

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЯКОВЕНКО ОЛЕНА СЕРГІЇВНА

УДК 537.312, 537.87, 538.95

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ФОРМУВАННЯ ФІЗИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕР-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ *О.С.Яковенко*
(підпис)

Науковий керівник:

Мацуї Людмила Юрїївна, доктор
фізико-математичних наук,
професор

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Яковенко О.С. Вплив зовнішніх чинників на формування фізичних властивостей полімер-вуглецевих нанокомпозитів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2017.

Робота присвячена дослідженню фізичних властивостей композитних матеріалів, що містять в своєму складі, зокрема, вуглецеві наповнювачі. З'ясовано вплив міжфазної взаємодії на границі наповнювач/матриця та особливостей розподілу компонентів наповнювача в полімер-вуглецевих композитних матеріалах на їх електричні, електродинамічні, теплові, магнітні властивості, що є основою розробки композитних матеріалів із регульованим набором фізичних властивостей. При цьому досліджено композити з орієнтованим розподілом наповнювачів, якого вони набувають в процесі виготовлення при дії електричного або магнітного полів, а також композити із зміненим рівнем міжфазної взаємодії за рахунок попереднього опромінення наповнювача ультрафіолетом. Досліджені матеріали являють собою композити на основі епоксидної смоли з наповнювачами у вигляді графітових нанопластинок (ГНП), багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ), гексафериту барію $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

В роботі розроблено експериментальні стенди для реалізації методик виготовлення композитних матеріалів з модифікованими фізичними властивостями, а саме метод виготовлення полімер-вуглецевих композитів із зміненою міжфазною взаємодією як наслідок використання в ролі наповнювача ГНП, опромінених ультрафіолетом, та методи виготовлення полімер-вуглецевих композитів із заданим за допомогою дії електричного та магнітного поля розподілом компонентів наповнювача в полімерній матриці.

Визначено вплив параметрів зовнішніх силових полів, в'язкості рідкого полімерного середовища, типу наповнювача, його вмісту в матеріалі на особливості формування композитних матеріалів з орієнтованим розподілом наповнювача.

Методом оптичної мікроскопії показано, що під час полімеризації композитів відбувається формування високоорієнтованих ланцюгів з БВНТ та ГНП у випадку застосування змінного електричного поля, та з частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у випадку застосування магнітного поля, що супроводжується перегрупуванням вуглецевої провідної сітки внаслідок переміщення частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ по напрямку силових ліній зовнішніх полів.

Показано, що в композитах, отриманих під дією зовнішніх силових полів, виникає анізотропія структурних, електричних та електродинамічних властивостей, що може бути зумовлено перегрупуванням вуглецевої провідної сітки.

Для композитних систем з орієнтованим розподілом наповнювача встановлено, що їх концентраційна залежність електропровідності характеризується наявністю двох порогів перколяції: статичного, який спостерігається при вищих концентраціях наповнювача та динамічного, який спостерігається при дії зовнішніх чинників та відбувається при більш низькому вмісті наповнювача в композиті, ніж статичний. Показано, що, на відміну від статичного перколяційного переходу, де основними параметрами процесу є тип частинок та їх аспектне співвідношення, у випадку динамічного перколяційного переходу до основних факторів, що визначають форму перколяційної кривої композиту, додаються характеристики зовнішніх силових полів, в'язкість полімеру, діелектричні та електричні характеристики компонент композиту. Зокрема, встановлено вплив морфології вуглецевих наночастинок на формування електропровідного кластера в епоксидній матриці під дією електричного поля. При цьому процес орієнтування вуглецевої наночастинки різної морфології під дією електричного поля досліджено теоретично. Показано, що фактор деполяризації нановуглецевої

частинки, який визначається її аспектним відношенням і для досліджених типів наповнювачів (БВНТ та ГНП) може відрізнятись на два порядки, зумовлює характерний час повороту частинки під дією електричного поля і є основним параметром, що визначає особливості формування перколяційної сітки в композиті під дією електричного поля.

Для моделювання концентраційної залежності діелектричної проникності композитів на основі епоксидної смоли з вуглецевими нанотрубками, орієнтованими під дією електричного поля, застосована модифікована теорія Максвелла-Гарнета, що враховує анізотропію діелектричної проникності матеріалу. При цьому визначено ступінь анізотропії діелектричної проникності композиту та поляризованість вуглецевої нанотрубки.

В роботі використано поняття міжфазного шару, властивості якого визначають електричні та діелектричні властивості композиту. При цьому, вперше показано, що зміна цих властивостей при використанні опромінених ультрафіолетом ГНП в ролі наповнювача відбувається за рахунок зміни характеристик міжфазного шару, що, в свою чергу, викликано модифікацією хімічного складу поверхні частинок нановуглецю.

В роботі вперше досліджено вплив типу та морфології вуглецевого наповнювача на формування анізотропії магнітних властивостей в композитах БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /полімер та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /полімер, до яких в процесі виготовлення було прикладене магнітне поле. Виявлено, що для випадку комбінування наповнювачів з пластинчатою структурою ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та ГНП) анізотропія намагніченості при підвищенні вмісту ГНП спадає сильніше в порівнянні з композитом, де поєднано наповнювачі з ланцюговою (БВНТ) та пластинчатою ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) структурою перколяційного кластеру. Крім того, виявлено значне підвищення коерцитивної сили (від 0,09 до 0,4 Тл) композитів з наповнювачем гексаферит барію в порівнянні зі значенням коерцитивної сили для чистого порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. На основі аналізу залежності величини намагнічення композитних матеріалів від

значення напруженості зовнішнього магнітного поля встановлено, що частинки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в композиті з орієнтованим магнітним полем розподілом наповнювачів залишаються хаотично орієнтованими, в той час як впорядковані ланцюги магнітної фази складаються з глобул $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Виявлено, що впорядкування наповнювачів магнітним полем в процесі виготовлення композитів знижує їх діелектричну проникність і призводить до виникнення анізотропії діелектричної проникності композитів. Виявлено, що анізотропія діелектричної проникності вища в композитах з ГНП і, на відміну від композитів з БВНТ, зберігається при високому вмісті ГНП в композиті.

Для композитів із зміненою міжфазною взаємодією встановлено, що опромінення наповнювача ультрафіолетом значно підвищує електропровідність композиту та, зокрема, при опроміненні ГНП ультрафіолетом 20 хв, що є оптимальним часом експозиції, поріг перколяції відповідних композитів зменшився на 0.005 об. ч. Запропоновано пояснювати це видаленням з поверхні ГНП ізолюючих забруднень та, за результатами ІЧ спектроскопії, підвищенням вмісту функціональних груп на поверхні ГНП при опроміненні їх ультрафіолетом. Крім того, за результатами розрахунку в рамках моделі ефективного електроопору, для композитів, де було використано опромінений наповнювач, показано, що контактний електроопір між окремими ГНП в електропровідному ланцюзі зменшується, а кількість електропровідних ланцюгів зростає, отже, електропровідність композиту зростає.

Аналіз в рамках моделі, що враховує об'ємну частку міжфазної області, показав, що підвищення діелектричної проникності в композитах, де в ролі наповнювача було використано опромінені ультрафіолетом ГНП, відбувається за рахунок збільшення ϵ міжфазного шару.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, графітові нанопластинки, електропровідність, композит, діелектрична проникність, міжфазна взаємодія, анізотропія, електромагнітне випромінювання, перколяція.

SUMMARY

Yakovenko O.S. Influence of external factors on the formation of physical properties of polymer-carbon nanocomposites. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for a Candidate of science in Physics and Mathematics by specialty 01.04.07 – “Solid state physics”. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, MES of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv, MES of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to the study of physical properties of composite materials containing, in particular, carbon fillers. It was found the influence of phase interaction on the filler/matrix boundary and the influence of the filler components peculiarities of distribution in polymer-carbon composite materials on their electrical, electrodynamic, thermal, magnetic properties, which is the basis of development of composite materials with an adjustable set of physical properties. Composites with an aligned distribution of fillers which they acquire during the manufacturing process at electric or magnetic field action, and composites with altered level of interphase interaction due to prior irradiation of filler with ultraviolet have been investigated. The investigated materials are epoxy-based composites with such fillers as graphite nanoplatelets (GNPs), multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs), barium hexaferite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

In the presented manuscript experimental set-ups for the implementation of manufacturing techniques of composite materials with modified physical properties, such as the method of manufacturing of polymer-carbon composite materials with altered level of interphase interaction due to prior irradiation of GNPs with ultraviolet and the methods of polymer-carbon composite materials with specified by electric or magnetic field action distribution of components of filler in polymer matrix manufacturing, have been developed.

The influence of parameters of external force fields, of the viscosity of the liquid polymer medium, of filler type and its content in the material on the

peculiarities of formation of composite materials with aligned filler distribution have been determined.

By the method of optical microscopy it was shown that the formation of highly oriented chains of MWCNTs and GNPs occurs in the case of composites polymerization under AC electric field and of oriented chains of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ globules in the case of a magnetic field application which is accompanied by the rearrangement of the carbon conductive network due to the displacement of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles in the direction of the power lines of external fields.

It was shown that in composites produced under the action of external force fields there is anisotropy of their structural, electrical and electrodynamic properties, which is probably due to the rearrangement of carbon network.

For composite systems with aligned filler distribution it was established that their concentration dependence of electrical conductivity is characterized by the presence of two percolation thresholds: statistic one, which is observed at higher filler content, and dynamic one, which is observed under the influence of external factors and occurs at lower filler content than the statistic. It was shown that, in contrast to the statistic percolation transition, where the main parameters of the process are the filler particles type and their aspect ratio, in case of the dynamic percolation transition the characteristics of external force fields, the viscosity of the polymer, the dielectric and electrical characteristics of the composite components are added to the main factors determining a shape of the percolation curve of the composite. In particular, the influence of the carbon nanoparticles morphology on the formation of an electroconductive cluster in the epoxy matrix under the action of an electric field has been established. The process of a carbon nanoparticle of different morphology alignment under the action of an electric field was investigated theoretically. It was shown that the depolarization factor of a nanocarbon particle which is determined by its aspect ratio and for the studied types of fillers (MWCNTs and GNPs) could differ by two orders of magnitude, determines the characteristic time of particle rotation by an electric field and is the

main parameter that influences the peculiarities of the percolation network formation in a composite under the action of an electric field.

To simulate the concentration dependence of the dielectric permittivity of epoxy-based composites with aligned under the action of an electric field carbon nanotubes, a modified Maxwell-Garnet theory, which takes into account the anisotropy of dielectric permittivity of material, was applied. The degree of anisotropy of the composite dielectric permittivity and the polarizability of carbon nanotubes were determined.

In the manuscript the concept of interfacial layer, whose properties are determined by the electrical and dielectric properties of composite, was used. It was shown for the first time that changing these properties when using ultraviolet irradiated GNPs as filler is due to changes in the interfacial layer characteristics, which, in turn, is due to the modification of the chemical composition of the nanocarbon particles surface.

In the manuscript the influence of a type and morphology of carbon filler on the formation of the anisotropy of magnetic properties in composites MWCNTs/BaFe₁₂O₁₉/polymer and GNPs/BaFe₁₂O₁₉/polymer which were placed to a magnetic field action during the manufacturing process was studied for the first time. It was found that in case of the combination of fillers with plate-type morphology (BaFe₁₂O₁₉ and GNPs) the anisotropy of magnetization with increasing content of GNPs decreases more strongly compared to the composites, where the fillers with chain- (MWCNTs) and plate- (BaFe₁₂O₁₉) structure of percolation cluster were combined. In addition, a significant increase in the coercivity (from 0.09 to 0.4 T) of composites containing barium hexaferite was revealed in comparison with the value of the coercivity for pure BaFe₁₂O₁₉ powder. On the basis of the analysis of the magnetization of investigated composite materials on the value of the external magnetic field dependence, it was found that BaFe₁₂O₁₉ particles in the composite with an aligned by magnetic field distribution of the fillers remain randomly oriented, while the aligned magnetic phase chains consist of BaFe₁₂O₁₉ globes.

