композитов на его основе / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, А.А. Куличенко //

Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, №.6. – С. 1-5.

345. Вовченко Л.Л. Теплофизические свойства терморасширенного графита / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, А.А. Куличенко // Труды 26-ой международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». – Ялта, Украина, 2006.– Ялта, 2006. – С. 42-44.
346. 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.
347. Thermal diffusivity of nanocarbon composites / A. Lazarenko, L. Vovchenko, L. Matzui, V. Kozachenko, Yu. Prylutskyy, P. Scharff, U. Ritter // Polym. Composite. – 2011. – V.32(1). – P. 14-17.
348. Schadler L.S. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites / L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V.73(26). – P. 3842–4.
349. Dong-Lin Zhao. Microwave absorbing property and complex permittivity and permeability of epoxy composites containing Ni-coated and Ag filled carbon nanotubes / Dong-Lin Zhao, Xia Li, Zeng-Min Shen // Compos. Sci. and Technol. – 2008. – V. 68(14). – P. 2902-2908.
350. Absorption properties of carbonyl-iron/carbon black double-layer microwave absorbers / W. Meng, D. Yuping, L. Shunhua [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2009.– V.321. – P. 3442–3446.
351. The influence of nano-Fe on the electromagnetic shielding properties of nano-Fe/carbon fiber/LDPE composites / Xie Na, Jiao Qingjie, Zang Chongguang [et al.] // e-Polymers. – 2009. – No. 094. – P. 1-14.
352. Fabrication and electromagnetic characteristics of microwave absorbers containing carbon nanofibers and NiFe particles / Ki-Yeon Park, Jae-Hung Han, Sang-Bok Lee [et al.] // Compos. Sci. and Technol. – 2009. – V. 69. – P. 1271–1278.
353. Курбацкий В.П. О влиянии квантования электронного спектра малых металлических частиц на оптическое поглощение в композитах /

- В.П. Курбацкий, А.В. Коротун, В.В. Погосов // Журнал технической физики. – 2012. – Т.82(9). – С. 130-134.
354. Григорчук М.І. Переріз електричного та магнітного поглинання світла сферичними металевими частинками манометрових розмірів. Точний кінетичний розвязок / М.І Григорчук, П.М.Томчук // Укр. фіз. журн. – 2006. – Т.51(9). – С. 920-927.
355. 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.
356. Schelkunoff S.A. Electromagnetic Waves / Schelkunoff S. A. – Van. Nostrand, NJ, 1943.
357. Schulz R.B. Shielding theory and practice / R.B. Schulz, V.C. Plantz, D.R. Brush // IEEE Trans. Electromagn. Compat. EMC – 1988. – V.30. – P. 187.
358. Paul C. R. Electromagnetics for Engineers / Paul C. R. – Wiley, Hoboken, NJ. – 2004.
359. Ott H. W. Noise Reduction Techniques in Electronic Systems / Ott H. W. – 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. – 1988.
360. Dhawan S.K. Designing of Nano Composites of Conducting Polymers for EMI Shielding / S.K. Dhawan, Anil Ohlan and Kuldeep Singh // Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, book edited by Boreddy Reddy, ISBN 978-953-307-165-7, 2011, DOI: 10.5772/14752. – P. 429-481.
361. 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.
362. Joo J. High frequency electromagnetic interference shielding response of mixtures and multilayer films based on conducting polymers / J. Joo, C.Y. Lee // Journ. of Appl. Phys. – 2000. – V.88(1). – P. 513-518.
363. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites / Zunfeng

Liu, Gang Bai, Yi Huang [et al.] // Carbon. – 2007. – V.45. – P. 821–827.

364. Microwave probing of nanocarbon based epoxy resin composite films: Toward electromagnetic shielding / P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – V.519. – P. 4114–4118.
365. Kaiser K.L. Electromagnetic Shielding / Kaiser K.L. – CRC Press, Boca Raton, United States. – 2006. – P.1–52.
366. Al-Saleh M.H. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites / M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj // Carbon. – 2009. – V.47. – P. 1738-1746.
367. Electromagnetic properties of composites containing graphite nanoplatelets at radio frequency / G.De Bellis, A. Tamburrano, A. Dinescu [et al.] // Carbon. – 2011. – V.4 9. – P. 4291-4300.
368. Liisi Jylh. Equation for the effective permittivity of particle-filled composites for material design applications / Liisi Jylh, Ari Sihvola // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V.40. – P. 4966-4973.
369. Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/Electroactive-Polymer Nanocomposites / Z.M. Dang, L.Wang, Y. Yin [et al.] // Adv. Mater. – 2007. – V.19. – P. 852.
370. Min C. Simultaneously improved toughness and dielectric properties of epoxy/graphite nanosheet composites / C. Min, D. Yu // Polym. Eng. Sci. – 2010. – V.50(9). – P. 1734-1742.
371. Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites / Q. Li, Q.Z. Xue, L.Z. Hao [et al.] // Compos. Sci. Technol. - 2008. – V.68. – P. 2290–96.
372. Carbon Nanotube Array/Polymer Core/Shell Structured Composites with High Dielectric Permittivity, Low Dielectric Loss, and Large Energy Density / Haiyang Liu, Yang Shen, Yu Song [et al.] // Adv. Mater. – 2011. – V. 23(43). – P. 5104–5108.
373. Yang C. Modified carbon nanotube composites with high dielectric constant, low dielectric loss and large energy density / C. Yang, Y. Lin, C.W. Nan //

Carbon. – 2009. – V.47(4). – P. 1096-1101.

374. Structure-induced high dielectric constant and low loss of CNF/PVDF composites with heterogeneous CNF distribution / L.L. Sun, B. Li, G. Mitchell // Nanotechnology. – 2010. – V.21(30). – P. 305702(8).
375. Li Y.C. Electrical conductivity and dielectric response of poly(vinylidene fluoride)-graphite nanoplatelet composites / Y.C. Li , S.C. Tjong, R.K.Y. Li // Synth. Met. – 2010. – V.160. – P. 1912-1919.
376. Lee S.E. Microwave properties of graphite nanoplatelet/epoxy composites / S.E. Lee, O. Choi, H.T. Hahn // J. Appl. Phys. – 2008. – V.104. – P. 033705(7).
377. Microwave and reflection properties of palm shell carbon-polyester conductive composite absorber / Ahmad Anas Yusof, Wan Khairuddin Wan Ali, Tharek Abdrahman [et al.] // Jurnal Teknologi. – 2005. – V.42(A). – P. 59-74.
378. Li Y.C. Frequency and Temperature Dependences of dielectric Dispersion and Electrical Properties of polyvinylidene Fluoride/Expanded Graphite Composites / Y.C. Li, R.K. Li, S.C. Tjong // Journal of Nanomaterials. – 2010. - Article ID 261748, 10 pages doi:10.1155/2010/261748].
379. 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.
380. Nan C.-W. Physical Properties of Composites Near Percolation / C.-W. Nan, Y. Shen, Jing Ma // Annu. Rev. Mater. Res. – 2010. – V.40. – P. 131–51.
381. 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.
382. Double statistical distribution of conductivity and aspect ratio of inclusions in dielectric mixtures at microwave frequencies / M.Y. Koledintseva, R.E. DuBroff, R.W. Schwartz [et al.] // Progress In Electromagnetics Research, PIER. – 2007. – V.77. – P. 193–214.

383. From Maxwell Garnett to Debye Model for Electromagnetic Simulation of Composite Dielectrics—Part II: Random Cylindrical Inclusions / M.H. Nisanci, F. de Paulis, M.Y. Koledintseva [et al.] // IEEE Transactions on electromagnetic compatibility. – 2012. – V.54(2). – P. 280-289.
384. Von Hippel A. Dielectrics and Waves / Von Hippel, A. – Artech House, Boston, London, 1995.
385. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / Шевченко В.Г. // Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 2010. - 99 с.
386. Differential Extrapolation Method for Separating Dielectric and Rough Conductor Losses in Printed Circuit Boards / A. Koul, M.Y. Koledintseva, S. Hinaga [et al.] // IEEE Transactions on electromagnetic compatibility. – 2012. – V.54(2). – P. 421-433.
387. Min C. Simultaneously improved toughness and dielectric properties of epoxy-graphite nanosheet composites / C. Min, D. Yu // Polym. Eng. Sci. – 2010. - V.50(9). – P.1734-1742.
388. Psarras G. C. Dielectric dispersion and ac conductivity in-iron particles loaded-polymer composites / G.C.Psarras, E. Manolakaki, G.M. Tsangaris // Composites, Part A. – 2003. – V.34. – P. 1187–1198.
389. Psarras G.C. Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites / G.C. Psarras // Composites Part A. - 2006. – V.37. – P. 1545-1553.
390. Tsangaris G. M. DC and AC conductivity in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles / G. M. Tsangaris, G.C. Psarras, E. Manolakaki // Adv. Compos. Lett. – 1999. – V.8(25). – P. 29.
391. Dyre J.C. The random free energy barrier model for ac conduction in disordered solids / J.C. Dyre // J. Appl. Phys. – 1988. – V.64. – P. 2456-2468.
392. Connor M.T. Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites / M.T. Connor, T. A. Ezquerra, F.J. Balta Calleja // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 1998. – V.57. – P. 2286-2294.
393. Electromagnetic loss in carbon based materials / L. Vovchenko, L. Matzui, I. Korotash, O. Rzheshewska // Func. Mater. – 2006. – V.13, No.3. – P.485-489.

394. Electromagnetic losses in carbon–epoxy composites / L. Matzui, L. Vovchenko, Yu. Prylutskyy, I. Korotash, V. Matzui, P. Eklund, Uwe Ritter and P. Scharff // Mater. Sci. and Eng.: C. – 2007. – V.27(5-8). – P. 1007-1009.
395. Nanocarbon-Epoxy Composites as Electromagnetic Shielding Materials / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz, A. Lazarenko // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. - V. 497. – P. 378–386.
396. Поглощение электромагнитных волн в композитах графит-эпоксидная смола / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, В.В. Олейник, В. Л. Лаунец // Пласт. массы. – 2008. - №9. – С. 30-33.
397. Modified Exfoliated Graphite as a Material for Shielding Against Electromagnetic Radiation / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz, Yu. Prylutskyy, D. Hui, Yu. M. Strzhemechny // Int. Journal of Nanoscience. – 2008. - V.7(4&5). – P. 263-268.
398. 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.
399. 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, No 2–3. – P. 249-253.
400. Пат. 40991U Україна, МПК (2009) G01N 27/72 Спосіб визначення інтегральної діелектричної сталої шаруватої речовини / Л.Л. Вовченко; Л.Ю. Мацуй; В.В. Олійник; В.Л. Лаунець; А.О. Воронько; заявник і патентовласник державне підприємство "Державний науково-дослідний центр "ФОНОН", UA, закрите акціонерне товариство науково-виробничий концерн "НАУКА", UA. – №u200815072; заявл. 26.12.2008; опубл. 27.04.2009, Бюл.№8.
401. Electromagnetic shielding effectiveness of graphite-epoxy composites / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynik, V. Launetz // Intern. Conf. «Functional Materials» ICFM'2007. - Crimea, Ukraine. – 2007. – P. 452.