It was found that alignment of fillers by a magnetic field in the process of composites manufacturing reduces their dielectric permittivity and leads to its anisotropy. It was found that, unlike composites with MWCNTs, the anisotropy of dielectric permittivity is higher in composites with GNPs and is retained at high content of GNPs in the composite.

For composites with modified interfacial interaction it has been found that the irradiation of the filler with ultraviolet raises significantly the electrical conductivity of the composite, and, in particular, when irradiation of the GNPs with ultraviolet light is 20 minutes, which is the optimal time of exposure, the percolation threshold of the corresponding composites decreased by 0.005 vol. fr. It was proposed to explain this by removing of insulating contaminants from the surface of GNPs and by an increase in the content of functional groups on the surface of irradiated with ultraviolet GNPs which was revealed by the results of IR spectroscopy. In addition, the calculation within the framework of effective electric resistance model for composites where irradiated filler was used have shown that the contact electric resistance between individual GNPs in the electrical conducting chain decreases while the number of conductive chains increases, therefore, the electrical conductivity of the composite increases.

The analysis within the framework of the model taking into account the volume fraction of the interphase layer showed that the increase of dielectric permittivity in composites where irradiated with ultraviolet GNPs were used as filler, is due to an increase in ϵ of interphase layer.

Keywords: carbon nanotubes, graphite nanoplatelets, conductivity, composite material, dielectric permittivity, interphase interaction, anisotropy, electromagnetic radiation, percolation.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Яковенко ОС**, Мацуй ЛЮ, Журавков ОВ, Вовченко ЛЛ. Вплив в'язкості середовища на характер формування анізотропних структур з вуглецевими нанотрубками під дією електричного поля. Вісник КНУ. Серія: «Фіз.-мат. науки». 2014;2:283-90.
2. **Yakovenko O**, Matzui L, Vovchenko L, Zhuravkov A. Development of carbon nanotube-polymer composites with oriented distribution of MWCNTs induced by electric field. Phys. Status Solidi A. 2014 Aug 28;211(12):2718-22.
3. **Яковенко ЕС**, Мацуй ЛЮ, Вовченко ЛЛ, Олейник ВВ, Лаунец ВЛ, та ін. Диелектрические свойства композитных материалов с ориентированными углеродными нанотрубками. Неорг. Мат. 2016;52(11):1271-76.
4. Melnichenko M, **Yakovenko O**, Matzui L, Vovchenko L, Oliynyk V, Launetz V. Electrodinamic properties of the nanocarbon/polymer composites with aligned by magnetic field secondary non-conductive component. Proc SPIE 9519, Nanotechnol VII. 2015:519:951918-10.
5. Matzui LY, **Yakovenko OS**, Vovchenko LL, Oliynyk VV, Zagorodnii VV, Launets VL. Conductive and Shielding Properties of MWCNTs/Polymer Nanocomposites with Aligned Filler Distribution. Antonio Maffucci, Sergey A. Maksimenko (Eds.), NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics; 2016. Chapter 14, p. 251-271.
6. Vovchenko LL, Zagorodnii VV, **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Oliynyk VV, Launets VL. Microwave Properties and Conductivity Anisotropy of Oriented Multiwalled Carbon Nanotube/Epoxy Composites. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2016;38(5):657-68.
7. Vovchenko L, Matzui L, Brusylovets O, Oliynyk V, Launets V, Shames A, et al. Synthesis and properties of ferrite nanopowders for epoxy-barium hexaferrite-nanocarbon composites for microwave applications. Materialwiss. Werkstofftech. 2016 Feb 2;47[2-3]:139-48.

8. **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Perets YuS, Ovsiienko IV, Brusylovets OA, Vovchenko LL, et al. Effects of Dispersion and Ultraviolet/Ozonolysis Functionalization of Graphite Nanoplatelets on the Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications: Springer Proceedings Phys.* 2016(183):477-91.
9. Perets Yu, Matzui L, Vovchenko L, Ovsiienko I, **Yakovenko O**, Lazarenko O, et al. Influence of Ultraviolet/Ozonolysis Treatment of Nanocarbon Filler on the Electrical Resistivity of Epoxy Composites. *Nanoscale Res Lett.* 2016 Aug 22;11:370-10.
10. Lazarenko O, Vovchenko L, Perets Yu, **Yakovenko O**, Ovsiienko I, Oliynyk V, et al. The effect of graphite functionalization on electrical and shielding properties of epoxy composites. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2016 Dec 14;639:94-104.
11. **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Vovchenko LL, Trukhanov AV, Kazakevich IS, Trukhanov SV, et al. Magnetic anisotropy of the graphite nanoplatelet–epoxy and MWCNT–epoxy composites with aligned barium ferrite filler. *J Mater Sci.* 2017 May 1;52(9):5345-5358.
12. **Yakovenko O**, Matzui L, Danylova G, Zadorozhnii V, Vovchenko L, Perets Yu, Lazarenko O. Electrical Properties of Composite Materials with Electric Field-Assisted Alignment of Nanocarbon Fillers. *Nanoscale Res. Lett.* 2017;12:471-11.

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Yakovenko O**, Matzui L, Zhuravkov A, Vovchenko L. Development of MWCNTs-polymer composites with oriented distribution of MWCNTs induced by electric field. In: Expanded program of E-MRS 2014 Spring Meeting; 2014 May 26-30; Lille, France. p. 22.
2. Perets YuS, **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Vovchenko LL. The temperature dependences of resistivity of carbon-based CMs with binary filler. In: Ablewski PK, editor. *Book of Abstracts of The 9th Torunian Carbon Symposium (Carbon Materials in Science and Technology)*; 2014 Sep 14 -18; Torun, Poland. Torun: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika; 2014. p. 118.

3. **Yakovenko O**, Lazarenko O, Matzui L, Zhuravkov A, Vovchenko L. Anisotropic nanocarbon/epoxy composites produced with external electric field application. In: Ablewski PK, editor. Book of Abstracts of The 9th Torunian Carbon Symposium (Carbon Materials in Science and Technology); 2014 Sep 14-18; Torun, Poland. Torun: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika; 2014. p. 130-131.
4. Перец ЮС, Лазаренко АА, **Яковенко ЕС**, Мацуй ЛЮ. Влияние гексаферрита бария на АС и DC проводимость полимерных композитных материалов на основе углеродных многослойных нанотрубок. В: Материалы XI Международной научной конференции "Молодежь в науке - 2014"; 2014 Лист 18-21; Мінськ, Білорусь. с. 269.
5. **Яковенко ЕС**, Мацуй ЛЮ, Вовченко ЛЛ, Олейник ВВ. Диэлектрические свойства композитных материалов с ориентированными углеродными нанотрубками. В: Материалы XI Международной научной конференции "Молодежь в науке - 2014"; 2014 Лист 18-21; Мінськ, Білорусь. с. 275.
6. **Yakovenko OS**, Matzui LY, Vovchenko LL, Oliynyk VV, Launetz VL. The effect of barium hexaferrite structural distribution on the dielectric properties of the carbon-based composite materials with binary filler. В: Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні»; 2015 May 13-15; Kyiv, Ukraine. Київ: НВП «Інтерсервіс»; 2015. с. 215.
7. Matzui L, **Yakovenko O**, Oliynyk V, Zagorodniy V, Vovchenko L. Dielectric properties of MWCNT/epoxy composites with oriented distribution of the filler. In: Book of abstracts of the FANEM-2015; 2015 May 25-27; Minsk, Belarus. p. 22-23.
8. **Yakovenko O**, Matzui L, Oliynyk V. Influence of nanosized barium ferrite particles addition on microwave properties of nanocarbon/polymer composites. In: Book of abstracts of the FANEM-2015; 2015 May 25-27; Minsk, Belarus. p. 101-102.

9. **Yakovenko OS**, Perets YuS, Matzui LYu, Ovsienko IV, Lazarenko OA, Vovchenko LL. Effect of ultraviolet/ozonolysis-treatment of nanocarbon on the temperature and concentration dependence of the resistivity of epoxy composites. In: Fesenko O, editor. Book of Abstracts of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015); 2015 Aug 26-29; Lviv, Ukraine. Lviv: Eurosvit; 2015. p. 236.
10. Perets YuS, **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Ovsienko IV, Lazarenko OA, Zhuravkov AV. Functionalized by UV/Ozone treatment graphite nanoplatelets as an improved filler for electrical conductive epoxy-matrix composites. In: Fesenko O, editor. Book of Abstracts of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015); 2015 Aug 26-29; Lviv, Ukraine. Lviv: Eurosvit; 2015. p. 172.
11. **Yakovenko O**, Matzui L, Peres Yu, Zhuravkov A, Trukhanov A. Induced by electric field dynamic percolation in nanocarbon/epoxy composites. In: Book of Abstracts of Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology; 2015 Sep 21-25; Kyiv, Ukraine. p. 180.
12. Перец ЮС, Лазаренко ОА, **Яковенко ОС**, Вовченко ЛЛ, Мацуй ЛЮ, Лаунець ВЛ, Олійник ВВ, Овсієнко ІВ. Вплив Ультрафіолетового Опромінення Нановуглецевого Наповнювача на Електродинамічні Властивості Нанокompозиту Графітові Нанопластинки/ Епоксидна Смола. В: Криловський ВС, Пойда ВП, редактори. Матеріали XII Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах»; 2015 Груд 1-4; Харків, Україна. Харків: ФОП «Бузько ВП»; с. 38.
13. **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Danylova GO, Vovchenko LL. Electrical properties of composite materials with electric field assisted alignment of the filler. In: Fesenko O, editor. Book of Abstracts of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016); 2016 Aug 24-27; Lviv, Ukraine. Lviv: Eurosvit; 2016. p. 272.

14. Lazarenko OA, Peres YuS, Vovchenko LL, Matzui LYu, **Yakovenko OS**, Ovsiienko IV, Oliynyk VV, Launetz VL. Dielectric and Electrodynamic Properties of Polymer Composites with Functionalized Nanocarbon. In: Book of Abstracts of International research and practice conference: Electronic processes in organic and inorganic materials: International Conference ICEPOM; 2016 p. 114.
15. **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Vovchenko LL, Trukhanov AV. Magnetic and Dielectric Anisotropy o BAM/nanocarbon/polymer Composites with Aligned Filler. In: Book of Abstracts of International research and practice conference: Electronic processes in organic and inorganic materials: International Conference ICEPOM; 2016 p. 200.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	26
1.1. Електропровідні композитні матеріали	26
1.1.1. Фактори впливу на формування перколяційного кластера в композиті	27
1.1.1.1. Аспектне співвідношення наповнювача та ступінь його диспергованості в полімерній матриці	27
1.1.1.2. Міжфазна взаємодія на границі полімер-наповнювач.....	29
1.1.2. Моделі електропровідності композитів.....	32
1.2. Методи формування композитів із заданим розподілом наповнювачів	36
1.2.1. Механізм орієнтації вуглецевих частинок під впливом електричного поля.....	37
1.2.2. Особливості формування заданого розподілу в композитах з магнітною компонентою наповнювача.....	42
1.2.3. Інші методи отримання композитів із заданим розподілом наповнювачів	44
1.3. Полімер-вуглецеві композити як матеріал для електромагнітного екранування.....	44
1.3.1. Діелектричні властивості полімер-вуглецевих композитів.....	44
1.3.2. Зміна екрануючих властивостей мультифазних композитів за рахунок додаткового діелектричного наповнювача	47
1.4. Висновок по розділу	49
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ	50
2.1. Вихідні речовини	50
2.2. Методики виготовлення зразків композитних матеріалів	52
2.2.1. Методика виготовлення композитних зразків із застосуванням УФ опромінення.....	52

2.2.2. Методика виготовлення композитних зразків під впливом електричного поля	54
2.2.3. Методика виготовлення композитних зразків під впливом магнітного поля.....	57
2.3. Досліджені композитні системи	59
2.4. Методи дослідження фізичних властивостей композитних матеріалів .	60
2.5. Висновки по розділу	61
РОЗДІЛ 3. КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО МІСТЯТЬ ОРІЄНТОВАНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИМ ПОЛЕМ НАНОВУГЛЕЦЕВИЙ НАПОВНЮВАЧ.....	62
3.1. Динаміка процесу формування заданого розподілу вуглецевого наповнювача в композитних матеріалах внаслідок дії електричного поля..	63
3.2. Результати експериментальних досліджень електроопору композитних матеріалів, що містять орієнтований електричним полем нановуглецевий наповнювач.....	80
3.3. Діелектричні властивості композитів залежно від розподілу наповнювача в матриці.....	85
3.4. Висновок до розділу	99
РОЗДІЛ 4. БАГАТОКОМПОНЕНТНІ КОМПОЗИТИ З ОРІЄНТОВАНИМ МАГНІТНИМ ПОЛЕМ РОЗПОДІЛОМ НАПОВНЮВАЧІВ	101
4.1. Особливості структурно-морфологічної будови багатокомпонентних композитних матеріалів за рахунок впливу магнітного поля в процесі їх формування	101
4.2. Вплив просторового розподілу наповнювачів внаслідок дії магнітного поля на електропровідність багатокомпонентних композитів	106
4.3. Анізотропія магнітних властивостей багатокомпонентних композитів залежно від просторового розподілу наповнювачів	111
4.3.1. Двокомпонентний композит $BaFe_{12}O_{19}/EC$ з випадковим розподілом наповнювачів	111
4.3.2. Двокомпонентний композит $BaFe_{12}O_{19}/EC$ з впорядкованим розподілом наповнювачів	116

4.3.3. Багатокомпонентний композит з випадковим розподілом наповнювачів	117
4.3.4. Багатокомпонентні композити з впорядкованим розподілом наповнювачів	119
4.4. Електродинамічні властивості багатокомпонентних композитних матеріалів залежно від просторового розподілу наповнювачів	124
4.5. Дослідження характеристик екранування електромагнітного випромінювання епоксидними композитами з різними типами вуглецевих наповнювачів.....	129
4.6. Висновок до розділу	136
РОЗДІЛ 5. МІЖФАЗНА ВЗАЄМОДІЯ ЯК ЧИННИК ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕР/ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ.....	139
5.1. Вплив типу рідинного середовища при ультразвуковому диспергуванні ТРГ на структурно-морфологічний стан ГНП.....	139
5.2. Вплив диспергуючого середовища та обробки ультрафіолетом на функціональний склад поверхні графітових нанопластинок	144
5.3. Морфологія композитних матеріалів ГНП/епоксидна смола	148
5.4. Електричні властивості композитних матеріалів ГНП/епоксидна смола в залежності від середовища УЗ диспергування та часу УФ опромінення вихідних ГНП.....	149
5.5. Температурна залежність електроопору композитів ГНП/ЕС з модифікованою міжфазною взаємодією.....	156
5.6. Діелектричні властивості композитів ГНП/ЕС з модифікованою міжфазною взаємодією.....	160
5.7. Теплові властивості композитів ГНП/ЕС з модифікованою міжфазною взаємодією.....	168
5.8. Висновки по розділу	169
ВИСНОВКИ	172
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	175
ДОДАТКИ.....	195

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – гексаферит барію;
- АЦП – аналогово-цифровий перетворювач;
- БВНТ – багатостінні вуглецеві нанотрубки;
- ВНТ – вуглецеві нанотрубки;
- ГНП – графітові нанопластинки;
- ЕМВ – електромагнітне випромінювання;
- ЕРС – електрорушійна сила;
- ЕС – епоксидна смола;
- ІЧ – інфрачервоний;
- КМ – композитний матеріал;
- ПК – персональний комп'ютер;
- ТРГ – терморозширений графіт;
- УЗ – ультразвуковий;
- УЗД – ультразвукове диспергування;
- УФ – ультрафіолет, ультрафіолетовий;
- ФГ – функціональні групи;
- ε – діелектрична проникність;
- ρ – аспектне співвідношення;
- σ – електропровідність композиту;
- σ_c – електропровідність в точці критичної концентрації;
- $\sigma(\varphi)$, $\sigma(c)$ – концентраційна залежність електропровідності;
- φ_c – значення перколяційного порогу.

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасні технології для свого розвитку потребують матеріалів із новими, модифікованими та покращеними властивостями. Тому в останні роки значний інтерес до себе привертають полімерні композити з вуглецевими наповнювачами, що поєднують в собі унікальні електричні, електродинамічні, механічні, оптичні, сорбційні властивості вуглецевих наноструктур та полімерів. Композитні матеріали (КМ) на основі вуглецю відіграють, зокрема, важливу роль в отриманні покриттів для поглинання і екранування електромагнітного випромінювання (ЕМВ) завдяки їх низькій масі та відповідним електронним властивостям. Заданий розподіл вуглецевого наповнювача в полімерній матриці дозволяє підсилити ці властивості в одному напрямку і ослабити в іншому, в результаті чого структурно організовані вуглецеві нанокompозити характеризуються покращеними фізико-механічними властивостями, являючи собою матеріали, необхідні для застосування в різноманітних областях техніки, приладобудування, екології.

Наразі вченим вдається досягати структурної орієнтації наповнювача в КМ різними методами: шляхом впливу електричного та магнітного полів, механічними навантаженнями, зміною ступеня взаємодії наповнювача та полімерної матриці. Кожен з цих методів дозволяє структурно організувати наночастинки наповнювача за певним критерієм, формуючи таким чином нанокompозити із заданим набором макроскопічних властивостей.

Незважаючи на певні успіхи в області регулювання електрофізичних та електродинамічних властивостей полімерних КМ, що містять в своєму складі вуглецеві наповнювачі, цілий ряд питань, пов'язаних з розробкою методів диспергування нановуглецевого наповнювача, його розподілом в полімерній матриці, виявленням і теоретичним осмисленням закономірностей зміни електричних, магнітних, теплових і електродинамічних властивостей в матеріалах при зміні типу компонентів, структурної організації наповнювачів, а, отже, і ступеня взаємодії компонентів КМ, температури, частоти ЕМВ потребує подальших досліджень.

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

Дисертаційне дослідження є частиною наукової роботи, що проводиться на кафедрі загальної фізики фізичного факультету КНУ ім. Тараса Шевченка в лабораторії «Фізичне матеріалознавство твердого тіла». Роботу було виконано в рамках таких держбюджетних тем: №11БФ051-01 «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» (№ держ. реєстрації 0106U006392, 2011-2014 рр.), №15БФ051-02 «Розробка нових нанокompозитів вуглець-полімер із заданим розподілом наповнювача для захисту від ЕМВ» (№ держ. реєстрації 0115U000264, 2015р.), теми «Полімерні композити з орієнтованим розподілом наповнювача як елементи захисту від ЕМВ», яка виконувалась згідно Розпорядження Президента України №638/2015, а також в рамках проекту за програмою «НАТО за мир» «Novel nanocomposite materials based on low dimensional carbon systems for electromagnetic shielding» SfP(NUKR.SFPP 984243).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення впливу міжфазної взаємодії та особливостей розподілу компонентів наповнювача в полімер-вуглецевих композитних матеріалах на їх електричні, електродинамічні, теплові, магнітні властивості, що є основою розробки композитних матеріалів із регульованим набором фізичних властивостей.

У відповідності до мети роботи були поставлені такі *завдання дослідження*:

- Розробити методику виготовлення композитів з заданим розподілом вуглецевого наповнювача та рівнем міжфазної взаємодії компонент наповнювача.

- Одержати нанокompозити з різними типами вуглецевих наповнювачів, різним характером розподілу та рівнем міжфазної взаємодії наповнювача в епоксидній матриці і встановити взаємозв'язок між параметрами виготовлення та структурно морфологічним станом КМ.

• Дослідити вплив типу та концентрації нановуглецевого наповнювача, характеру його розподілу в полімерній матриці, рівня міжфазної взаємодії на особливості формування перколяційного кластера в епоксидній матриці, на електричні та електродинамічні властивості отриманих композитів.

Об'єкт дослідження – структура і електричні, електродинамічні, теплові, магнітні властивості полімер-вуглецевих композитних матеріалів з різними типами наповнювачів та різним характером їх розподілу в полімерній матриці.

Предмет дослідження – особливості формування перколяційного кластера компонентів наповнювача під впливом зовнішніх полів та опромінення ультрафіолетом, та закономірності формування електричних і електродинамічних властивостей полімер-вуглецевих композитних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок та графітових нанопластинок під впливом зовнішніх чинників.

Методи дослідження: атомно-силова, скануюча електронна, оптична мікроскопія; інфрачервона та КР-спектроскопія; дослідження електропровідності на постійному струмі та температурних залежностей електропровідності 2- та 4-зондовими методами; дослідження електродинамічних властивостей (коефіцієнтів відбиття та загасання електромагнітного випромінювання) за допомогою скалярного аналізатора P2-65; вимірювання діелектричної проникності методом короткозамкнутої лінії та за допомогою векторної панорами Agilent Technologies N5227A-200; дослідження температурних залежностей теплопровідності методом динамічного λ -калориметра; дослідження магнітних властивостей на автоматизованому вібраційному магнетометрі.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Розроблено метод варіювання рівня міжфазної взаємодії в полімер-вуглецевих композитах, заснований на використанні в ролі наповнювача графітових нанопластинок, опромінених ультрафіолетом та методи створення полімер-вуглецевих композитних систем з орієнтованим за

допомогою магнітного або електричного полів розподілом компонентів наповнювача в полімерній матриці.

2. Встановлено вплив параметрів зовнішніх силових полів, в'язкості рідкого полімерного середовища, типу наповнювача (багатостінні вуглецеві нанотрубки, графітові нанопластинки та нанопорошок гексафериту барію $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.) на особливості формування провідного кластера в композитних структурах з орієнтованим розподілом наповнювача.

3. Показано, що концентраційна залежність електропровідності композитних систем з орієнтованим розподілом наповнювача характеризується наявністю двох порогів перколяції: статичного, який спостерігається при вищих концентраціях наповнювача і його значення залежить від параметрів самого наповнювача (форма, аспектно співвідношення) та динамічного, який спостерігається при дії зовнішніх чинників та визначається параметрами зовнішніх електричних або магнітних полів.

4. Вперше показано, що зміна електричних та діелектричних характеристик композитів при використанні опроміненого ультрафіолетом вуглецевого наповнювача відбувається за рахунок зміни характеристик міжфазного шару «вуглецевий наповнювач-полімер» внаслідок модифікації хімічного складу поверхні частинок нановуглецю. Встановлено, що підвищення діелектричної проникності композитів з опроміненими ультрафіолетом графітовими нанопластинками описується в рамках моделі, що враховує об'ємну частку міжфазної області.

5. Теоретично та експериментально встановлено вплив характеру розташування вуглецевих нанотрубок відносно напрямку розповсюдження електромагнітної хвилі на ступінь анізотропії та закономірності зміни діелектричної проникності при підвищенні концентрації наповнювача в полімерних композитних матеріалах з вуглецевими нанотрубками.