402. Nanocarbon-Epoxy Composites as Electromagnetic Shielding Materials / L.Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz // Abstr. of Int. Conf. ICEPOM-7, Lviv, Ukraine, 2008. – Lviv, 2008. – P. 185-186.
403. Влияние метода получения композитов графит-эпоксидная смола на характеристики экранирования электромагнитного излучения / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, В.В. Олейник, В.Л. Лаунец // Труды 5-ей международной конференции “Материалы и покрытия в экстремальных условиях”. Крым, Украина. – 2008. – С. 219.
404. 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 // Abstr. Of Int. Conf. ICEPOM-8, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2010. – Ivano-Frankivsk, 2010. – P. 159-160.
405. Microwave absorption by carbon nanotubes filled by Co and Fe / L.Matzui, V.Oliynyk, V.Launetz, L. Vovchenko, F.Le Normand, V.Matzui, U. Ritter, P. Scharff // In Short Abstr. of Annual World Conference on Carbon, Shanghai, China, 2011. – Shanghai, 2011. - Abstract ID:298.
406. The effect of graphite functionalization on electrical and shielding properties of epoxy composites / L. Vovchenko, L. Matzui, A. Lazarenko, I. Ovsienko, V. Oliynyk, V. Launetz. // In Abstracts Book of Intern. Symp. ISIC16. - Sec-Ustupky, Czech Republic, May 22-27 2011. – Sec-Ustupky, 2011. – P.143.
407. Electrical and shielding properties of epoxy composites containing hybrid carbon fillers / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz, O. Zhuravkov // In Book of Abstracts of German-Ukrainian Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology. - Ilmenau, Germany, 2012. – Ilmenau, 2012. - P. 105-106.
408. Danlee Y. Thin smart multilayer microwave absorber based on hybrid structure of polymer and carbon nanotubes / Y. Danlee, I. Huynen, and C. Bailly // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 213105.
409. Gargama H. Design and optimization of multilayered electromagnetic shield using a real-coded genetic algoritm / H. Gargama, S. K. Chaturvedi, and

410. Characterization of functionally gradient epoxy/carbon fibre composite prepared under centrifugal force / N. J. Lee, J. Jang, M. Park [et al.] // Journ. of Mater. Sci. – 1997. – V. 32. – P. 2013 — 2020.
411. Structure and wear of centrifuged epoxy-resin/carbon fiber functionally graded materials / C. Klingshirn, M. Koizumi, F. Haupert [et al.] // Journ. of Mater. Sci. Lett. – 2000. – V. 19. – P. 263–266.
412. Influence of graphite on electrical properties of polymeric composites / M. Szczepanik, J. Stabik, M. Łazarczyk [et al.] // Archives of Materials Science and Engineering. – 2009. – V. 37(1). – P. 37-44.
413. Electrical properties of polymeric gradient materials based on epoxy resin filled with hard coal / J. Stabik, M. Szczepanik, A. Dybowska [et al.] // Journ. of Achiev. in Mater. And Manufactor. Engineering. – 2010. – V. 38, No 1. – P. 56-63.
414. Structural characterization of randomly and vertically oriented carbon nanotube films grown by chemical vapour deposition / T. Ikuno, H. Furuta, T. Yamamoto [et al.] // Surf. and Interface Anal. – 2003. – V. 35(1). – P. 15-18.
415. Синтез и структура пленок углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке / А.Г. Кудашов, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб [и др.] // ЖТФ. – 2007. – Т.77, № 12. – С. 96-100.
416. Anomalous microwave absorption in multi-walled carbon nanotubes filled with iron / L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk [et al.] // Physica E. – 2012. – V. 44, No 6. – P. 928–931.
417. M. Bozorth. Ferromagnetism / M. Bozorth edited by D. Van Nostrand Company, Toronto, New York, London, 1953.
418. Transport phenomena in an anisotropically aligned single-wall carbon nanotube film / D. J. Bae, K. S. Kim, Y. S. Park [et al.] // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 233401(4 pp).
419. Mahanandia P. Anisotropic electrical transport properties of poly(methyl methacrylate) infiltrated aligned carbon nanotube mats / P. Mahanandia and

K. K. Nanda // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 022108.

420. Microwave Frequency Characteristics of Magnetically Functionalized Carbon Nanotube Arrays / V. A. Labunov, V. A. Bogush, A. L. Prudnikava [et al.] // IEEE Trans. Electromagn. Compat. – 2012. – V. 54, No 1. – P.70-80.
421. Preparation and electromagnetic interference shielding characteristics of novel carbon-nanotube/siloxane/poly-(urea urethane) nanocomposites / C.C.M. Ma, Y.L Huang, H.C Kuan [et al.] // Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. – 2005. – V. 43(4). – P. 345-358.
422. Fabrication and electromagnetic characteristics of microwave absorbers containing carbon nanofibers and magnetic metals / K-Y. Parka, J-H. Han, S-B. Lee [et al.] // Proc. of SPIE. – 2008. – V. 6929. – P. 69292G.
423. Magnetism in Fe-based and carbon nanostructures: Theory and applications / H. Terrones, F. Lopez-Urias, E. Munoz-Sandoval [et al.] // Solid State Sci. – 2006. – V. 8. – P. 303-320.
424. Magnetic force microscopy sensors using iron-filled carbon nanotubes / A. Winkler, T. M\"uhl, S. Menzel [et al.] // Journ. of Appl. Phys. – 2006. – V. 99(10). – P. 104905(5).
425. Perpendicular magnetization of long iron carbide nanowires inside carbon nanotubes due to magnetocrystalline anisotropy/ U. Weissker, M. L\"offler, F. Wolny [et al.] // Journ. of Appl. Phys. – 2009. – V.106(5). – P. 054909(5).
426. Магнитная анизотропия в пленках ориентированных углеродных нанотрубок, заполненных наночастицами Fe / С.В.Комогорцев, Р.С.Исхаков, Е.А.Денисова и др. // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, № 11. – С. 12-18.
427. 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 // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2011. – т. 9, № 4. – С. 759-769.
428. Shielding coatings based on carbon-polymer composites / L. Vovchenko, Yu. Perets, I. Ovsienko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launetz. // Surf. and Coat.

Techn. – 2012. – V.211. – P. 196–199.

429. 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.
430. Interaction of vertically oriented carbon nanotubes in solid monolith with millimeter waves / L. Vovchenko, V. Zagorodnii, L. Matzui, V. Launets, V. Oliynik // Proceeding 20-th Intern. Crimean Conf. “Microwave & Telecomunication Technology” CriMiCo. – Sevastopol, Ukraine, 2010. – Sevastopol, 2010. – P. 831-832.
431. Kozachenko V.V. Epoxy-oriented graphite nanoparticles composite preparation / V.V. Kozachenko, L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko // In Book of Abstracts of Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. - Beregove, Crimea, Ukraine. – 2010. – P. 125.
432. 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 международной научной конференции «Наноструктурные материалы -2010». – Киев, Украина. – 2010. – C.48.
433. Kozachenko V. Polymer composites with predetermined spatial distribution of magnetic graphite nanoplatelets / V. Kozachenko, L. Vovchenko, L. Matzui // In Abstracts Book of Intern. Symp. ISIC16, Sec-Ustupky, Czech Republic, May 22-27 2011. – Sec-Ustupky, 2011. – P.144.
434. Kozachenko V. Polymer composite with oriented graphite nanosheet preparation / V. Kozachenko, L. Matzui, L. Vovchenko // In Short Abstr. of Annual World Conference on Carbon, Shanghai, China, July 25-29 2011. – Shanghai, 2011. - Abstract ID:304.

435. Ослабление миллиметрового излучения композитными материалами с углеродными нанотрубками / Л.Л. Вовченко, В.В. Загородний, Л.Ю. Мацуй, В.Л. Лаунец, В.В. Олейник // Abstr. of 21st Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” (CriMiCo’2011). – Sevastopol, Ukraine, 2011. – Sevastopol, 2011. – P. 92-94.
436. Magnetic composites for high frequency application / L. Vovchenko, V. Zagorodnii, L. Matzui, V. Launets, V. Oliynik // Proceeding 22-th Int. Crimean Confer.“Microwave & Telecomunication Technology” CriMiCo, Sevastopol, September 10-14 2012. – Sevastopol, 2012. – P.681-682.
437. Multi-layered composite coatings for microwave shielding / L. Vovchenko, V. Oliynyk, V. Launetz, L. Matzui, O. Lazarenko, V. Zagorodnii, F. Normand // In Book of Abstracts of 2-th Ukrainian-French School-Seminar “Carbon Nanomaterials: Structure and Properties”. – Beregove, Crimea, Ukraine. – 2013. – P. 56.
438. Экранирование микроволнового излучения эпоксидными композитами с бинарным наполнителем / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, В.В. Олейник, В.Л. Лаунец, Ю.С. Перец, А.А. Брусиловец // Тезисы докл. IV международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». – Киев, Украина. – 2013. – С. 48.

Додаток А

Отримання композитів вуглець-полімер

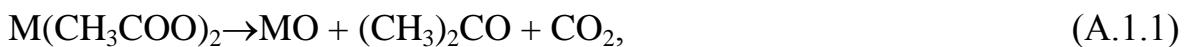
A.1. Метод хімічного осадження металів із водно-сольових розчинів

Хімічне осадження металів на графітовий носій відбувалось в декілька етапів:

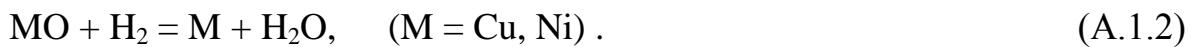
1. Активація поверхні терморозширеного графіту шляхом утворення на його поверхні кисеньвмістних груп, які виступатимуть як обмінні центри для закріплення катіонів металу в КМ графіт-метал. Для цього проводиться окислення ТРГ такими хімічними реагентами, як сірчана кислота H_2SO_4 , азотна кислота HNO_3 , суміш азотної і сірчаної кислот шляхом просочення протягом 24 год. з наступним сушінням при $(100-120)^0C$.
2. Просочення окисленого графітового матеріалу водним розчином солі металу – (ацетати, нітрати, хлориди металів Ni, Co, Fe, Cu) різних концентрацій при певних температурних і часових режимах. При просоченні графіту відбувається дифузія розчину солі в пори графітового матеріалу. Для ТРГ тривалість просочення - 24 год. З метою зменшення часу просочення та збільшення ефективності просочення використовувався ультразвуковий диспергатор типу УЗДН-А.
3. Сушіння просоченого графіту. Температура сушіння просочених сіллю порошків ВМ складала $\sim 80-100^0C$, що значно нижче температури розкладу солей, що використовувалися. Концентрація солі в отриманих просочених порошках ВМ <25 ваг% при вихідній концентрації солі ~ 80 мас.%.
4. Термообробка просоченого сіллю ТРГ в струмі водню для отримання металу в чистому вигляді при розкладі солі при температурах $(350-500)^0C$.

При нагріванні ацетати вищевказаних металів розпадаються за такою схемою:

утворення оксидів:

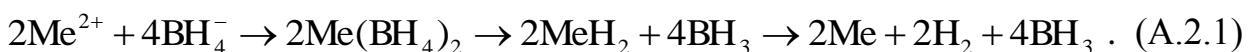


відновлення оксидів воднем до металу:



A.2. Отримання порошків ТРГ-СоНі методом рідкофазного відновлення катіонів металу

При отриманні металів в нанодисперсному стані широко використовується метод відновлення катіонів металів в водному середовищі тетрагідроборатами лужних металів $M\text{BH}_4^-$. Відновлення іонів металу іоном BH_4^- відбувається через утворення активних комплексів з містковими зв'язками $M\cdots\text{H}\cdots\text{B}$ і наступним переносом атома водню, розривом місткового зв'язку, окислюально-відновленою реакцією і розривом $M\text{-H-}$ зв'язку. На прикладі хлоридів металів Me (Ni, Co) ця реакція може бути записана наступним чином:



При цьому боран BH_3 , що утворився, або гідролізується:



або каталітично розкладається на поверхні металевих частинок до елементарного бору:



який осаджується і як домішка може бути присутнім в металі (до 30 ат%).

Отримання металу в нанодисперсному стані на графітовому субстраті при використанні цього методу, також, як і при використанні попереднього, відбувається в декілька етапів:

1. Обробка ТРГ окислювачем HNO_3 для створення кисневих груп на поверхні ТРГ.
2. Просочення окисленого ТРГ водним розчином солі металу - хлориду металу (Co, Ni) визначеної концентрації при температурі 293К протягом 20 годин.
3. Злив водного розчину солі, промивка просоченого порошку водою декілька разів для видалення залишків солі між частинками графітового порошку, сіль в цьому випадку залишається тільки на самих частинках ТРГ і в значній кількості в порах частинок ТРГ. Концентрація солі в отриманих просочених порошках ТРГ складала < 5 ваг.%.

4. Відновлення катіонів металу розчином тетрагідроборату натрію.

Цей метод отримання металу в нанодисперсному стані має переваги в порівнянні з попереднім, оскільки відновлення металу проводиться при достатньо низьких температурах ($20\text{-}200$) $^{\circ}\text{C}$, що уповільнює дифузію атомів та міграцію утворюваних частинок металу і зменшує агломерацію частинок металу.