6. Вперше досліджено вплив типу вуглецевого наповнювача на формування анізотропії діелектричних та магнітних властивостей в

композитах БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, отриманих під дією магнітного поля і виявлено, що упорядкування магнітної компоненти викликає перегрупування вуглецевої провідної сітки внаслідок переміщення частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ по напрямку силових ліній зовнішніх полів.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлений в роботі взаємозв'язок між типом і структурою вуглецевих наповнювачів, а також їх розподілом в полімерній матриці та фізичними властивостями нанокompозитів дозволить розробити наукове підґрунтя для впровадження технологічних процесів одержання композитних матеріалів з наперед заданими електрофізичними характеристиками. Практичне значення одержаних результатів ви-значається комплексним характером проведених досліджень нанокompозит-них систем, що можуть бути застосовані для створення композитних матеріалів із регульованим набором фізичних параметрів. Результати даної роботи можуть бути враховані при розробленні методик з виготовлення композитних матеріалів з анізотропними фізичними властивостями.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брала активну участь у всіх етапах наукового дослідження. Автор роботи самостійно провела аналіз літературних джерел по темі дисертації. Постановка мети та завдань дослідження, вибір об'єктів і методів дослідження було здійснено в результаті спільної роботи з науковим керівником Мацуї Л. Ю. Авторці належить провідна роль щодо розробки схеми виготовлення композитних матеріалів та безпосереднього їх отримання. Здобувач особисто проводила експериментальні вимірювання електроопору і теплопровідності композитів та дослідження мето-дом оптичної мікроскопії, що наведені в роботі. Вимірювання спектрів комбінаційного розсіяння було проведено в університеті М. Коперника (м. Торунь, Польща) за участю П. Шрьодера; вимірювання польової залежності на-магніченості було проведено у НПЦ НАН Білорусі по матеріалознавству (м. Мінськ, Білорусія) під керівництвом О. В. Труханова; вимірювання електродинамічних характеристик композитів

було проведено на радіофізичному факультеті КНУ під керівництвом канд. фіз.-мат. наук В. В. Олійника. Гексаферит барію було отримано за участю м.н.с. О. А. Брусиловець у лабораторії хімічного факультету КНУ. Авторка особисто опрацювала результати вимірювань та приймала активну участь в їх обговоренні та аналізі. Здобувач брала безпосередню участь у написанні та оформленні публікацій за темою роботи, зокрема, самостійно оформила статті [1-4, 8, 11, 12] та окремі розділи в [5-7, 9, 10]. Обговорення отриманих даних та інтерпретація результатів проводились разом із співавторами. В роботах [3, 5, 8, 12] авторкою проведено аналітичні та чисельні розрахунки за допомогою програмного забезпечення Nova і Maple 13. Основна частина результатів, наведених в роботі, представлялася здобувачкою особисто на шести вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідались на наукових семінарах кафедри загальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Крім того, основні результати роботи були представлені на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях: «E-MRS 2014 Spring Meeting» (м. Лілль, Франція, 26-30 травня 2014 р); «The 9th Torunian Carbon Symposium (Carbon Materials in Science and Technology)» (м. Торунь, Польща, 14-18 вересня 2014 р); «XI Международная научная конференция "Молодежь в науке-2014"» (м. Мінськ, Білорусь, 18-21 листопада 2014 р); «Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні»» (м Київ, Україна, 13-15 травня 2015 р); «Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics-2015» (м. Мінськ, Білорусь, 25-27 травня 2015 р); «International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials» (м. Львів, Україна, 26-29 серпня 2015 р.; м. Львів, Україна, 24-27 серпня 2016 р)); «Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology» (м Київ, Україна, 21-25 вересня 2015 р); «Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах»» (м Харків, Україна, 1-4 грудня 2015 р); International Conference

«Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM-10) (м. Тернопіль, Україна, 23-27 травня 2016 р).

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 27 наукових робіт, з них 12 статей у наукових фахових виданнях та 15 тез доповідей конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 213 сторінок, в тому числі 154 сторінки основного тексту. Дисертація містить 16 таблиць, 70 рисунків, бібліографію, яка включає 195 посилань на праці вітчизняних і зарубіжних авторів та 6 додатків.

РОЗДІЛ 1.

МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

У даному розділі наведено огляд та аналіз літературних даних, присвячених дослідженню закономірностей формування електричних та електродинамічних властивостей полімерних композитів з нановуглецевими наповнювачами. Значна увага приділена методам виготовлення композитних матеріалів (КМ) на основі полімерів з вуглецевими наповнювачами з модифікованими шляхом впливу електричного та магнітного полів в процесі їх формування фізичними властивостями. Крім того, проаналізовано літературні дані по впливу міжфазної взаємодії компонент композитів на їх властивості.

1.1. Електропровідні композитні матеріали

Композитом називають макроскопічну неоднорідну систему, що складається з двох або більше однорідних фаз, відмінних за своїми фізичними властивостями та розмежованими поверхнею розділу [1]. Умовно речовину, що переважає в складі композиту, називають матрицею, а речовину, кількість якої менша, називають наповнювачем композиту. Нанокompозитами прийнято називати КМ, що містять складові, характерні розміри яких не перевищують так звану нанотехнологічну границю, 100 нм, принаймні в одному напрямку об'єкта [2-4]. Для КМ характерно порушення принципу адитивності: так, при додаванні електропровідного наповнювача в діелектричну матрицю електропровідність КМ нелінійно зростає з підвищенням вмісту наповнювача. Саме через незбереження принципу адитивності та прояв нових фізичних властивостей в КМ задача передбачення їх властивостей є складною та багатопараметричною. Але її вирішення є необхідною передумовою для виготовлення матеріалів з керованими та прогнозованими властивостями. Найпопулярнішими наповнювачами для виготовлення електропровідних КМ є високопровідні вуглецеві наночастинки та дисперсні метали.

1.1.1. Фактори впливу на формування перколяційного кластера в композиті

Основним параметром, що визначає електропровідність КМ, є вміст провідного наповнювача. Явище стрибкоподібного зросту електропровідності КМ при досягненні деякого вмісту наповнювача прийнято називати перколяційним переходом, а вміст наповнювача, при якому відбувається різка зміна електропровідності – критичною концентрацією (перколяційним порогом). До найважливіших факторів, що впливають на значення перколяційного порогу КМ, відносять наступні: морфологія наповнювача та його розподіл в КМ, взаємодії на межі наповнювач/матриця, а також особливості методу виготовлення КМ.

Експериментально встановлено, що значення критичної концентрації чутливе і до багатьох інших факторів: фізичні властивості складових КМ, розмірність композитної системи, аспектне співвідношення та розподіл [5] наповнювача в матриці та його локальна концентрація [6, 7], ступінь взаємодії компонент КМ на міжфазних границях [8], топологія композиту та такі зовнішні чинники, як вплив силових полів.

1.1.1.1. Аспектне співвідношення наповнювача та ступінь його диспергованості в полімерній матриці

Під топологією композиту розуміють [9] форму та розмір частинок наповнювача, відстань між ними, характерну форму та розмір агломератів наповнювача в об'ємі матриці, кут орієнтації включень наповнювача, що мають високе аспектне співвідношення, в об'ємі матриці.

Експериментально доведено, що для наповнювачів анізометричної форми (аспектне співвідношення частинок наповнювача $l/d > 1$; до наповнювачів такого типу відносять нанотрубки, волокна, диски) спостерігаються значно нижчі значення перколяційного порогу, ніж у випадку наповнювачів, аспектне співвідношення яких близьке до 1 [10-15]. Для сферичних частинок значення критичної концентрації перколяційного переходу зменшується при зменшенні їх діаметру [16].

В роботах [17, 18] показано, що значення параметру l/d безпосередньо впливає на величину пакінг-фактору F . Залежність наведено на рис. 1.1.

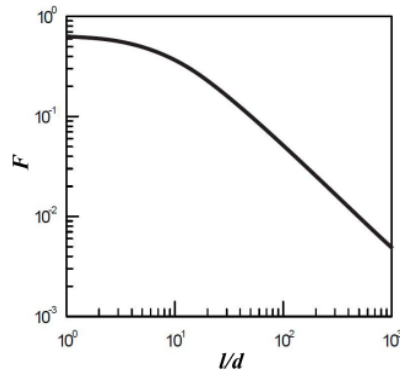


Рис. 1.1. Вплив значення аспектного співвідношення наповнювача l/d на величину пакінг-фактора системи F [17].

F визначає характер пакування частинок, тобто, їх розподіл в композитній системі, а також межу наповнення системи і записується як:

$$F = \frac{V_n}{V_n + V_n} , \quad (1.1)$$

де V_n – максимальний об'єм, що можуть зайняти частинки наповнювача певної форми у композитній системі, V_n – об'єм полімера, що міститься у проміжках між частинками наповнювача [19, 20]. Для монодисперсних сферичних частинок $F=0,64$ при їхньому статистичному розподілі. При збільшенні аспектного співвідношення частинок наповнювача пакінг-фактор системи спадає за законом, описаним в роботі [21] наступним емпіричним рівнянням:

$$F = \frac{5}{\frac{75}{10 + l/d} + l/d} . \quad (1.2)$$

За моделлю Шера-Заллена, пакінг-фактор F та критичний параметр X_c є величинами, що математично визначають значення перколяційного порогу композиту [22]:

$$\varphi_c = X_c F . \quad (1.3)$$

Так званий критичний параметр X_c в деяких роботах є інваріантом [23], в той час як в інших роботах інваріантом лишається φ_c [22], тоді як змінюються X_c та F .

В багатьох роботах відмічено низьке значення критичної концентрації для такої топології композитних систем, коли частинки ізолятора значно перевищували за розмірами частинки провідного компонента [8, 24-26]. Такі КМ називають сегрегованими системами [18]. Автори [19, 27, 28] показали, що поріг перколяції КМ зменшується із збільшенням відношення розмірів частинок діелектричної матриці до розмірів частинок наповнювача. При цьому в КМ виділяють два значення концентрації наповнювача: об'ємне φ та локальне $\varphi_{лок}$, причому $\varphi_{лок} > \varphi$.

1.1.1.2. Міжфазна взаємодія на границі полімер-наповнювач

Забезпечення рівномірного розподілу нановуглецевих наповнювачів в матриці є однією з ключових проблем при виготовленні полімерних КМ. Відомо, що частинки з більшою площею поверхні мають вищу тенденцію до агломерації в композиті. В роботі [29] обчислено кількість наночастинок в одиничному об'ємі КМ в залежності від їх морфології (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Кількість частинок в 1 мм³ композиту з вмістом наповнювача 0.1 об. % в залежності від морфології наповнювача [29].

Тип наповнювача	Середні розміри наповнювача	Густина (г/см ³)	Кількість частинок	Площа поверхні частинки
Al ₂ O ₃	100 мкм в діаметрі (d)	4.0	1.9	$S = \pi d^2$
Вуглецеві волокна	5 мкм в діаметрі (d) та 200 мкм в довжину (l)	2.25	255	$S = \pi dl + \pi d^2/2$
ГНП	75 мкм в перерізі (l), 7.5 нм в товщину (t)	2.2	6.58×10^4	$S = 4l^2 + 2lt$
ВНТ	12 нм в діаметрі (d), 20 мкм в довжину (l)	1.8	4.42×10^8	$S = \pi dl + \pi d^2/2$

Отже, в одиниці об'єму композиту з однаковим вмістом наповнювача буде знайдено всього дві частинки оксиду алюмінію Al₂O₃, в той час як кількість вуглецевих нанотрубок (ВНТ) складатиме 4.42×10^8 . Ступінь наповнення системи при цьому значно відрізняється (рис. 1.2).

Тому намагаються підвищити ступінь диспергованості наповнювача в матриці, що забезпечить кращу міжфазну взаємодію провідних наночастинок

через полімерний прошарок. Взаємодія між матеріалом матриці та наповнювача визначається співвідношенням їх поверхневих вільних енергій. Чим менша їх різниця, тим краще змочується наповнювач полімером [8]. Це так званий термодинамічний фактор [18] утворення перколяційного кластера.