A.3. Відновлення хлоридів металів інтеркальованою сполукою C_8K

1. Отримання інтеркальованої сполуки C_8K

Інтеркальовану сполуку C_8K отримували в приладі, показаному на рис.А.3.1.

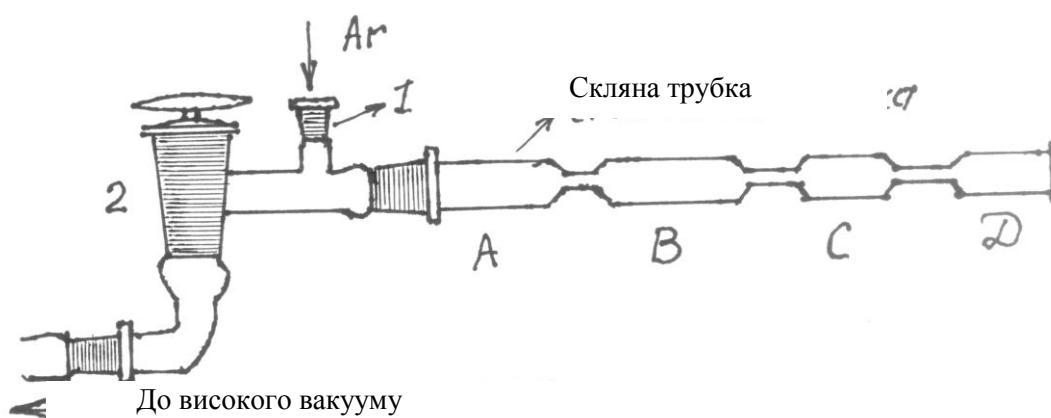


Рис. А.3.1. Прилад для отримання C_8K

За допомогою довгої скляної трубки у відсік В засипався рівномірним шаром порошок графіту масою 4 г. Через шліф 1 напускався чистий аргон і в його струмі вводилась у відсік С скляна трубка, попередньо заповнена металічним калієм масою 1,3 г К. Потім перетяжка між відсіками С-Д перепаювалась газовим пальником і за допомогою високовакуумного приладу проводилась дегазація графіту протягом 4-5 годин при прогріві до 300°C .

Після дегазації графіту відсік В охолоджувався до кімнатної температури і в його середину у високому вакуумі переганявся калій із відсіку С при прогріві його полум'ям газового пальника. Після повної перегонки калію відсіки В і С ставились в електропіч і витримувались при температурі 300°C протягом 3 год. Частина калію, яка відганялася у відсік А, переганялася назад у відсік В і відсіки В і С знову прогрівались. Ці операції проводились до тих пір, поки

вміст відсіку В не набував темного мідно-червоного кольору. За допомогою крана 2 трубка від'єднувалась від високовакуумної установки і в неї запускався чистий аргон. Відсік В з отриманим продуктом від'єднувався шляхом перепаювання звужень між відсіками АВ і ВС. Було отримано близько 5г порошку темного мідно-червоного кольору.

Інтеркалювання графіту калієм відбувалося за такою схемою:



Для першої стадії сполуки графіту з калієм C_8K період ідентичності шарів інтеркалянту калія становить 0,53 нм.

2. Проведення реакції між C_8K та $CoCl_2$

Реакція відновлення хлориду кобальту проводилась у середовищі тетрагідрофурана (ТГФ), який ретельно абсолютувався шляхом багатоденного кип'ятіння над металічним натрієм.

В 50 мл ТГФ розчинялось 0,5 г попередньо прогрітого до 100^0C у вакуумі хлориду кобальту і додавалось 0,5 г KC_8 . Розчин перемішувався магнітною мішалкою протягом 3 діб при кімнатній температурі. Осад відділявся шляхом фільтрування, потім промивався декілька разів спочатку ТГФ, а потім сумішшю спирту з водою у співвідношенні 1:1. Після цього проводилася сушка цього порошку у вакуумі. Схема, за якою відбувається реакція, наступна:

в розчині ТГФ



Із рентгенографічних досліджень визначали структурно-фазовий склад отриманих порошків графіт-метал, які показали, що графіт-метал є інтеркальованою сполукою графіту із періодом ідентичності шарів інтеркалянту (металу) I_c , який визначається із наступного співвідношення:

$$I_c = d_i + (n - 1) \cdot d_{002} \quad (A.3.3)$$

де d_i - відстань між шарами графіту, що містять шар інтеркалянту, $d_{002}=0,335$ нм відстань між шарами у вихідному графіті.

A.4. Виготовлення об'ємних зразків ТРГ, ТРГ-метал та вуглець-полімер

Об'ємні зразки із порошків ТРГ та ТРГ-метал отримувались шляхом компактування з використанням гідравлічного пресу і відповідних прес-форм: круглої (діаметр 15мм) рис. A.4.1 а або прямокутної (3x15мм²) рис. A.4.1 б. Тиск пресування – 100 МПа.

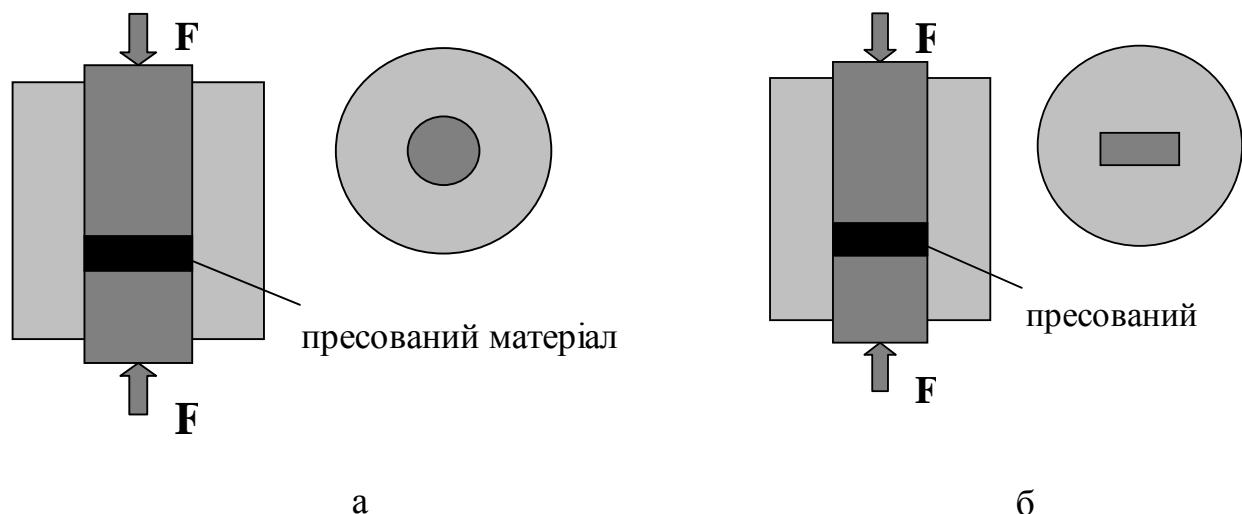


Рис. А.4.1. Прес-форми для виготовлення зразків – таблеток (а) і прямокутних зразків (пластиночок) (б)

Зв'язок між поруватістю компактованого зразка ТРГ P , його густину d і об'ємним вмістом твердої фази графіту ϕ визначається наступними співвідношеннями:

$$P = 1 - \frac{d_{KM}}{d_M} , \quad P = \frac{V_p}{V} = \frac{V - V_{Gr}}{V} = 1 - \phi \Rightarrow \phi = \frac{d_{KM}}{d_M} , \quad (\text{A.4.1})$$

де d_{KM} та d_M – густина компактованого зразка ТРГ (визначена при вимірюванні маси і об'єму зразка, відповідно: $d = m/V$) і ідеального (без поруватості) монокристалічного графіту, відповідно; V – об'єм зразка, рівний сумі об'ємів, що займають тверда фаза графіту V_{Gr} і пори V_p .

Отримання матеріалів вуглецевий наповнювач-епоксидна смола ЕД20 проводилось за наступною схемою:

- 1) приготування розчину ЕД20 в ацетоні у різних співвідношеннях в залежності від того, який вміст вуглецевого наповнювача буде в КМ;

- 2) введення в цей розчин порошку вуглецевого наповнювача та витримка цієї суміші при температурі 20°C при періодичному перемішуванні протягом певного проміжку часу в залежності від типу вуглецевого наповнювача, що використовується, до повного випаровування ацетону; у випадку використання ТРГ або ТРГ-Ni-ЕД20 для його повного просочення розчином ЕД20 необхідно три-чотири доби;
- 3) додавання на певному етапі сушіння цієї суміші пластифікатора (дібутилфталат ДБФ) для надання кінцевому продукту пластичних характеристик і отверджувача (поліетиленополіамін ПЕ-ПА) і формування об'ємних зразків КМ;
- 4) заключне сушіння при ступеневому підвищенні температури від 50 до 80°C (на 10°C через кожну годину) у печі до повного випаровування ацетону протягом 4 годин.

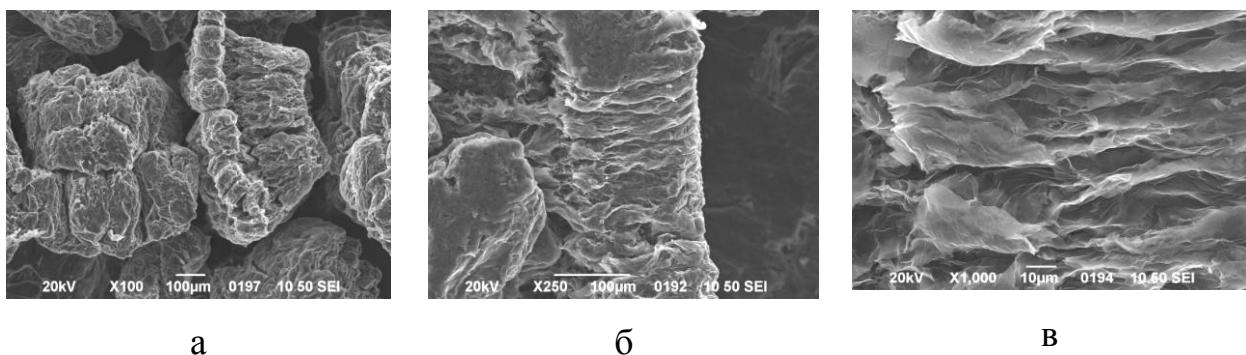
В отриманих сумішах вуглець-ЕД20 концентрація наповнювача варіювалась від 0,5 до 70 ваг.%.

В залежності від концентрації і структурно-морфологічних особливостей наповнювача отримання об'ємних зразків вуглець-полімер проводилося одним із двох методів:

- 1) холодне пресування просочених епоксидною смолою порошків ТРГ(ТРГ-Ni) з використанням гіdraulічного пресу (вміст наповнювача ≥ 10 ваг.%).
- 2) виливання рідких сумішей вуглець-ЕД20 у відповідні тефлонові форми з наступним сушінням за схемою, вказаною в пункті 4) (вміст наповнювача від 0,5 до 10 ваг%).

Просочення епоксидною смолою частинок ТРГ призводить до часткового консервування їх мікроструктури: зберігається їх порувата структура, звичайно в результаті механічного впливу (перемішування) частинки ТРГ ламаються, їх довжина зменшується і становить в середньому 500-600 мкм (рис. А.4.2).

Отримані компактовані зразки ТРГ(ТРГ-Ni)-ЕД20 мали різну густину і поруватість в залежності від вмісту ТРГ або ТРГ-Ni (таблиця А.4.1).



а

б

в

Рис. А.4.2. Електронно-мікроскопічні знімки порошку 10ваг.% ТРГ – епоксидна смола при різних збільшеннях

Таблиця А.4.1

Характеристики об'ємних зразків КМ ТРГ-ЕД20, отриманих шляхом пресування

Вміст наповн.		d_{KM} , г/см ³	Поруватість, P
C, ваг.%	ϕ^* , об.ч.		
ТРГ-ЕД20			
5	0,020	0,89	0,30
10	0,041	0,91	0,30
30	0,13	1,00	0,30
40	0,20	1,12	0,26
50	0,26	1,14	0,29
75	0,40	1,23	0,34
ТРГ-Ni-ЕД20			
3	0,007	0,71	0,44
10	0,036	1,00	0,24
30	0,13	1,20	0,19
50	0,23	1,25	0,26
75	0,38	1,43	0,34
100	-	2,53	0,11

Зв'язок між поруватістю епоксидного композиту P , його густинною d_{KM} і об'ємним вмістом дисперсних наповнювачів ϕ_i визначається як:

$$P = 1 - \frac{d_{KM}}{d_{KM(i)}}, \quad (\text{A.4.2})$$

де d_{KM} та $d_{KM(i)}$ – густина зразка КМ і ідеального безпоруватого зразка, яка визначається за формулою:

$$d_{KM(id)} = \left(\sum_{i=1}^n C_i / d_i \right)^{-1}, \quad (\text{A.4.3})$$

де C_i , d_i вагова частка і густина i -того компонента в композиті, що складається із n компонентів.

Об'ємна частка i -того компонента в композиті, що складається із n компонентів, зв'язана із його ваговим вмістом C_i наступним співвідношенням

$$\phi_i = \frac{C_i / d_i}{\sum_{i=1}^n C_i / d_i}. \quad (\text{A.4.4})$$

Враховуючи поруватість зразка P , реальний об'ємний вміст наповнювача визначається як $\phi^* = \phi \cdot (1 - P)$.

При визначенні поруватості зразків з використанням співвідношень (A.4.3) та (A.4.4), значення густини графіту та епоксидної смоли бралися такими:

$$d_{Gr} = 2,23 \text{ г/см}^3; d_p = 1,2 \text{ г/см}^3; d_{Ni} = 8,9 \text{ г/см}^3.$$

Як видно із таблиці А.4.1, зразки епоксидних композитів із ТРГ та ТРГ-Ni відносно високої поруватості ($P \approx 0,30$ практично для всіх зразків ТРГ(ТРГ-Ni)-ЕД20), що пов'язано із поруватою структурою самого терморозширеного графіту та з особливостями пресування просочених розчином епоксидної смоли порошків ТРГ та ТРГ-Ni: після їх просочення та наступного їх часткового отвердження частинки ТРГ (ТРГ-Ni) стають більш жорсткими і менш пластичними, що значно погіршує їх пресування, не відбувається легкого розшарування частинок ТРГ і ковзання пластинок графіту під дією тиску.

За аналогічною схемою були отримані композитні матеріали *дисперсний графіт-епоксидна смола (Гр-ЕД20)*, але без тривалого просочення розчином смоли, достатньо було 30-хвилинного перемішування суміші розчин

ЕД20 + графіт. Розмір пластинок графіту 50-100 мкм, товщина 5-10 мкм. Об'ємні зразки КМ отримувались шляхом виливання рідких сумішей Гр-ЕД20 у відповідні тефлонові форми з наступним сушінням за схемою вказаною в пункті 4).

В таблиці А.4.2 наведено дані по серії зразків КМ дисперсний графіт-епоксидна смола. Порівнюючи дані таблиць А.4.1 та А.4.2, можна зробити висновок, що епоксидні КМ з дисперсним графітом в якості наповнювача характеризуються значно меншою поруватістю ($P \sim 0,12$) в порівнянні із композитами з ТРГ ($P \sim 0,30$). Ця відмінність пов'язана саме із значною поруватістю (як відкритою, так і закритою) вихідних порошків ТРГ.

Таблиця А.4.2

Густота та поруватість зразків епоксидних КМ з дисперсним природним графітом

Вміст наповн.		d_{KM} , г/см ³	Поруватість, P
C, ваг%	ϕ^* , об.ч.		
Дисперсний графіт(50мкм)-ЕД20			
5	0,022	1,10	0,14
10	0,04	1,18	0,10
20	0,07	1,22	0,11
30	0,14	1,16	0,21
40	0,24	1,34	0,12

При невисокому вмісті ТРГ, ТРГ2 в епоксидних композитах (до 10ваг%) об'ємні зразки КМ можна отримати лише методом виливання (викладання) суміші ЕД20-ТРГ(ТРГ2) у відповідні тефлонові форми. Таким способом нами були отримані зразки КМ із вмістом ТРГ та ТРГ2 від 0,5 до 10ваг%. Суміш ТРГ(ТРГ2)-ЕД20 перед цим перемішувалась протягом певного часу в залежності від вмісту ТРГ: чим більший вміст ТРГ в КМ, тим більш тривале просочення ТРГ розчином ЕД20. В таблиці А.4.3 наведені характеристики отриманих зразків КМ.

Таблиця А.4.3

Густина та поруватість об'ємних зразків епоксидних КМ з ТРГ та ТРГ2

Вміст наповн.		d_{KM} , г/см ³	Поруватість, P
C, ваг%	ϕ^* , об.ч.		
ТРГ-ЕД20			
0	0,00	1,20	-
0,5	0,0024	1,07	0,15
1	0,0038	0,85	0,32
1,5	0,0062	0,92	0,27
2	0,0075	1,00	0,34
5	0,011	0,49	0,62
10	0,030	0,70	0,25
ТРГ2-ЕД20			
0,5	0,002	1,02	0,18
2	0,008	0,94	0,26
3,5	0,014	1,02	0,20
5	0,020	0,86	0,32
10	0,037	0,82	0,37

Для забезпечення однорідного розподілу вуглецевих наповнювачів в полімерній матриці проводиться ультразвукове диспергування наповнювача. Це УЗ диспергування можна здійснювати як до введення наповнювача в полімерну матрицю (в рідинному середовищі, наприклад в ацетоні), так і після введення в розчин полімеру (диспергування рідкої суміші полімер-наповнювач). Такий метод отримання нами епоксидних КМ відрізняється від попередньої схеми тим, що після введення в епоксидну смолу наповнювача (ТРГ, ТРГ2, вуглецеві нанотрубки) ці суміші ще диспергують в ультразвуковому диспергаторі протягом певного часу. Ультразвукове диспергування призводить до руйнування червоподібної структури частинок ТРГ і утворення пластинок графіту. При тривалому УЗ диспергуванні ТРГ

майже весь розбивається на пластинки з товщиною від 10 до 40 нм, і позначимо цей графіт як наноТРГ або ГНП.

В результаті дії ультразвуку відбувається додаткове перемішування частинок ТРГ, або ТРГ2 в епоксидній смолі, що сприяє їх більш однорідному розподілу в об'ємі матриці, руйнування поруватої структури ТРГ і ми отримаємо більш щільний матеріал, але при цьому збільшується кількість контактів частинок графіту з епоксидною смолою, вони покриваються тонким шаром смоли ЕД20 і контактиують між собою через полімерні прошарки.

Були отримані серії зразків композитів при диспергуванні суміші ТРГ2-ЕД20 в УЗДН-А протягом 3 годин – **ТРГ2д-ЕД20**, при диспергуванні суміші ТРГ-ЕД20 протягом 20 годин – **ГНП-ЕД20**, вміст наповнювачів складав 0,5-10 ваг.%. В таблиці А.4.4 наведені дані із густини та поруватості отриманих зразків КМ з нанорозмірним вуглецевим наповнювачем. Порівнюючи дані таблиці А.4.4 для КМ з ТРГ2д та ГНП, можна зробити висновок, що збільшення тривалості УЗ диспергування ТРГ в епоксидній матриці призводить до зменшення поруватості отримуваних композитів, що пов'язано із руйнуванням поруватої структури ТРГ і утворенням майже без поруватих нанопластинок графіту.

Виготовлено КМ *епоксидна смола - багатостінні вуглецеві нанотрубки ВНТ-ЕД20* (вміст ВНТ від 0,5 до 10ваг%) методом виливання суміші з попереднім УЗ диспергуванням ВНТ в розчині ацетону протягом 2-х годин, потім УЗ диспергування рідкої суміші ВНТ-ЕД20 ще протягом 2 год. для забезпечення однорідного розподілу ВНТ в епоксидній матриці. В таблиці А.4.5 наведено характеристики отриманих КМ ВНТ-ЕД20.

Для визначення впливу комбінації різних типів наповнювачів в КМ на характеристики КМ були виготовлені епоксидні КМ із графітовим нанопластинками ГНП та вуглецевими волокнами ВВ, вагове співвідношення між ГНП і ВВ складало 1:9, вміст наповнювачів – (3 -15) ваг.% (табл. А.4.6).

Таблиця А.4.4

Густина та поруватість зразків епоксидних КМ ТРГ2д-ЕД20 та ГНП-ЕД20

Вміст наповн.		d_{KM} , г/см ³	Поруватість, P
C , ваг%	ϕ^* , об.ч.		
Композити ТРГ2д-ЕД20			
1	0,005	1,21	0,04
2	0,009	0,8	0,37
5	0,019	0,79	0,38
10	0,032	0,67	0,49
ГНП-ЕД20			
0,5	0,002	1,10	0,13
1	0,005	1,20	0,10
1,5	0,01	1,10	0,09
2	0,016	1,13	0,10
3,5	0,017	1,16	0,09
5	0,019	1,03	0,19
6,5	0,023	1,13	0,16
8,5	0,036	0,87	0,31
10	0,047	1,05	0,20

Таблиця А.4.5

Густина та поруватість об'ємних зразків епоксидних КМ з ВНТ

Вміст наповн. ВНТ		d_{KM} , г/см ³	Поруватість, P
C , ваг%	ϕ^* , об.ч.		
ВНТ-ЕД20			
1	0,005	1,04	0,17
2	0,010	1,01	0,20
5	0,025	1,05	0,18
10	0,040	0,84	0,35

Таблиця А.4.6

Густина та поруватість об'ємних зразків КМ (ГНП+ВВ)-ЕД20

Вміст наповн.		d_{KM} , г/см ³	Поруватість, P
C , ваг%	ϕ^* , об.ч.		
ГНП+ВВ-ЕД20			
3	0,015	1,09	0,10
5	0,025	1,10	0,11
8,5	0,044	1,11	0,09
10	0,051	1,12	0,11

Композити **ТРГ-кремнійорганічний лак ТРГ-КО** в залежності від концентрації вуглецевого наповнювача отримувались як методом виливання рідких сумішей ТРГ-КО у відповідні форми, так і методом холодного пресування просочених КО порошків ТРГ з наступним сушінням цієї суміші ТРГ-КО при кімнатній температурі (2-4 доби) і термообробкою при 200-250⁰С протягом 40 хвилин для повного видалення розчинника (толуол) і часткової полімеризації. При такому методі приготування отримували порошки ТРГ-КО з різним вмістом ТРГ – від 4 до 73,5 ваг%. В таблиці А.4.7 наведено характеристики отриманих зразків, густина лаку КО921 складала 1,294 г/см³.

Таблиця А.4.7

Густина та поруватість об'ємних зразків ТРГ із кремнійорганічним зв'язуючим

Вміст наповн.		d_{KM} , г/см ³	Поруватість, P
C , ваг%	ϕ^* , об.ч.		
4,67	0,022	1,05	0,20
7,7	0,036	1,03	0,23
14,3	0,067	1,08	0,22
25	0,12	1,08	0,25
51	0,28	1,22	0,26
62,9	0,27	0,97	0,45

Додаток Б

Б.1. Метод Фарадея для вимірювання намагніченості та магнітної сприйнятливості

В даній роботі для вимірювання магнітної сприйнятливості використовувався метод Фарадея, основною перевагою якого є використання зразків малих розмірів, що дає можливість вимірювати сприйнятливість не тільки діа- й парамагнетиків, а також й феро- та ферімагнетиків, тому що при досить малих розмірах зразок буде знаходитись у приблизно однорідному полі, а також ці зразки набагато легше термостатувати при вимірюванні у широкому інтервалі температур.

У системах Фарадея зразок повинен бути малим, щоб по всій його довжині виконувалась умова ізодинамічності: $H \cdot dH/dx = Const$, що забезпечується використанням полюсних наконечників. Для зменшення похибки у вимірюванні величини $H \cdot dH/dx$ необхідно відкалибрувати установку по стандарту, який має приблизно той же розмір й знаходиться в тій же точці поля, що й досліджувані зразки. Крім того, градуювання і вимірювання необхідно проводити з одними й тими ж підвісами зразка.