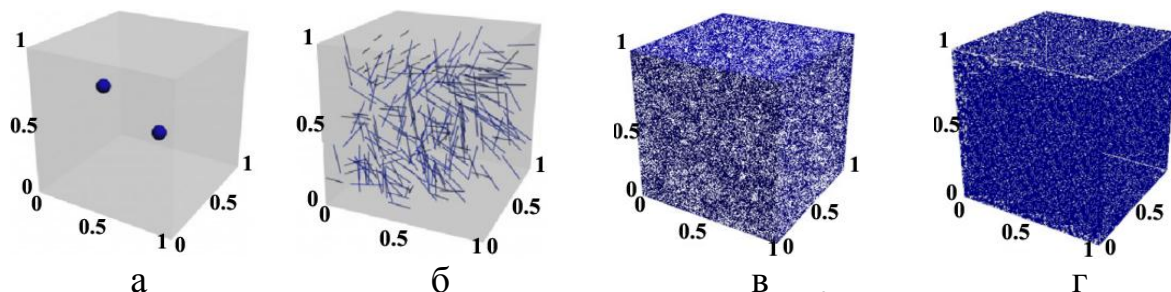


Рис. 1.2. Розподіл наповнювачів різного типу в 1 мм^3 композиту з вмістом наповнювача 0.1 об. %: Al_2O_3 (а), вуглецеві волокна (б), ГНП (в), ВНТ (г) [29].

Для більш ефективного розподілення наповнювача в полімері при виготовленні застосовують його механічне перемішування, УЗ диспергацію, розмелювання, екструзію, а також попередню хімічну функціоналізацію наповнювача. Механічні методики часто призводять до зламування та руйнування наповнювача, що негативно впливає на перколяційні параметри системи.

Першим пунктом багатьох методик функціоналізації вуглецю є окислення. Для цього матеріал обробляють сильними кислотами, наприклад, HNO_3 [30], H_2SO_4 [31] та ін. Очікується, що використання кислот в якості рідких реагентів для обробки призведе до виникнення сильних ковалентних зв'язків між функціональними групами кислот та атомами вуглецю. Разом з тим, недоліком при такому окисленні є те, що руйнується делокалізована π -електронна система графітового шару та частково пошкоджуються σ -зв'язки, хоча утворені вільні зв'язки забезпечують місця для приєднання функціональних груп на поверхню вуглецю в процесі подальшої обробки. А також, хімічна функціоналізація сильними кислотами сприяє формуванню значної кількості дефектів на поверхні нановуглецю [32], що може призводити до погіршення властивостей, пов'язаних з переносом заряду [33, 34]. Хоча, взаємодія нановуглецевого наповнювача на міжфазних границях КМ і, відповідно, його механічні властивості дещо підвищуються внаслідок таких маніпуляцій.

Перевагою нековалентної функціоналізації органічними сполуками є

утворення гідрофобних взаємодій або водневих зв'язків між функціональними групами та атомами вуглецю, що не руйнують sp^2 -графенову структуру. Таким чином, зберігаються притаманні нановуглецевому наповнювачу фізичні властивості. В той же час, ці слабкі взаємодії між функціональними групами та атомами вуглецю не забезпечують такої сильної взаємодії між наповнювачем та полімером.

Альтернативним є метод сухого окислення вуглецевих частинок шляхом обробки ультрафіолетом (УФ) [35]. Озон легко утворюється під впливом УФ із молекулярного кисню, що існує в атмосфері [36]. В літературі є дані щодо певного амеліоративного впливу озонування на електропровідність та механічні властивості КМ, в складі яких є вуглецеві матеріали [37]. На думку авторів, це відбувається за рахунок зміни стану поверхні опромінених частинок. В роботі [38] наводять дані, щодо зміни елементного складу поверхні ГНП в залежності від часу експозиції УФ (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Елементний склад поверхні ГНП в залежності від тривалості опромінення ультрафіолетом [38].

Елементи	0 хв	20 хв	30 хв	50 хв	70 хв
C	98.2	95.1	96.8	95.5	96.9
O	1.7	4.8	3.2	4.5	3.1
Si	0.15	0.15	0	0	0
Відношення O/C	1.7%	5.0%	3.3%	4.7%	3.2%

Як правило, під дією УФ-випромінювання молекули реагують з атомарним киснем, що виникає внаслідок безперервної дисоціації молекул кисню, що містяться в повітряній атмосфері, і генерації молекул озону [39-41]. Процес відбувається у відповідності з наступними механізмами:

- Заміна молекулярного кисню на збуджений молекулярний кисень, O_2^* , що відбувається під дією УФ-випромінювання з довжиною хвилі 184,9 нм.
- Дисоціація збудженого молекулярного кисню на два атоми основного стану кисню, O^G .
- Генерація озону з атомів основного стану кисню та молекулярного кисню.

– Фотоліз озону за рахунок УФ-випромінювання з довжиною хвилі 253,7 нм в атомарний і молекулярний кисень. Атомарний кисень є надзвичайно хімічно реактивним та має короткий час існування, а також тенденцію до взаємодії з іншими газоподібними частинками (молекулярний кисень, озон), що утворюються в камері. За рахунок присутності парів води також ви-робляються гідроксильні радикали. Полімерні субстрати окислюються атомар-ним киснем, молекулярним киснем та озоном за рахунок абсорбції атомів водню з полімерних ланцюгів, утворюючи радикальні вуглецеві центри. Таким чином, на поверхні полімеру після обробки озоном виникають гідроксильні і карбоксильні групи.

1.1.2. Моделі електропровідності композитів

Для опису та передбачення електричних властивостей композитів запропоновано ряд моделей електропровідності. Згідно Люксу [42], їх поділяють на 4 основних класи: 1) статистичні моделі електропровідності; 2) термодинамічні моделі електропровідності; 3) геометричні моделі електропровідності; 4) структурно-орієнтовані моделі електропровідності.

Статистичні моделі електропровідності оперують ймовірностями електричного контакту частинок наповнювача в композиті.

Загальноприйнятою для пояснення $\sigma(\varphi)$ композитів є теорія перколяції для неперервного середовища, в межах якої вважається, що електропровідність КМ стрибкоподібно зростає при формуванні перколяційного кластера з електропровідного наповнювача в діелектричній матриці в області концентрацій $\varphi_c \div \varphi_c^*$ від величини σ_p до величини σ_m (рис. 1.3). При цьому утворюється нескінченний провідний кластер з агрегатів частинок наповнювача (область 2), розміри яких поступово зростали при збільшенні його вмісту (область 1). Таким чином утворюються канали для електронного транспорту. При перевищенні перколяційного порогу електропровідність КМ слабо зростає до певної величини (область 3). Перколяційний перехід відносять до фазових переходів другого роду.

В теорії перколяції концентраційна залежість електропровідності $\sigma(\varphi)$

біля точки перколяції описується наступними скейлінговими залежностями:

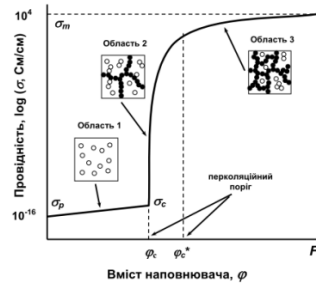


Рис. 1.3. Залежність електропровідності композиту від вмісту провідного наповнювача [18].

$$\begin{aligned} \sigma(\varphi) &= a(\varphi - \varphi_{cr})^t, \varphi > \varphi_{cr} \\ \sigma(\varphi) &= b(\varphi_{cr} - \varphi)^{-s}, \varphi < \varphi_{cr} \end{aligned}, \quad (1.4)$$

де a та b – деякі коефіцієнти, t та s – критичні індекси електропровідності, що залежать від розмірності системи. Згідно теорії перколяції, розробленої для тривимірних систем, наповнених частинками сферичної форми, критичні індекси електропровідності складають $t \approx 2,0$ та $s \approx 0,75$, що не відповідає значенням, знайденим в багатьох експериментальних роботах [43-45]. Невідповідності теоретичних та експериментальних значень пов'язують з тим, що теорія перколяції в класичному вигляді не враховує анізотропію, що може бути притаманна перколяційним системам [46], а також особливості структури наповнювача і матриці, характер взаємодії між ними.

Термодинамічні моделі електропровідності були вперше запропоновані науковими групами на чолі з Сумітою [47-50] та Весслінгом [51-53]. Визначальним фактором електропровідності КМ в термодинамічних моделях є міжфазна взаємодія наповнювача через полімерний прошарок, а перколяція розглядається як процес розділення складових композиту на фази.

За моделлю Суміти, математичний вираз для знаходження об'ємної перколяційної концентрації V_c виглядає наступним чином:

$$\frac{1 - V_c}{V_c} = \frac{3}{g^* R} \{ (\gamma_c + \gamma_p - 2(\gamma_p \gamma_c)^{1/2}) (1 - e^{-ct/\eta}) + K_0 e^{-ct/\eta} \}. \quad (1.5)$$

Тут γ_c – поверхневий натяг вуглецевих частинок, γ_p – поверхневий натяг

полімера, g^* – універсальна міжфазна вільна енергія, що відповідає початку створення провідної сітки, K_0 – міжфазна вільна енергія, що відповідає моменту початку змішування компонент КМ (знаходять експериментально), c – константа швидкості приросту універсальної міжфазної вільної енергії, t – час, що пройшов від початку змішування компонент, η – в'язкість полімерної матриці, R – діаметр вуглецевих частинок.

За моделлю Весслінга, кожна вуглецева частинка покрита тонким адсорбованим полімерним шаром, який є твердим, на відміну від всієї полімерної матриці, та має інші термодинамічні властивості. Незважаючи на полімерну оболонку, вуглецеві частинки об'єднуються в агломерати. По мірі додавання наповнювача в полімер адсорбований шар в агломератах стискається. Схематично цей процес зображено на рис. 1.4. При встановленні відстані між провідними частинками менше 10 нм [42] їх оболонки руйнуються, а частинки починають контактувати електрично.

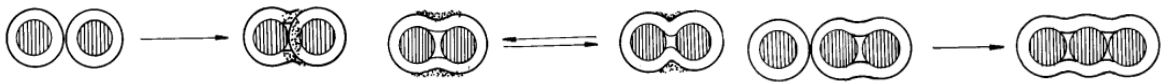


Рис. 1.4. Формування провідної сітки в композиті згідно уявлень Весслінга [42].

Мамуня та ін. [8, 23] представили наступну модель, що враховує термодинамічну взаємодію наповнювача та матриці та визначає електропровідність композиту σ через значення електропровідності в точці критичної концентрації σ_c , електропровідності σ_F при максимальному значенні пакінг-фактора F , об'ємний вміст наповнювача φ та значення перколяційного порогу φ_c :

$$\log \sigma = \log \sigma_c + (\log \sigma_F - \log \sigma_c) \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^k, \quad (1.6)$$

де $k = \frac{K \varphi_c}{(\varphi - \varphi_c)^{0.75}}$, $K = A - B \gamma_{pf}$, $F = 0.65 \varphi_c^{1/3}$. Параметри A та B – це деякі константи, γ_{pf} визначається співвідношенням поверхневих натягів

компонент композиту та представляється виразом $\gamma_c + \gamma_p - 2(\gamma_p \gamma_c)^{1/2}$, що фігурував в моделі Суміти.

Геометричні моделі електропровідності розроблені для твердих композитних сумішей, де як наповнювач так і полімер у вихідному стані являють собою порошки або гранули. В цих моделях припускається, що зі збільшенням вмісту наповнювача частинки полімеру деформуються і набувають кубічної форми, а наповнювач займає проміжки між ними.

Найвідомішою серед геометричних є модель Малліаріса та Тьорнера, представлена двома рівняннями, що визначають початкове V_A та кінцеве V_B значення концентрації різкого підвищення електропровідності:

$$V_A = 0.5 p_c V_B, \quad V_B = 100 \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\Theta D}{4 d} \right)} \right]. \quad (1.7)$$

У цих виразах Θ – величина, що залежить від розташування наповнювача на поверхні діелектрика, D – діаметр частинок діелектрика, d – діаметр частинок провідника.

Структурно-орієнтовані моделі електропровідності враховують характер розташування наповнювача в полімерній матриці. Так, в моделі Нільсена [54] σ метал-полімерного КМ представляють наступним чином:

$$\sigma = \sigma_p \frac{1 + AB\varphi}{1 - B\psi(\varphi)\varphi}, \quad (1.8)$$

де $A = f(l/d)$, $B = \frac{\sigma_f/\sigma_p - 1}{\sigma_f/\sigma_p + A}$, $\psi \approx 1 + \left(\frac{1-F}{F^2} \right) \varphi$. Варто відмітити, що ця

модель також застосовується для опису теплопровідності, діелектричної проникності та пружних властивостей композитних систем.

Модель Вебера і Камала [55] розроблена для систем, де наповнювач формує видовжені агломерати, а саме, для покритих нікелем графітових волокон в поліпропіленовій матриці, що контактують між собою своїми кінцями. Ця модель описує електроопір композиту ρ .

$$\rho = \frac{\pi d^2 \rho_f X}{4 \varphi_s d_c l \cos^2 \Theta_a} \quad (1.9)$$

як функцію кута орієнтації волокон в просторі Θ_a , аспектного співвідношення волокон l/d , відношення діаметру волокна до діаметру їх контакту d/d_c , φ_s – відсоток наповнювача, задіяного в видовжених агломератах, ρ_f – електроопір наповнювача.

1.2. Методи формування композитів із заданим розподілом наповнювачів

При взаємодії частинок вуглецевого наповнювача, особливо це стосується вуглецевих нанотрубок, в полімерному середовищі низької в'язкості, важливу роль відіграють сили міжчастинкової взаємодії та дифузійні процеси, що сприяють злипанню частинок у провідні агрегати. При цьому в КМ на макроскопічному рівні втрачається притаманна багатьом вуглецевим наночастинкам анізотропія фізичних властивостей. Формування впорядкованого розподілу вуглецевого наповнювача всередині полімерної матриці дозволяє підвищити електропровідність [56], теплопровідність [57] та механічні властивості [58] композиту в заданому напрямі без підвищення концентрації наповнювача.

Розроблені методи, що дозволяють вирощувати високо впорядковані масиви ВНТ на підкладці-каталізаторі [59, 60]. На рис. 1.5 наведено СЕМ-зображення масивів ВНТ [60], отриманих шляхом введення тонкого буферного шару Al_2O_3 між підкладкою та каталізатором Fe (товщиною 1 нм) у випадку нерівномірної (а) та рівномірної (б) плівки Fe за однакових інших умов.

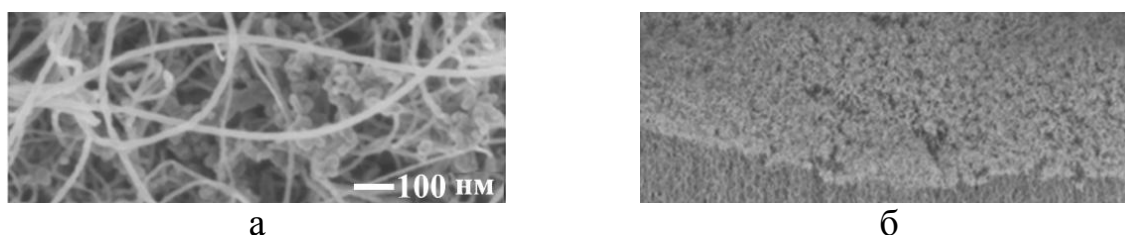


Рис. 1.5. Вплив рівномірності підкладки-каталізатора на ріст впорядкованих масивів ВНТ. СЕМ зображення масивів ВНТ, вирощених на: а) нерівномірній підкладці; б) рівномірній підкладці [60].

Інший метод отримання високовпорядкованих масивів вуглецевих нанотрубок та волокон – спінінгування їх на підкладинку (рис. 1.6) [61-63].

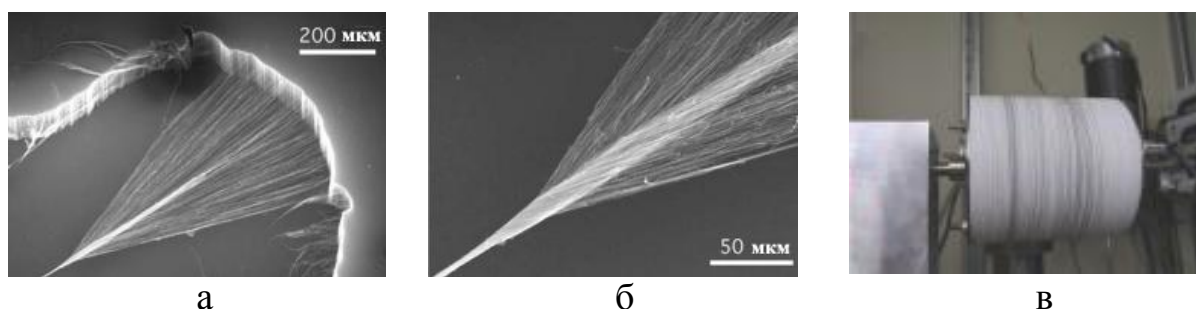


Рис. 1.6. Впорядковані масиви ВНТ (а, б) [62] та коагуляція ВНТ у волокна на катушці (в) [63], отримані методом спінінгування на підкладинку.

Але такі методи є високотехнологічними, дорогими, та складними для виготовлення великих об'ємів продукції. Тому далі розглянемо методи виготовлення КМ з впорядкованим зовнішніми силовими полями вуглецевим наповнювачем.

1.2.1. Механізм орієнтації вуглецевих частинок під впливом електричного поля

Даний механізм методу створення композиту із заданим просторовим розподілом наповнювача під впливом електричного поля полягає в тому, що під дією змінного електричного поля кожна вуглецева наночастинка зазнає поляризації. Взагалі кажучи, поляризуючий момент та вектор напруженості електричного поля неколінеарні, внаслідок анізотропії самої наночастинки. Тому, при дії електричного поля на частинку виникає обертальний момент, що призводить до повороту вуглецевої наночастинки по напрямку поля (рис. 1.7). При цьому обертальний рух частинки описується наступним рівнянням [64]:

$$I \frac{d^2\Theta}{dt^2} + T_{\eta} + T_{align} = 0, \quad (1.10)$$

де I – момент інерції вуглецевої наночастинки; Θ – кут між частинкою та напрямком електричного поля; T_{η} – демпфуючий момент; $T_{align} \approx \left[\overset{\text{r}}{\mu} \times \overset{\text{r}}{E} \right]$ – індукований полем крутильний момент; $\overset{\text{r}}{\mu}$ – поляризаційний момент,

$\overset{1}{\mu} = f(\varepsilon, \sigma_p, \sigma_m, \nu)$ – залежить від співвідношення властивостей наночастинки та матриці; $\nu = f(m, l, d)$ – об'єм однієї вуглецевої наночастинки.

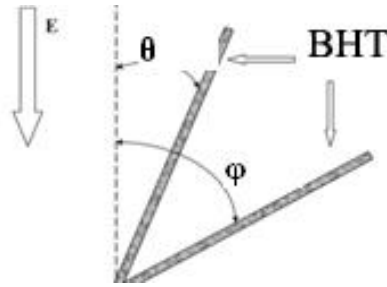


Рис. 1.7. Схема орієнтації нанотрубки під дією зовнішнього електричного поля. φ – початковий кут нахилу нанотрубки, θ – результуючий кут нахилу.

В загальному, поляризаційний момент $\overset{1}{\mu}$ є пропорційним зовнішньому полю $\overset{1}{E}$ та об'єму частинки ν і визначається формулою [65, 66]:

$$\overset{1}{\mu} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \beta \nu \overset{1}{E} \quad (1.11)$$

де ε_0 – діелектрична стала, ε_m – діелектрична проникність полімерної матриці, β – безрозмірний параметр, що, зокрема, залежить від форми включення. В [65] наведено вирази для β у випадку ідеального провідного диску та циліндра:

$$\beta_{\perp}^{disk} = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_p} \quad \beta_{\parallel}^{disk} = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_m} \quad (1.12)$$

$$\beta_{\perp}^{cylinder} = \frac{2(\sigma_p - \sigma_m)}{\sigma_p + \sigma_m} \quad \beta_{\parallel}^{cylinder} = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_m};$$

звідки слідує, що $\overset{1}{\mu}_{\parallel} \neq \overset{1}{\mu}_{\perp}$ (\parallel означає співнаправлення поля із довгою віссю частинки, \perp – перпендикулярність). Отже, для графітових нанопластинок та вуглецевих нанотрубок, внаслідок їх форми та властивостей, $\overset{1}{\mu}_{\parallel} > \overset{1}{\mu}_{\perp}$.

Умовою стабільної орієнтації частинки в електричному полі з напруженістю E є перевищення сили дії поля над дією броунівського руху, що призводить до випадкових кутових зміщень осі частинки в композиті. Для цього має виконуватись наступна умова:

$$E > \frac{1}{\Theta} \sqrt{\frac{4kT}{\varepsilon_0 \alpha_{\parallel}}} \ln |tg \Theta|, \quad (1.13)$$

тут θ – кут між векторами електричного поля та індукованого дипольного моменту P в наночастинці, $P = \alpha_{II} E \cos\varphi$. T – температура композиту в кельвінах, ε_0 – електрична стала, α_{II} – поздовжня поляризованість частинки.

Згідно чисельних розрахунків [67], для поздовжньої та поперечної поляризованостей БВНТ справедливі наступні співвідношення:

$$\begin{aligned}\alpha_{II} &= (0.23 + 0.135D)(L^2 + 52.5), \\ \alpha_{\perp} &= (0.12D^2 + 1.76)(L + 4.65)\end{aligned}\tag{1.14}$$

де D і L – діаметр і довжина нанотрубки, відповідно. Як видно, поздовжня поляризованість приблизно в L/D раз перевищує поперечну, тому для нанотрубок з високим аспектним співвідношенням ($L/D \gg 1$), поперечна поляризованість мала в порівнянні з поздовжньою, нею можна знехтувати.

На прикладі БВНТ, занурених в полімери типу епоксидної смоли, проведені чисельні оцінки, що показують можливості методу створення заданого розподілу вуглецевого наповнювача в композиті під дією електричного поля. Величини коефіцієнтів поляризованості нанотрубок довжиною 1–10 мкм і зовнішнім діаметром $d \sim 10$ нм оцінені на основі відомих тензорів статичної електричної поляризованості одностінних вуглецевих нанотрубок [68] з врахуванням ефекту екранування трубками зовнішніх полів [69]. Так, при полях з напруженістю $E \sim 10^4$ В/см на орієнтацію ансамблю нанотрубок, що мають поляризованість $\alpha_{II} \approx 10^4$ нм³, потрібен час $t \sim 10$ с.

Але на практиці досягти такого розподілення БВНТ в композиті, коли кожна трубка окремо виділена, дуже складно. Відомо, що БВНТ схильні сплутуватися в клубки внаслідок взаємодії поверхонь окремих трубок. Тому реально час орієнтування електричним полем об'ємних композитів з БВНТ є значно вищим, ніж було оцінено теоретично. Крім того, збільшення ступеня розподілення БВНТ в полімерній матриці приводить до збільшення площі контакту трубки та полімера і, таким чином, загушення композитного розчину. Це також стає на заваді такому швидкому орієнтуванню БВНТ під дією електричного поля, як розраховано.

Структурна модель, що показує еволюцію композитної системи БВНТ/полімер в процесі формування просторового розподілу вуглецевого наповнювача під впливом електричного поля, показана на рис. 1.8.