Опис експериментальної установки

Основні складові частини установки для вимірювання магнітної сприйнятливості у інтервалі температур 300 - 1300 К є:

- 1) Електромагніт ФЛ-1 із спеціальними профільними наконечниками;
- 2) Система живлення електромагніту;
- 3) Вагова головка АВГ1-5Г;
- 4) Система нагрівання зразка та реєстрації температури;
- 5) Вакуумна система з системою напуску інертного газу.

Блок-схема установки наведена на рис. Б.1.1.

В даній установці використовується стандартний електромагніт ФЛ-1. Він складається з масивного ярма та чотирьох котушок, які можна з'єднувати паралельно або послідовно. Відстань між полюсами магніту можна змінювати

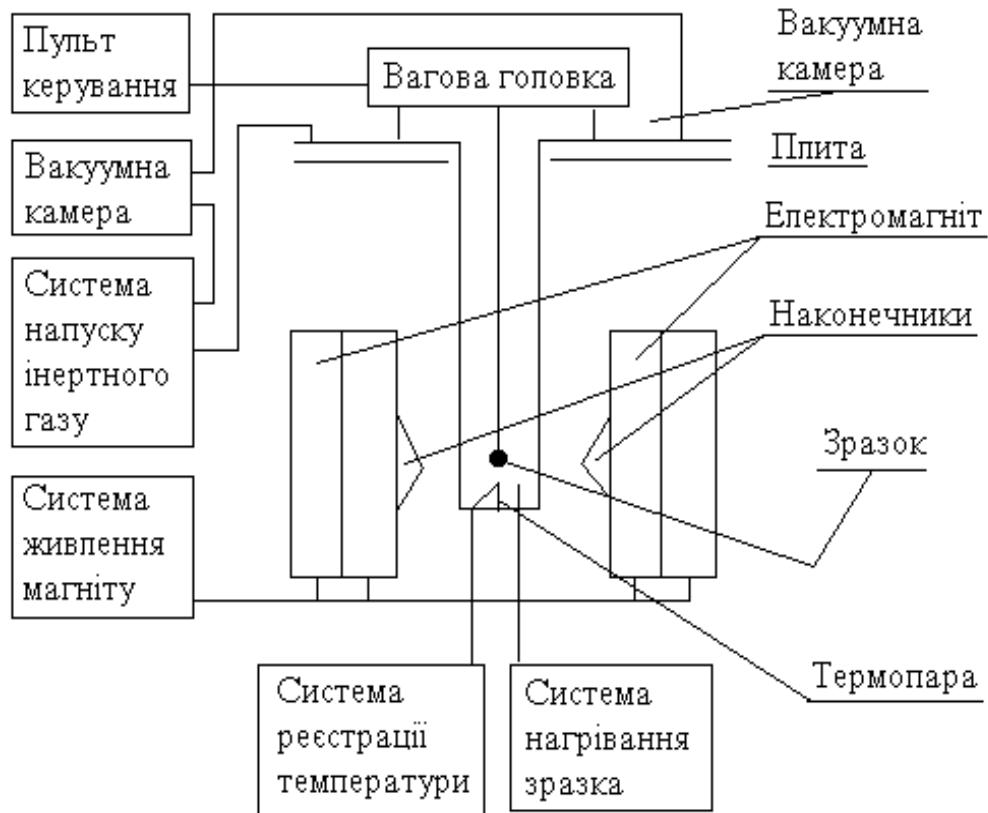


Рис. Б.1.1. Блок-схема установки для вимірювання магнітної сприйнятливості

у широких межах за допомогою черв'ячного механізму. Неоднорідне магнітне коло з великою зоною ізодинамічності L отримано за допомогою полюсних наконечників спеціальної форми. Протяжність зони ізодинамічності для даного електромагніту складає 14 мм вздовж вертикальної осі та 12 мм по горизонтальній. Система живлення електромагніту складається із стандартного трьохфазного випрямлювача ВУ-110/24 з вихідною напругою 110 В та максимальним струмом навантаження 15 А.

Для вимірювання сили, що діє на зразок у магнітному полі, застосовується автоматична вагова головка АВГІ-5г. Похибка вимірювання маси $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Принцип дії вагової головки полягає в тому, що при відхиленні коромисла вагів від горизонтального положення перпендикулярність котушок, що входять до складу вагової головки, порушується, і на виході балансової системи блоку керування з'являється сигнал, котрий після детектування і підсилення знову

подається на коромислову котушку як постійний струм. В результаті взаємодії котушки з полем постійного магніту з'являється обертальний момент, який повертає коромисло у горизонтальне положення. Кожному значенню ваги, що викликає відхилення коромисла, відповідає струм певної сили, і покази гальванометра, який ввімкнено в ланцюг коромислової котушки, можна відкалибрувати в одиницях ваги. Таким чином, вимірюється безпосередньо сила взаємодії зразка з полем. Система нагріву зразка та реєстрації температури дозволяє проводити виміри в інтервалі температур 300-1300 К. Напруга на нагрівник підводиться від системи живлення, якою можна керувати (терморегулятор ВРТ-3). Для реєстрації температури використовували платино-платино-родієву термопару (10% Rh), робочий спай знаходиться у середині нагрівача безпосередньо біля зразка. Термо-е.р.с. вимірюється за допомогою напівавтоматичного дворядного потенціометра Р-363-2.

Щоб уникнути окислення зразка, при підвищених температурах виміри проводяться у середовищі інертного газу (argon марки ВЧ). З цією метою в установці передбачена вакуумно-напускна система.

Б.2. Вимірювання механічних характеристик КМ і електроопору при одновісному стисненні

Для дослідження механічних характеристик і електроопору зразків використовувалась «Установка для вимірювання пружно-пластичних параметрів зразків при стиску та розтягу», що складається з: «ИМАШ – 20-78», операційного підсилювача, аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) та персонального комп'ютера (ПК). Схема установки наведена на рис.Б.2.1, а технічні дані установки - в таблиці Б.2.1. 1-ий діапазон дозволяє виміряти опір до 10 МОм. Рахується він за такою формулою:

$$R_x = \frac{U_{aux} \cdot R_0}{U_{oporn}} . \quad (\text{Б.2.1})$$

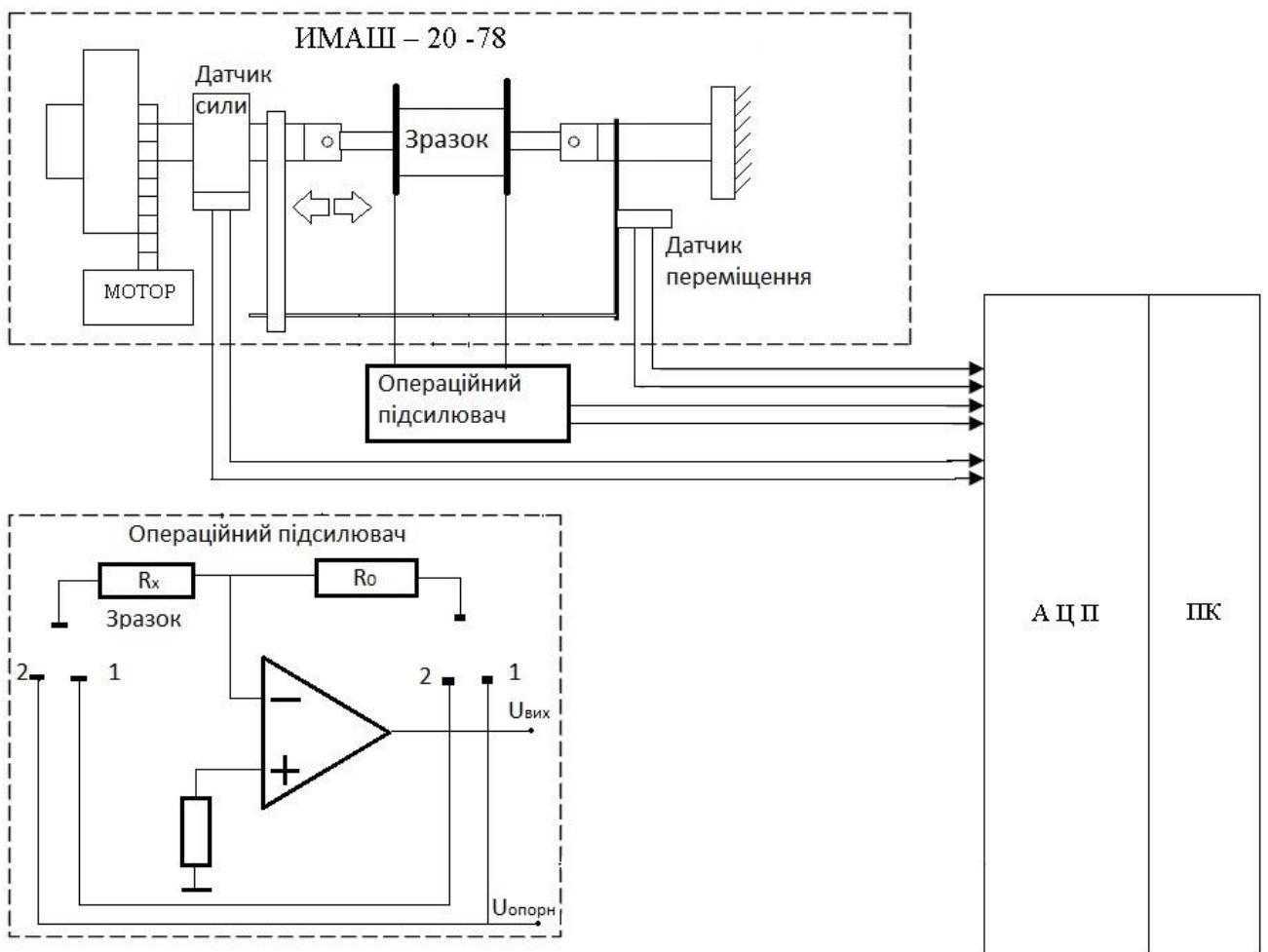


Рис. Б.2.1 – Схематичне зображення установки.

Таблиця Б.2.1

Технічні дані установки для вимірювання пружно-пластичних параметрів зразків при стиску та розширенні

Діапазон вимірюваного опору	0,001 – 0,25 Ом з точністю 1%.
Сила навантаження зразка при стиску	до 2000 Н з точністю 1%.
Точність виміру довжини зразка	1%
Струм у колі	5 мА.
Вхідний та опір R_{\max} , що підключається до АЦП	1 МОм та 1 кОм.

2-ий діапазон дозволяє вимірювати опір до 10 ГОм. Формула для розрахунку:

$$R_x = \frac{U_{\text{опорн}} \cdot R_0}{U_{\text{aux}}} \quad . \quad (\text{Б.2.2})$$

Виміри електричного опору зразків при постійному струмі проводяться двохзондовим методом. Двохзондовий метод застосовують для вимірювання питомого опору зразків, які мають правильну геометричну форму і постійний поперечний переріз. При цьому на торцевих гранях зразка виготовляють омічні контакти. Через ці контакти уздовж зразка пропускають електричний струм. Струм через зразок подається від регульованого джерела постійного струму, що гарантує достатню його стабільність у часі.