Основними механізмами, що визначають формування провідної сітки з БВНТ під дією електричного поля, є наступні [70]:

- Поворот ВНТ і їх орієнтування по напрямку дії електричного поля:

$$T_{\eta} = 8\pi\eta\Omega \frac{d\Theta}{dt}, \quad (1.15)$$

$$T_{align} = \frac{1}{4}\Omega\varepsilon_m \operatorname{Re}[\beta^*]E^2 \sin 2\Theta,$$

де Θ – кут між поздовжньою віссю ВНТ і напрямком електричного поля, η – в'язкість полімерної матриці, Ω – об'єм частинки наповнювача, ε_m – діелектрична проникність полімерної матриці, E – амплітуда електричного поля.

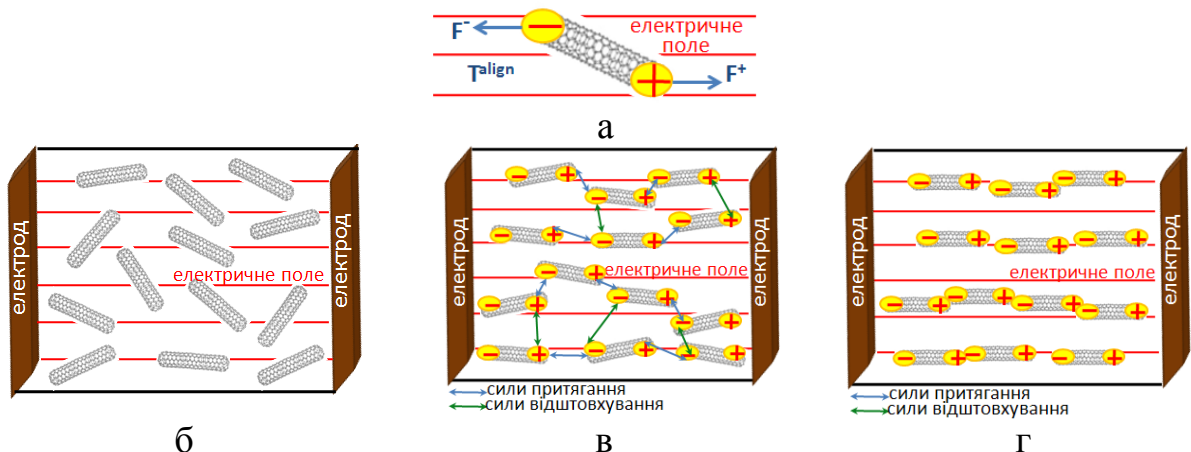


Рис. 1.8. Ілюстрація еволюції розподілу вуглецевих нанотрубок в композитній системі під впливом змінного електричного поля: а) – дія сил на окрему нанотрубку; б) – початковий етап дії електричного поля; в) проміжний етап дії електричного поля; г) – впорядкований стан [70].

- Кулонівські взаємодії між ВНТ:

$$F_{CNT-CNT} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_m} \frac{(q_{eff}^*)}{x^2} = \frac{\varepsilon_m V^2 E^2}{16\pi\alpha^2 x^2} |\beta^*|^2, \quad (1.16)$$

де $\beta^* = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^* + (\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*)L}$, q_{eff}^* – ефективний наведений заряд, x – відстань між

двома протилежно-зарядженими кінцями сусідніх ВНТ, V – об'єм частинки

наповнювача, α – коефіцієнт поляризації (поляризаційний фактор) частинки наповнювача, $\varepsilon_{m,p}^*$ – комплексна діелектрична проникність матриці і частинки відповідно, L – деполіризаційний фактор головної осі ВНТ.

- Міграції ВНТ до електродів:

$$\overset{\cdot}{F}_{DEP} = \varepsilon_m V \operatorname{Re}[\beta^*] \nabla(|E|^2) \quad (1.17)$$

При дії зовнішнього електричного поля ВНТ поляризуються, відбувається розподіл електричного заряду поблизу їх кінців, що надає вуглецевим нанотрубкам обертального моменту, який прагне розвернути їх в напрямку прикладеного електричного поля. Як тільки на кінцях вуглецевих нанотрубок індуються дипольні заряди, цей обертальний момент починає обертати їх вздовж напрямку електричного поля (рис. 1.8. а).

Згодом накопичені на кожній ВНТ електричні заряди будуть взаємодіяти один з одним, призводячи до взаємного притягання сусідніх ВНТ, сприяючи контактуванню їх кінців і формуючи таким чином орієнтовані структури з вуглецевих нанотрубок в нанокompозитах [71] (рис. 1.8.б, в, г).

Після того, як ВНТ досягають електрода, в околі їх кінців значно змінюється розподіл електричного поля, призводячи до виникнення діелектрофоретичної сили, направленої на притягання сусідніх ВНТ [72-75]. В результаті цих процесів вуглецеві нанотрубки зближаються і поступово формують більш товсті макроскопічні джгути, призводячи до певного «загрублення» утвореної сітки з ВНТ. Цілком можливо, що зібрані в джгути вуглецеві нанотрубки насправді не контактують одна з одною безпосередньо, а зберігають певну дистанцію, при якій електричні та інші сили, наприклад, сили Ван-дер-Ваальса і в'язкого опору, знаходяться в рівновазі.

В роботі [76] зазначено, що після впливу як постійного, так і змінного електричного поля на КМ з вуглецевими нанотрубками зразок стає більш оптично прозорим. Автори пов'язують такий ефект з утворенням регулярних волокнистих структур з БВНТ в полімері при дії електричних полів.

Автори [77-79] навели експериментальні дані, що підтверджують

можливість отримувати в зовнішньому електричному полі композити з орієнтованими графітовими нанопластинками. На рис. 1.9 схематично показано процес впорядкування пластинок під впливом електричного поля.

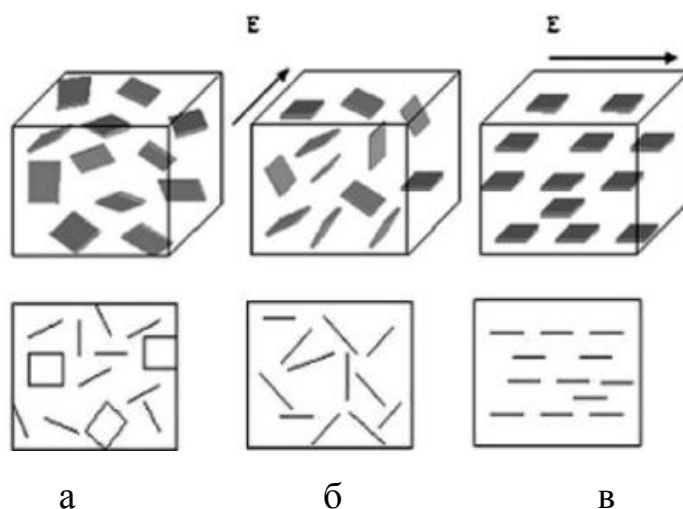


Рис. 1.9. Схема орієнтації графітових пластинок під дією електричного поля: а) – початковий етап дії електричного поля; б) – проміжний етап дії електричного поля; в) – впорядкований стан [78].

Не дивлячись на достатню кількість робіт, присвячених дослідженню анізотропних властивостей полімер-вуглецевих композитів, отриманих шляхом впливу електричного поля на композитний розчин, сам процес формування впорядкованого структурного розподілу наповнювача в композиті, а також визначальні чинники цього процесу досі викликають інтерес. Зокрема, нез'ясованим є вплив в'язкості оброблюваного середовища на формування заданого розподілу наповнювача.

1.2.2. Особливості формування заданого розподілу в композитах з магнітною компонентою наповнювача

Хоча магнітна сприйнятливність полімерних молекул мала, розрахунки [80] показують, що, наприклад, при кристалізації розплаву поліетилену в постійному магнітному полі при $H=10^5$ А/м утворяться високоорієнтовані (практично стовідсотково) вздовж напрямку силових ліній магнітного поля H монокристали полімеру. Але магнітні поля з такими високими значеннями напруженості є складними для реалізації, тому, в першому наближенні, більшість полімерних матриць можна вважати діамагнітними. Внаслідок

невисокої магнітної сприйнятливості високоочищених вуглецевих наночастинок (наприклад, у ВНТ ця величина складає $\sim 10^{-6}$ е.м.о./г [81]) утворення їх впорядкованого розподілу впливом магнітного поля ускладнено. Схематично процес орієнтації нанотрубок під дією магнітного поля проілюстровано на рис. 1.10.



Рис. 1.10. Схематична ілюстрація впливу магнітного поля на ВНТ [82].

Тому застосовують попередню хімічну обробку наповнювача, що заключається в нанесенні сполук металів на поверхню вуглецевих наночастинок або ж у введенні металів в порожнину вуглецевих нанотрубок. На рис. 1.11 наведено типові СЕМ-зображення металізованих ВНТ [83-85].

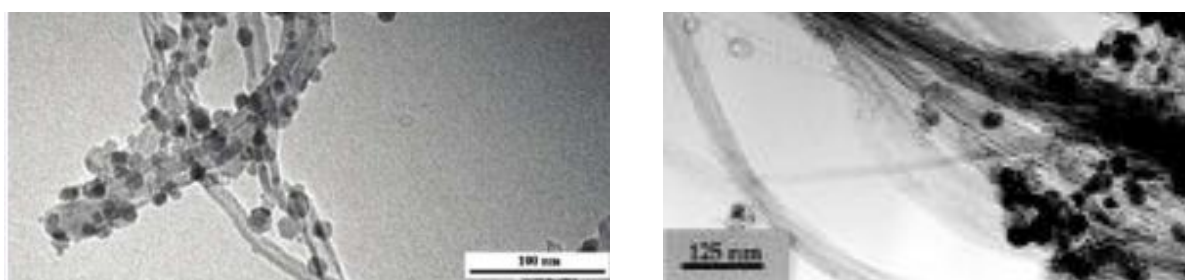


Рис. 1.11. СЕМ-зображення БВНТ/ γ - Fe_2O_3 [83] (а); ОВНТ/ Fe_3O_4 [85] (б).

Вплив магнітного поля в процесі затвердіння композитів з металізованими вуглецевими наночастинками дозволяє отримати композити з направленим розподілом наповнювача (рис. 1.12) [85].

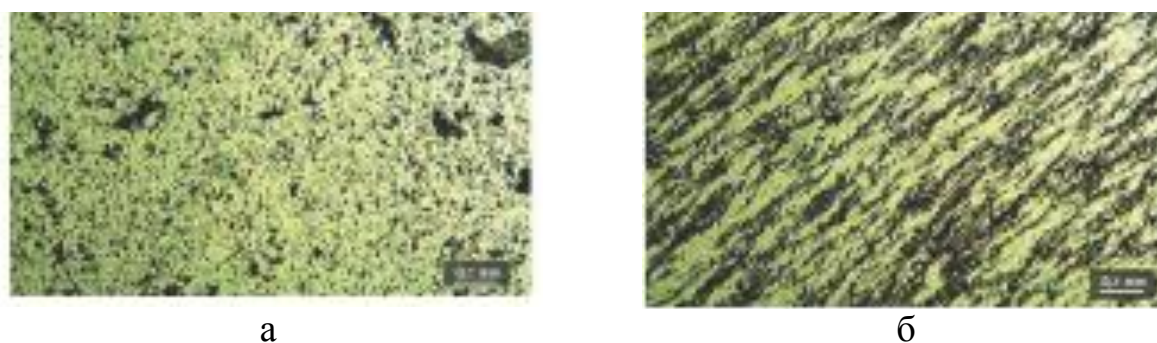


Рис. 1.12. Оптичні зображення композиту з ОВНТ (а) та ОВНТ/ Fe_3O_4 (б) на основі водного розчину полівінілалкоголю при дії магнітного поля [85].

Формування заданого розподілу наповнювача в композитах за допомогою магнітного поля ускладнено тим, що для цього потрібно забезпечити високі значення напруженості магнітного поля, сконцентровані в маленькому об'ємі зразка. Альтернативним методом є виготовлення композитів з бінарним наповнювачем, один з яких має магнітні властивості.