Зразки композитів для дослідження виготовлялись у вигляді циліндрів діаметром 6,5 мм та довжиною від 14 до 19 мм і пластин розмірами 15x3x2 мм³. При вимірюванні електроопору при одновісному стисненні зразки КМ розміщувались у спеціальних формах із оргскала, які складалися з двох частин, верхньої й нижньої (рис. Б.2.2). З боку бічних поверхонь оправки до торців зразка підживились пуансони механізму навантаження установки ИМАШ, які також одночасно є струмовими контактами в ланцюзі вимірю

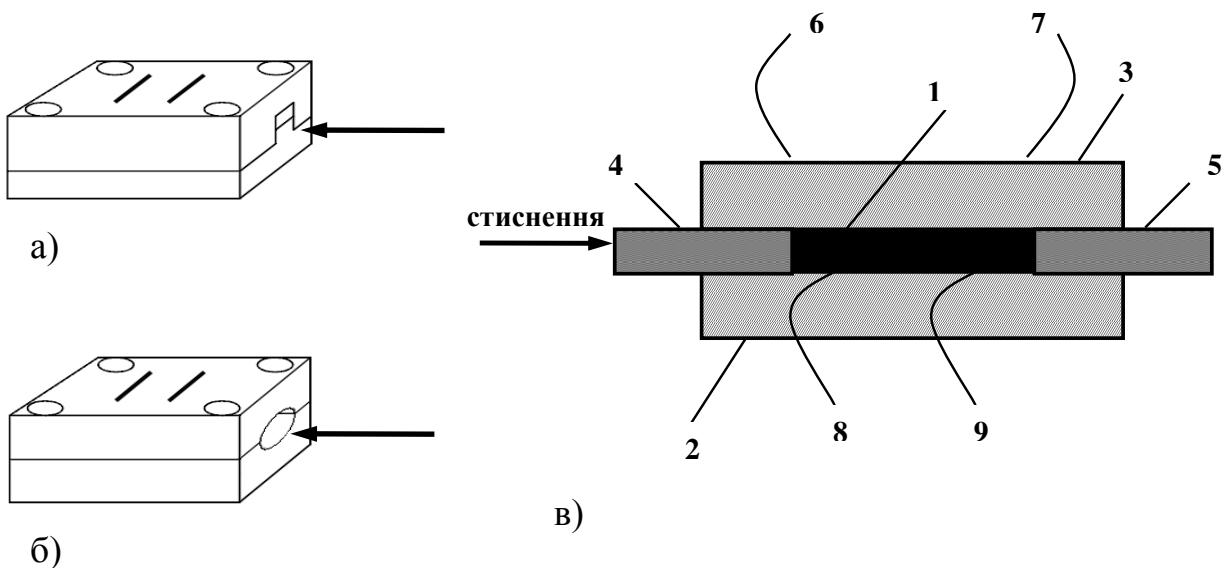


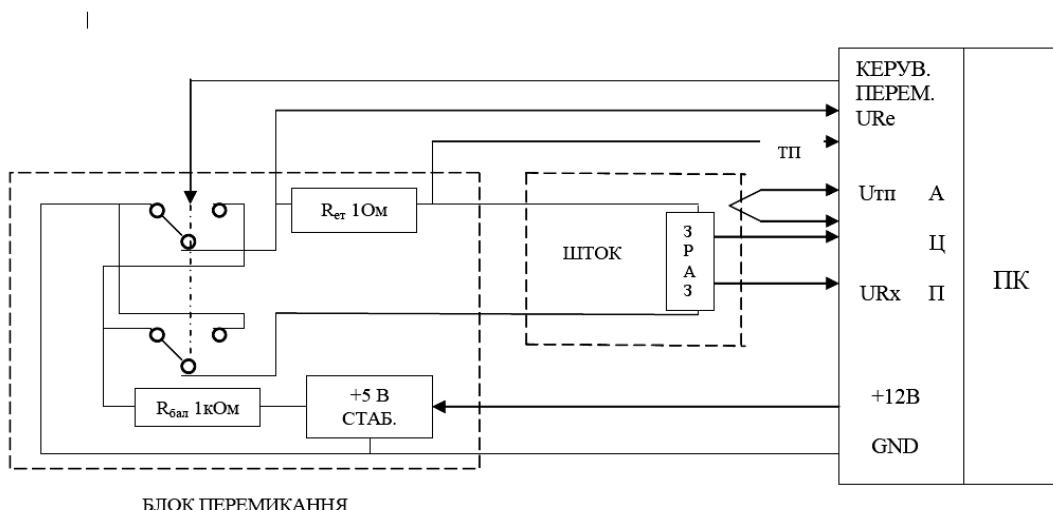
Рис. Б.2.2. Схематичне зображення оправки для прямокутних (а) і циліндричних (б) зразків; (в) – одновісне стиснення зразків: 1 – зразок, 2, 3 – оправка; 4, 5 – пуансони, що стискають зразок; 6, 7 – контакти струму; 8, 9 – потенціометричні контакти

електричного опору зразка. У середній частині верхньої половини оправки на відстані 8 мм (для пластинок) і 5 мм (для циліндра) встановлені два мідних потенціометричних контакти. Стиснення зразків проводилося у двох режимах: циклювання з поступовим збільшенням навантаження через кожні 5 МПа до максимального навантаження σ_p та неперервне стиснення одразу до σ_p .

Швидкість зростання навантаження залежить від матеріалу КМ і задається швидкістю руху пuhanсону, яку можна змінювати від 0,009 до 0,054 мм/с. Середня швидкість збільшення навантаження складала 0,01-0,02 МПа/с.

Б.3. Методика вимірювання температурних залежностей електроопору зразків на постійному струмі

Електроопір зразків КМ вимірюється чотирьохзондовим ($R \leq 10^4$ Ом), двохзондовим ($R \geq 10^4 - 10^6$ Ом) методами на постійному струмі та тераомметром (при великих значеннях $R \geq 10^6 - 10^{13}$ Ом). Для дослідження температурних залежностей електроопору ρ_a в інтервалі температур 77-300К використовувалась автоматизована установка, блок-схема якої наведена на рис. Б.3.1. Діапазон температур, в якому проводяться виміри на даній установці – (4,2 – 293) К. Діапазон вимірюваного опору 0,01 – 250 Ом розбитий на два піддіапазони. Перший 0,01 – 2,5 Ом, другий 2,5 – 250 Ом. При цьому, при



| Рис. Б.3.1. Блок - схема експериментальної установки.

дослідженні зразків, опір яких знаходиться в діапазоні 0,01 – 2,5 Ом, точність вимірювань складає 0,5%, для зразків, опір яких складає 2,5 – 250 Ом точність визначення опору не перевищує 1%.

Як видно з рис. Б.3.1, основними складовими установки є:

1. Шток для досліджуваного зразка.
2. Блок перемикання напряму струму та джерело стабільної напруги.
3. Аналогово - цифровой перетворювач (АЦП).
4. Персональний комп'ютер (ПК).
5. З'єднувальні кабелі.

Для виключення впливу паразитних ЕРС виміри електроопору зразка здійснювались при проходженні струму в двох напрямках (+) та (-). Опір між потенціометричними контактами розраховувався за формулою:

$$R_x = \left(\frac{U_{R_x}(+)}{U_{R_e}(+)} + \frac{U_{R_x}(-)}{U_{R_e}(-)} \right) \cdot 0,5 \cdot R_e . \quad (\text{Б.3.1})$$

Досліджуваний зразок разом з контактами приклесний медичним клеєм БФ-6 на текстолітову підкладку, розташовану в нижній частині штоку. При вимірюваннях шток занурюється в сосуд Д'юара з рідким азотом (гелієм). Температура вимірюється мідь-константановою термопарою, що розташована біля зразка. В верхній частині штоку встановлений роз'єм типу PC32, через який шток кабелем з'єднаний з АЦП і з блоком перемикання напряму струму. В блоку перемикання встановлено реле типу РЕС 47 зі схемою керування, що забезпечує роботу реле за сигналами, що надходять із ПК. Реле призначено для перемикання напряму струму в колі. В блоку перемикання розташовано також стабілізоване джерело постійної напруги +5 В та резистори R баластні, що обмежують струм у колі, номіналом 1 кОм та R_e , еталонний опір, номіналом 1 Ом. До АЦП надходять напруги U_{R_e} , U_{R_x} і U_{mn} . Для керування роботою АЦП і блоку перемикання, обчислення значень U_{R_e} , U_{R_x} і U_{mn} та розрахунку значення опору зразка і температури використовуються програмами. Питомий опір зразка з урахуванням його розмірів обчислюється за вимірюним. Під час кожного циклу АЦП виконує по 6400 вимірювань, після чого програмою обчислюються середні

значення вимірюваних напруг і за ними розраховуються значення опору зразка при прямому і зворотному проходженні струму, середній опір, питомий опір і перерахунок напруги, що знімається з термопари в температуру в градусах Кельвіна. На екрані монітора відображаються поточні значення T , $+UR_x$, $+U_{Re}$, $-U_{Rx}$, $-U_{Re}$, $+R_x$, $-R_x$, Sr_{Rx} , P_x і номер циклу виміру Cycle. Одночасно з відображенням на екрані всі вимірювані значення записуються у файл. Ім'я файлу з розширенням dat вводиться з клавіатури ПК перед початком вимірювань. При необхідності можливе проведення вимірювань тільки при прямому (+) або тільки при зворотному (-) проходженні струму через зразок.

Б.4. Методика вимірювання теплопровідності зразків вздовж вісі C та теплоємності (метод динамічного $\lambda(c)$ -калориметра)

Вимірювання теплопровідності KM методом динамічного λ -калориметра

Визначення теплопровідності матеріалів ґрунтуються на використанні рівняння Фур'є для теплопровідності:

$$Q = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} St, \quad (\text{Б.4.1})$$

де λ – теплопровідність; Q – кількість теплоти, що пройшла через досліджуваний зразок товщиною Δx ; ΔT – різниця температур на протилежних гранях досліджуваного зразка, S – площа перерізу досліджуваного зразка, розміщеного перпендикулярно до градієнта температури; t – час, протягом якого здійснюється теплообмін. Для вимірювання теплопровідності необхідно визначити кількість теплоти Q , що пройшла через досліджуваний зразок при сталій температурі нагрівника, а також різницю температур $\Delta T = T_1 - T_2$, де T_1 – температура нагрівника, T_2 – температура холодильника.

Вимірювання температурної залежності теплопровідності проводилось при неперервній зміні температури нагрівника. При цьому використовувався метод динамічного λ -калориметра, коли температури нагрівника та

холодильника неперервно зростають за рахунок постійного збільшення потужності нагрівника.

Теплова схема методу представлена на рис. Б.4.1. Досліджуваний зразок 4, пластина 2, пластина контактна 3, стержень 5 нагриваються тепловим потоком

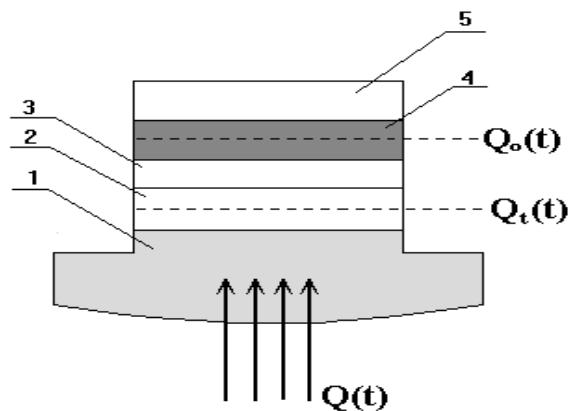


Рис. Б.4.1. Теплова схема вимірювань тепlopровідності за допомогою динамічного λ – калориметра (1 – основа (нагрівник), 2 – пластина, 3 – контактна пластина, 4 – досліджуваний зразок, 5 – стержень).

$Q(t)$, що подається в систему від основи 1. Бічні поверхні стержня 5, зразка 4, пластини 2 і 3 адіабатично ізольовані. Стержень 5 і пластина контактна 3 виготовлені з міді, яка має високу тепlopровідність, тому перепади температури на них незначні. Тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини 2 частково поглинається нею, а далі йде на нагрівання пластини 3, зразка 4 та стержня 5. Розміри системи підібрані таким чином, щоб потоки, які акумулюються зразком та пластиною, були в 5-10 разів менші, ніж ті, що поглинаються стержнем. У цьому випадку температурне поле зразка 4 і пластини 2 стають близькими до лінійного, стаціонарного, всі деталі системи розігріваються з близькими швидкостями.

Теплові потоки Q_0 (тепловий потік, що проходить через зразок та поглинається стержнем) та Q_t (тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини) можна представити, як відношення перепадів температури до теплового опору. Тепловий опір P – це відношення товщини пластини h до

теплопровідності λ : $P = \frac{h}{\lambda}$. Таким чином,

$$Q_0 = \frac{V_0}{P} S, Q_t = V_t K_t, \quad (\text{Б.4.2})$$

де V_0 – перепад температури на зразку, P – тепловий опір між стержнем та контактною пластиною, S – площа поперечного перерізу зразка, K_t – коефіцієнт, що характеризує ефективну теплову провідність пластини 2, V_t – перепад температури на пластині 2.

Тепловий опір між стержнем та пластиною визначається співвідношенням:

$$P = P_o + P_k, \quad (\text{Б.4.3})$$

де P_o – тепловий опір зразка, P_k – тепловий опір контакту між зразком та теплою системою, а також між системою та вимірювальними термопарами.

Тоді тепловий опір зразка можна записати у вигляді:

$$P_0 = \frac{V_0 S}{V_t K_t} - P_k = \frac{h_0}{\lambda_0}. \quad (\text{Б.4.4})$$

Параметри K_t та P_k не залежать від властивостей досліджуваного зразка і є сталими приладу. Визначення параметрів K_t та P_k проводиться на основі градуювальних дослідів по визначеню теплопровідностей зразкових мір з кварцового скла та міді. Для цього при різних значеннях температури вимірюють перепади температур V_0 та V_t для міді і кварцевого скла. Таким чином, для визначення теплопровідності досліджуваного зразка, вимірюються V_0 та V_t для кожної температури і розраховується теплопровідність:

$$\lambda_0 = \frac{h_0}{P_0}. \quad (\text{Б.4.5})$$

Значення похибок нормовані, виходячи з розрахунку величини похибки приладу ($\pm 10\%$) у всьому діапазоні значень теплопровідності.

Вимірювання теплоємності зразків (метод динамічного с-калориметра)

В основу роботи вимірювача покладено порівняльний метод динамічного с-калориметра з тепломіром і адіабатичною оболонкою.

Зразок досліджуваний 1 розміщується всередині металічної ампули 2 і монотонно нагрівається разом з нею за рахунок неперервно поступаючого до ампули через тепломір 3 теплового потоку. Тепловий зв'язок ампули 2 і зразка 1 із зовнішнім середовищем дозволяється тільки через тепломір 3, тому відкриті ділянки поверхні ампули відокремлені від середовища оболонкою адіабатичною 4.

Тепловий потік Q_T , що проходить через середній переріз тепломіра, йде на розігрів досліджуваного зразка Q_0 і ампули Q_a і визначається за формулою:

$$Q = Q_0 + Q_a . \quad (\text{Б.4.6})$$

Тепловий потік, що йде на розігрів досліджуваного зразка Q_0 , визначається за формулою :

$$Q_0 = cm_0b , \quad (\text{Б.4.7})$$

де c – питома теплоємність зразка в Дж/(кг·К), m – маса зразка в кг, b – швидкість розігріву зразка.

Тепловий потік, що йде на розігрів ампули Q_a , визначається за формулою

$$Q_a = C_a b , \quad (\text{Б.4.8})$$

де C_a – повна теплоємність ампули в Дж/К.

Про величину теплового потоку, що проходить через тепломір Q_m можна судити за величиною перепаду температур на тепломірі K_m , що визначається із незалежних градуювальних експериментів:

$$Q_T = K_T v_T . \quad (\text{Б.4.9})$$

Параметр $K_T=K_T(t)$ є постійною приладу і залежить тільки від температурного рівня. Розрахункова формула теплоємності має вигляд:

$$c = \frac{1}{m_0} \left(\frac{K_T \cdot v_T}{b} - C_a \right) , \quad (\text{Б.4.10})$$

де c – питома теплоємність зразка в Дж/(кг·К).

При малих перепадах температури на тепломірі можна перейти до вимірювання часу запізнення температури на тепломірі, враховуючи, що

$$\tau = \frac{v_T}{b} . \quad (\text{Б.4.11})$$

де τ - час запізнення температури на тепломірі в сек.

Тоді робоча розрахункова формула приймає вигляд:

$$c = \frac{k_T}{m_0} (\tau_T - \tau_T^0) . \quad (\text{Б.4.12})$$

Додаток В

Алгоритм обчислення порогу перколяції в композитах із наповнювачами різної морфології методом Монте Карло

Метод

Розрахунки порогу перколяції проводились при використанні середовища програмування C++. При розрахунках порогу перколяції методом Монте-Карло об'єкти по одному додаються до одиничного куба, поки не утворюється неперервний перколяційний кластер вздовж вибраної вісі z (рис. 2.9а). Ця процедура повторюється принаймні 500 разів для декількох різних розмірів частинок. Потім розраховуються криві залежності ймовірності перколяції від об'ємної частки наповнювача для різних розмірів частинок і оцінюється критична об'ємна частка наповнювача для нескінченної системи. Докладно алгоритм розрахунків наведений нижче.

A. Генерування об'єктів

Для таких об'єктів, як диски, закриті циліндри і еліпсоїди обертання, випадковим чином задаються довільні координати в одиничному кубі і кути φ і β , які визначають орієнтацію їх осі симетрії. В ізотропному випадку азимутальний кут φ рівномірно розподіляється всередині інтервалу $(0, 2\pi)$, в той час як сферичний кут β має густину розподілу $f(\beta) = \frac{\sin(\beta)}{2}$ всередині інтервалу $(0, \pi)$. Також накладаються періодичні граничні умови.

Для моделювання червоподібних частинок, що складаються з декількох з'єднаних дисків тільки перший диск генерується за описаною вище схемою. Для створення інших дисків, спочатку визначається початкова точка на бічній поверхні першого диску. Ця точка завжди обирається на середньому колі диску, і таким чином, необхідно згенерувати лише азимутальний кут, значення якого рівномірно розподілені в інтервалі $(0, 2\pi)$. Після цього генерується кут між орієнтаційними осями дисків. Він дорівнює $\beta + \Delta\beta$, де $\Delta\beta$ є заданий середній кут між осями дисків, а $\Delta\beta$ є випадковою добавкою заданої

амплітуди. Для наступних дисків генерується лише кут між орієнтаційними осями диску, у той час як точка контакту однозначно обирається таким чином, що центри всіх дисків лежали в одній площині.

Для перевірки, що наша система є ізотропною, ми розрахували поріг протікання для випадків, коли провідний неперервний переколаційний кластер формується вздовж осі x або осі y і переконалися, що результати не відрізняються від тих, які розраховані для напрямку осі z .

В. Контактна функція

Щоб перевірити, чи перекриваються два об'єкти, вводиться контактна функція для цих об'єктів. Для перевірки того, чи перекриваються два диски, розіб'ємо їх на n кіл, зверху до низу. Потім перевіряємо, чи два кола з різних дисків перетинаються один з одним. Якщо це реалізується, то об'єкти знаходяться в kontaktі, в іншому випадку вони розглядаються як не в kontaktі. Контактна функція kontaktів для досить великої кількості кіл ($n \geq 20$) даватиме правильний результат у більш ніж 99,99% випадках. Для перевірки правильності нашої контактної функції було виконано масштабну перевірку за допомогою візуалізації. Перетин між частинками, які складаються з декількох з'єднаних m дисків реалізується при наявності перетину будь-яких двох дисків, що належать двом різним частинкам. Для виявлення можливого перетину двох ідентичних закритих кришками циліндрів ми знаходимо мінімальну відстань між точками, які лежать всередині незакритих циліндрів на їх осі симетрії. Якщо ця відстань менша, ніж діаметр циліндра, то вони знаходяться в kontaktі. Для виявлення можливого перетину двох одинакових еліпсоїдів обертання використовується ефективний алгоритм Vieillard-Baron [208].

Процедура обчислення

Всі частинки в системі, які утворюють провідний ланцюжок між собою, об'єднуються в кластери. Після генерації кожної нової частинки за допомогою контактної функції проводиться перевірка її перетину з іншими частинками з різних кластерів. Всі кластери, які з'єднуються з новою частинкою, об'єднуються в один і нова частинка також додається до цього кластеру. Якщо

нова частинка не перетинає жодного з існуючих кластерів, то вона сама утворює новий кластер. Якщо на якомусь етапі в системі реєструється переколяційний кластер, то вважається, що система знаходиться в стані переколяції і алгоритм завершується. Інформація про критичну кількість частинок N_c , що відповідає порогу переколяції, реєструється, і критична об'ємна частка ϕ_c розраховується за формулою [209]:

$$\phi_c = 1 - \exp(-V_c) = 1 - \exp(-N_c V_f), \quad (\text{B.1})$$

де V_c загальний критичний об'єм і V_f - об'єм однієї частинки. Після виконання великої кількості розрахунків величини ϕ_c для одного і того ж розміру частинок, генерується крива залежності ймовірності переколяції p від об'ємної частки f . Тут $p(f)$ визначається частка від усіх проведених розрахунків, які дали менше значення ϕ_c , ніж f . Щоб оцінити поріг протікання у нескінченній системі, було використано алгоритм, описаний в [210], коли розраховуються криві ймовірності для різних розмірів частинок.

В програмному середовищі C++ було створено програму, яка виконує представлений алгоритм:

- 1) В PercolationSystem.cpp та PercolationSystem.h функція getThreshold виконує представлений вище алгоритм.
- 2) В Cluster.cpp та Cluster.h описаний кластер як набір частинок, із яких він складається
- 3) В Particle.cpp та Particle.h описано частинки з усіма їхніми параметрами, а також функція connected, яка перевіряє, чи з'єднані дві частинки.

Відмінність для різних частинок наповнювачів полягає лише в реалізації класу Particle.

Додаток Г

Методики вимірювання характеристик екранування електромагнітного випромінювання і діелектричної проникності

Г.1. Вимірювання спектрів відбиття та загасання електромагнітного випромінювання в діапазоні частот 25,5-37,5 ГГц

Зразки композитних матеріалів перерізом $7.2 \times 3.4 \text{ мм}^2$ розміщувалися у порожнині прямокутного хвилеводу і повністю заповнювали його переріз. Товщина зразків варіювалася в межах 0,5-2 мм. Вимірювання рівнів відбиття (коєфіцієнт стоячої хвилі КСХН) та ослаблення електромагнітного випромінювання здійснювалося за допомогою скалярного аналізатора НВЧ кіл, блок-схема експериментальної установки наведена на рис. Г.1.1. Величини ослаблення і КСХН визначалися у 1024 частотних точках, рівномірно розподілених у діапазоні 25,86–37,5 ГГц.

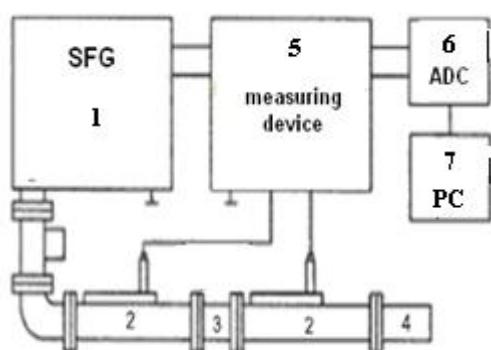


Рис. Г.1.1. Блок-схема установки:
1 - генератор скануючої частоти;
2 - хвилеводні детекторні секції падаючої і відбитої хвилі;
3 - хвилевід разом з зразком;
4 - узгоджене навантаження;
5 - індикатор; 6-АЦП;
7-комп'ютер

Прив'язування частотної шкали приладу здійснювалося за допомогою зразкового електронного частотоміра. Керування приладом і запис результатів вимірювання здійснювалося з ПК у середовищі LabView за допомогою багатофункціонального інтерфейса вводу-виводу National Instruments.

Похибка вимірювання ослаблення ЕМВ у робочому діапазоні частот приладу в децибелах не перевищує значення, яке визначається формулою:

$$\Delta A = \pm(0.05A_x + 0.5) \quad , \quad (\Gamma.1.1)$$

де A_x – значення ослаблення, яке вимірюється, у дБ.

Похибка вимірювання КСХН від 2 до 5 не перевищує значення $(5K+2)\%$, де K - вимірюване значення КСХН.

Г.2. Вимірювання діелектричної проникності методом короткозамкнутої лінії

Вимірювання діелектричних властивостей зразків виконані методом вимірювальної лінії, що забезпечило підвищену точність виміру. Зразок розміщувався в хвилеводі і притискався до короткозамикача. При падінні ЕМВ на зразок перед пластиною утворюється поле, що є суперпозицією хвиль, що падає і двох відбитих хвиль. Перша з відбитих хвиль утворюється в результаті відбиття від передньої поверхні зразка і несе інформацію про діелектричну постійну композитного матеріалу. Друга, яка пройшла через передню поверхню зразка, повністю відбивається від задньої, оскільки відразу за нею йде короткозамикач. Ця хвиля несе інформацію як про діелектричну постійну, так і про втрати в матеріалі, що досліджується.

Для отримання розрахункових співвідношень досліджується розподіл електричного поля в хвилеводі перед навантаженням - визначається модуль коефіцієнта відбиття шляхом виміру коефіцієнта стоячої хвилі і його фаза по зміщенню мінімуму стоячої хвилі. Для цього вимірювальною лінією фіксується положення мінімуму при закороченому хвилеводі без композитного зразка (z_{min}^{kz}), а потім із зразком товщиною l_{pl} (z_{min}^l).

В результаті у формулі для коефіцієнта відбиття усі величини, що входять в неї, виявляються відомими:

$$r = \frac{KCXH - 1}{KCXH + 1} \cdot \exp\left(i \frac{4\pi \cdot d_{min}}{\lambda_{g0}} - \pi\right) , \quad (\Gamma.2.1)$$

де $\lambda_{g0} = \lambda_0 / \sqrt{\varepsilon_0 - (\lambda_0 / \lambda_{cr})^2}$ - довжина хвилі у порожньому хвилеводі, λ_0 - довжина хвилі в повітрі та λ_{cr} - критична довжина хвилі (у випадку прямокутного хвилеводу з хвилею H_{10} $\lambda_{cr} = 2a$, a - широка стінка хвилеводу), ε_0 - діелектрична постійна повітря; $d_{min} = 0.5\lambda_{g0} - \Delta_{min} - l_{pl}$, $\Delta_{min} = z_{min}^{kz} - z_{min}^{kz}$.

Прирівнявши комплексний опір хвилеводу на поверхні зразка і вхідний опір цього зразка, отримаємо рівняння для визначення комплексної постійної розповсюдження $\gamma = \alpha + i\beta$ в композитному зразку:

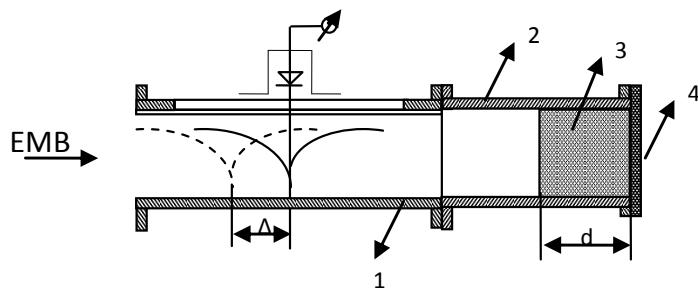
$$\frac{\tanh(\gamma \cdot l_{pl})}{(\gamma \cdot l_{pl})} = \frac{1+r}{1-r} \cdot \frac{\lambda_{g0}}{i \cdot l_{pl} 2\pi} . \quad (\Gamma.2.2)$$

З розв'язку даного рівняння, знаходимо необхідні параметри матеріалу, що досліджується:

$$\varepsilon' = \frac{1}{k_0^2} \cdot (k_{cr}^2 + \beta^2 - \alpha^2) \quad \text{i} \quad \operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{2\alpha\beta}{(k_{cr}^2 + \beta^2 - \alpha^2)} , \quad (\Gamma.2.3)$$

де $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, $k_{cr} = 2\pi/\lambda_{cr}$.

Схема вимірювання діелектричної проникності КМ короткозамкнутою лінією наведена на рис. Г.2.1.



1 – вимірювальна лінія; 2 – хвилеводна секція; 3 – зразок КМ; 4 – короткозамикач

Рис. Г.2.1. Схема вимірювання діелектричної проникності КМ короткозамкнутою лінією

Зразок, що досліджується, розміщується у відрізок короткозамкнутої лінії, що приєднується до вимірюальної лінії (див. рис. Г.2.1). Зразок повинен щільно прилягати до короткозамкнутого кінця відрізу лінії. Довжина зразка може бути довільною. Проте, точність вимірів істотно підвищується, якщо довжина зразка складає $\frac{1}{4}$ або $\frac{1}{2}$ довжини хвилі у відрізу лінії з діелектриком.

На рис. Г.2.2 наведена блок-схема вимірюальної установки для вимірювання діелектричної проникності КМ короткозамкнутою лінією.

Сигнал від генератора G1 поступає через феритовий вентиль W1, що забезпечує необхідну розв'язку між НВЧ трактом і генератором у вимірюальній лінії Р1, прямоугутний хвилевід XW1 із зразком з діелектрика A1 і короткозамикач-поршень W2. Оскільки сигнал, що поступає із зонду вимірюальної лінії, малий, використовується селективний вимірювальний підсилювач P2. Вимірювання КСХН проводиться в режимі амплітудної модуляції генератора НВЧ. При роботі з вимірюальною лінією підсилювач має бути налаштований на частоту модуляції НВЧ-сигналу.

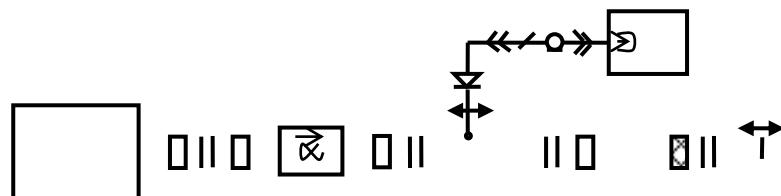


Рис. Г.2.2. Блок-схема вимірюальної установки G1 – НВЧ генератор; P1 – чутливий міковольтметр; P2 – вимірювальна лінія; W1 – вентиль феритовий хвилеводний; W2 – поршень- короткозамикач; XW1 – прямоугутний хвилевод; A1 – досліджуваний зразок КМ

Похибка визначення діелектричної проникності складає 2% (для однорідних зразків КМ із невеликим вмістом наповнювачів, $\epsilon'_r=3-10$) і зростає до 20% при збільшенні неоднорідності зразків і вмісту вуглецевих наповнювачів ($\epsilon'_r=40-100$).

Г.3. Алгоритм розрахунку характеристик екранування ЕМВ багатошаровими структурами

Створено алгоритм розрахунку коефіцієнту відбиття та екранування електромагнітного випромінювання багатошаровими екранами, який реалізовано в середовищі МАTHEMATICA. Програми розрахунків для екрану із чотирьох шарів ($N=4$) наведені нижче, використовувався так званий метод матриць, в якому виконується розвязок системи $2N+2$ рівнянь (програма 1) і імпедансний метод, де послідовно записується хвильовий опір для кожного наступного шару екрану (програма 2). Було отримано повне співпадання розрахованих за цими двома методами коефіцієнту відбиття та екранування ЕМВ. Ці програми так само можуть бути розширені для довільної кількості шарів екрану.

Програма 1:

```
c: 299.792458; k0: 2πc/f; l: c/f; Z0: 120l; a: 7.2; l: 2/a;
l5: lπ: lπ: 1.006; k5: kπ: kπ: k0: √(l5·|l|·l2);
Z5: Zπ: Zπ: Z0: √(lπ·|l|·l2);
l1: l3: 1.145; l2: l4: 7.8;
d1: d3: 1.0; d2: d4: 2.1;
k1: k3: k0: √(l1·|l|·l2); k2: k4: k0: √(l2·|l|·l2);
Z1: Z3: Z0: √(l1·|l|·l2); Z2: Z4: Z0: √(l2·|l|·l2);
l1: k1: d1; l2: { | kn: dn | ; l3: { | kn: dn | ; l4: { | kn: dn | ;
n: 1          n: 1          n: 1
Plot[20 Log[10, Abs[Det[{{1, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0}, {1|Zπ, 1|Z1, -1|Z1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, -l1+1, -l1+1, -l1+1, -l1+1, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, -l1+1|Z1, l1+1|Z1, -l1+1|Z2, -l1+1|Z2, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, -l1+12, -l1+12, -l1+12, -l1+12, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, -l1+12|Z2, l1+12|Z2, -l1+12|Z3, -l1+12|Z3, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, -l1+13, -l1+13, -l1+13, -l1+13, 0}, {0, 0, 0, 0, -l1+13|Z3, l1+13|Z3, -l1+13|Z4, -l1+13|Z4, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, -l1+14, -l1+14, -l1+14, -l1+14}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, -l1+14|Z4, l1+14|Z4, -l1+14|Zπ}]]]
```

```

Abs| Det| | | - 1, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 1| Zn, 1| Z1, - 1| Z1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 0, - 1| Z1, - 1| Z1, 1| Z1, - 1| Z2, 1| Z2, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 0, - 1| Z1, 1| Z1, 1| Z2, - 1| Z2, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, - 1| Z2, - 1| Z2, - 1| Z2, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, - 1| Z2, 1| Z2, - 1| Z3, - 1| Z3, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, 0, - 1| Z3, - 1| Z3, - 1| Z4, - 1| Z4, 0| ,
| 0, 0, 0, 0, 0, 0, - 1| Z4, - 1| Z4, - 1| Z4| ,
| 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, - 1| Zn

```

| | | | , | **f**, 26, 38|

```

Plot| 20| Log| 10, Abs| Det| | | - 1, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1| ,
| 1| Zn, 1| Z1, - 1| Z1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1| Zn| ,
| 0, - 1| Z1, - 1| Z1, 1| Z1, - 1| Z2, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 0, - 1| Z1, 1| Z1, 1| Z2, - 1| Z2, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, - 1| Z2, - 1| Z2, - 1| Z2, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, - 1| Z2, 1| Z2, - 1| Z3, - 1| Z3, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, 0, - 1| Z3, - 1| Z3, - 1| Z4, - 1| Z4, 0| ,
| 0, 0, 0, 0, 0, 0, - 1| Z4, - 1| Z4, - 1| Z4| ,
| 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, - 1| Zn

```

| | | |

```

Abs| Det| | | - 1, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 1| Zn, 1| Z1, - 1| Z1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 0, - 1| Z1, - 1| Z1, 1| Z1, - 1| Z2, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 0, - 1| Z1, 1| Z1, 1| Z2, - 1| Z2, 0, 0, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, - 1| Z2, - 1| Z2, - 1| Z2, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, - 1| Z2, 1| Z2, - 1| Z3, - 1| Z3, 0, 0, 0| ,
| 0, 0, 0, 0, - 1| Z3, - 1| Z3, - 1| Z4, - 1| Z4, 0| ,
| 0, 0, 0, 0, 0, 0, - 1| Z4, - 1| Z4, - 1| Z4| ,
| 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, - 1| Zn

```

| | | | , | **f**, 26, 38|

Програма 2:

```

c := 299.792458; k0 := 2π + |c| f; l := c|f; z0 := 120π; a := 7.2; l := 2π a;
l1 := l6 := π := π := 1.006; l3 := l5 := 1.145; l2 := l4 := 7.8;
d3 := d5 := 1.0; d2 := d4 := 2.1;
k1 := k6 := k0 + √(l1 + l1 + l1)2; k3 := k5 := k0 + √(l3 + l3 + l3)2;
k2 := k4 := k0 + √(l2 + l2 + l2)2; z1 := z6 := z0 + √(l1 + l1 + l1)2;
z3 := z5 := z0 + √(l3 + l3 + l3)2; z2 := z4 := z0 + √(l2 + l2 + l2)2;
x1 := z0 + √(l1 + l1 + l1)2;
x2 := |x1 - |z2| Tan[k2 + d2] + |z2| + |z2 - |x1| Tan[k2 + d2] | ;
x3 := |x2 - |z3| Tan[k3 + d3] + |z3| + |z3 - |x2| Tan[k3 + d3] | ;
x4 := |x3 - |z4| Tan[k4 + d4] + |z4| + |z4 - |x3| Tan[k4 + d4] | ;
x5 := |x4 - |z5| Tan[k5 + d5] + |z5| + |z5 - |x4| Tan[k5 + d5] | ;
x6 := |x5 - |z6| Tan[k6 + d6] + |z6| + |z6 - |x5| Tan[k6 + d6] | ;
Plot[20 Log[10, Abs[x5 - z6] + |x5 - z6|], {f, 26, 38}]
Plot[20 Log[10, Abs[xn - zn] + |xn - zn-1|], {f, 26, 38}]

```