1.2.3. Інші методи отримання композитів із заданим розподілом наповнювачів

Серед інших методів впорядкування вуглецевого наповнювача в матриці відоме структурування шляхом механічного впливу [86]. До цих методів відносять формування композитів методом екструзії, метод компресійного формування під тиском. Але механічна орієнтація наповнювача часто призводить до його подрібнення [86], що є небажаним, так як викликає зсування значення перколяційного порогу вбік вищих концентрацій наповнювача внаслідок зниження аспектного співвідношення.

Наведений вище аналіз показує, що методика впорядкування вуглецевого наповнювача в рідких полімерних середовищах шляхом впливу електричним полем є найбільш багатообіцяючою для створення композитних структур із заданим розподілом вуглецевого наповнювача.

1.3. Полімер-вуглецеві композити як матеріал для електромагнітного екранування

1.3.1. Діелектричні властивості полімер-вуглецевих композитів

Полімерні композити з високими значеннями діелектричної проникності поділяють на два підвиди: 1) з діелектричними наповнювачами; 2) з провідними наповнювачами.

Залежно від виду наповнювача, застосовують різні підходи для опису діелектричної проникності композиту. Загальний вигляд концентраційної залежності діелектричної проникності композиту наведено на рис. 1.13.

Як бачимо з рис. 1.13, концентраційна залежність діелектричної проникності КМ характеризується наявністю критичної точки, в околі якої діелектрична провідність КМ різко змінюється.

Тому, як і при моделюванні провідності, при описі діелектричних властивостей композитів з провідними наповнювачами застосовують перколяційні моделі. Нижче точки перколяції пропонують описувати концентраційну залежність діелектричної проникності композиту наступною формулою [88], що справедлива для бінарних систем з випадковим розподілом наповнювача:

$$\varepsilon \propto \varepsilon_m |\varphi - \varphi_c|^{-q}, \quad \varphi < \varphi_c, \quad (1.18)$$

де ε_m – діелектрична проникність матриці, q – критична експонента, φ_c – значення перколяційного порогу. Критична експонента q залежить від взаємодії між матрицею та наповнювачем композиту, її значення коливається в межах $0.8 \div 1$ [89].

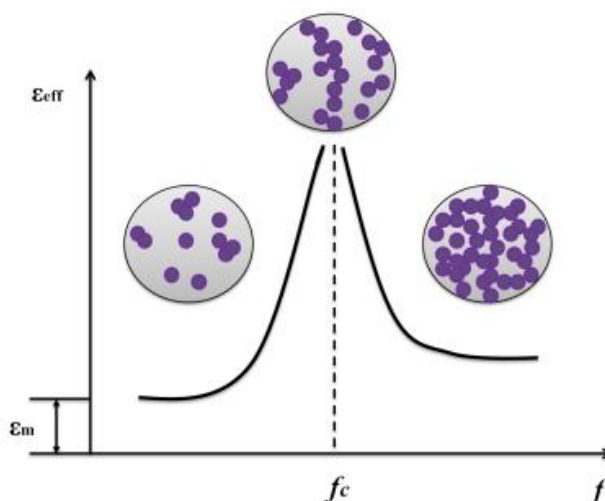


Рис. 1.13. Схематична залежність діелектричної проникності композиту від вмісту провідного наповнювача в околі точки перколяції [87].

Біля точки перколяції залежність діелектричної проникності пропонують пояснювати моделлю мережі мікроконденсаторів [90, 91], що утворюється в композиті з частинок провідного наповнювача, розділених ізолятором (шаром полімеру). При наближенні до перколяційного порогу значно збільшується інтенсивність локального електричного поля, і кожен мікро-конденсатор вносить аномально велику ємність в систему. Це сприяє міграції і накопиченню носіїв заряду на міжфазних границях матриці і наповнювача. Заряди накопичуються на міжфазних границях за рахунок

розподілу часу їх релаксації. Це накопичення може призводити до кулонівської блокади зарядів діелектричною матрицею, що буде продовжуватись, поки заряди не зблизяться на потрібну для тунелювання або омічного контакту відстань [92]. При цьому на границі розділу наповнювача і матриці виникає міжфазна поляризація, відома також як ефект Максвелла-Вагнера. За рахунок цього явища відбувається приріст діелектричної проникності композиту, особливо на низьких частотах.

Стан міжфазних границь є визначальним фактором для формування діелектричної проникності композиту. Тому для виготовлення композитів з високими значеннями діелектричної проникності обирають ультрадисперсні наповнювачі, що мають велику питому поверхню.

Залежність між об'ємним вмістом інтерфейсних областей f та діаметром частинок наповнювача d і товщиною інтерфейсного прошарку t виражається наступною формулою [89, 93]:

$$f = 3 \frac{2t}{d} \left[1 - \frac{2t}{d} + \frac{1}{3} \left(\frac{2t}{d} \right)^2 \right]. \quad (1.19)$$

Тобто, вміст інтерфейсних областей зростає при збільшенні відношення товщини інтерфейсної області до діаметру частинки наповнювача.

При зменшенні діаметру провідних частинок наповнювача вони виступають центрами електричних дефектів в полімерній матриці, що спотворюють розподіл електричних полів в околі частинок наповнювача. За рахунок цього міжфазний прошарок має певний розподіл по значеннях діелектричної проникності. Для схематичного зображення міжфазної області застосовують модель дифузного шару Гуї-Чепмена [93], де припускається, що наночастинки діють як самоузгоджене поле, впливаючи одна на одну, або ж багаточисловою ядерною моделлю Танаки [94, 95].

За моделлю Танаки, ядро (наночастинка) покрито зв'язуючим, зв'язаним і слабо зв'язаним шарами зі специфічним розподілом заряду [96]. Зв'язуючий шар – це перехідна область товщиною близько 1 нм, збагачена на неорганічні та органічні зв'язки, що виникають з іонних, ковалентних, водневих зв'язків

та сил Ван-дер-Ваальса. Зв'язаний шар являє собою взаємопереплетені та сильно пов'язані полімерні ланцюги із зміненою конформацією. Його товщина зазвичай знаходиться в діапазоні 2÷9 нм. Морфологія і товщина цього шару сильно залежать від взаємодії на межі розділу фаз. Припускають, що сильні зв'язки (іонні, ковалентні) сприяють товстому зв'язаному шару, що містить високо упорядковані структури. Слабо зв'язаний шар являє собою область, що найменше з усіх відрізняється за властивостями від полімеру. Цей шар значно товщий за внутрішні шари, його товщина сягає кількох десятків нанометрів. При взаємодії частинок в композиті їх міжфазні області накладаються, таким чином, спотворений шар стає ще товщим. Припускають також, що це міжфазне перекривання викликає деякі колективні ефекти між сусідніми частинками (ефект дальнього поля). Таким чином, вплив інтерфейсів на макроскопічні властивості нанокompозитів ще більше підвищується.

1.3.2. Зміна екрануючих властивостей мультифазних композитів за рахунок додаткового діелектричного наповнювача

Швидкий розвиток електроніки та спричинене цим радіаційне забруднення навколишнього середовища потребують розробки ефективних широкосмугових екранів електромагнітного захисту, що діють в мега- та гігагерцових діапазонах частот. Для блокування магнітних полів в полімери вводять частинки магнітних речовин, такі як шпінелеві ферити та іонно-нікелеві сплави. Провідні наночастинки, такі як вуглецеві матеріали, також є перспективними наповнювачами, але механізм їх дії полягає в ефективному відбиванні електромагнітного випромінювання.

Загальна ефективність екранування ЕМВ визначається втратами на поглинання та відбивання, а також на багатократні відбивання в екранах [97].

Коефіцієнти поглинання ЕМВ (A) і відбивання ЕМВ (R) пов'язані між собою та коефіцієнтом пропускання ЕМВ (Tr), який характеризує повне ослаблення ЕМВ при проходженні через екран певної товщини за рахунок

процесів відбиття ЕМВ на границях екрану і поглинання ЕМВ всередині екрану, рівнянням балансу потужностей:

$$1 = R + A + Tr, \quad (1.20)$$

де $R = |E_R/E_I|^2$, $Tr = |E_{Tr}/E_I|^2$, E_R , E_{Tr} , E_I – величини електричних полів відбитої, пропущеної та падаючої хвиль, відповідно.

Безумовно, ефективність екранування можна підвищити потовщенням покриття. Але сучасні застосування вимагають тонких, легких, гнучких, дешевих та легких у виробництві матеріалів. Багато діелектричних матеріалів задовольняють цим умовам, забезпечуючи ефективне екранування ЕМВ лише за рахунок діелектричних втрат [98, 99]. В той же час, багато металів задовольняють цим вимогам за рахунок лише механізму магнітних втрат [100, 101]. Але металеві покриття важкі та схильні до корозії. Для підвищення ефективності екранування ЕМВ матеріал екрану повинен бути провідним і магнітним одночасно. Тому значної популярності набувають композити з бінарними наповнювачами [102].

Аналіз властивостей феритів в НВЧ-діапазоні показує, що робочий діапазон (діапазон ефективного поглинання) для гексагональних феритів з структурою типу магнітоплюмбіту лежить в сантиметровій області [103]. Застосування гексагональних феритів з високою ступінню магнітокристалічної анізотропії в якості наповнювачів композиційних матеріалів дозволяє здійснювати частотно-селективне поглинання ЕМВ шляхом управління як частотою резонансу доменних границь, так і частотою природнього феромагнітного резонансу феритів. Відомо, що пік поглинання гексагонального фериту барію $BaFe_{12}O_{19}$ знаходиться в області $47 \div 50$ ГГц [104], тоді як заміщення іонів заліза іонами скандію (до $x=1.3$) знижує максимум поглинання до 8 ГГц [105]. Вважається, що втрати на високих частотах обумовлені явищем природнього феромагнітного резонансу.

Контролюючи рівень іонів-замісників, можна керовано зміщати пік максимуму поглинання гексагонального фериту. А отримання неперервного ряду твердих розчинів з однаковим іоном-замісником дозволить розширити

смугу поглинання в НВЧ-діапазоні. Таким же чином можна регулювати діапазон поглинання ЕМВ, комбінуючи різні типи наповнювачів.

1.4. Висновок до розділу

Таким чином, визначальними факторами, що впливають на властивості полімер-вуглецевих композитних матеріалів, є: **морфологія наповнювача, його диспергованість та розподіл (орієнтований, неорієнтований) в полімерній матриці, а також стан міжфазних границь наповнювача та матриці.**

З проведеного в даному розділі огляду та аналізу літературних даних можна зробити наступні висновки:

- Структура та властивості полімерних нанокомпозитів з вуглецевими наповнювачами можуть бути модифіковані за рахунок застосування магнітного або електричного полів в процесі їх формування або ж застосовуючи функціалізацію наповнювача.
- Високі аспектні співвідношення та анізотропні властивості багатьох типів вуглецевих наповнювачів втрачаються при виготовленні композитів за стандартними методиками. В літературі представлено кілька методів виготовлення композитів з орієтованим характером розподілу наповнювача, але методи впливу магнітними та механічними полями мають значні недоліки, в той час як метод впливу електричним полем для отримання композитів з орієтованим характером розподілу наповнювача є найбільш перспективним та потребує подальшої розробки.
- Дія полів дозволяє, не змінюючи хімічного складу композиту, впливати на його фізичні властивості та формувати нанокомпозити із заданими властивостями, в той час як функціалізація наповнювача сприяє зміні міжфазної взаємодії компонент композиту.

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИКИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

2.1. Вихідні речовини

В роботі були виготовлені та досліджені композитні системи на основі епоксидної смоли (ЕС) марки Ларіт285 (Lange Ritter GmbH, Німеччина). У вихідному стані даний полімер є двокомпонентним, складається з рідкої епоксидної смоли та відповідного отверджувача Н285. За даними виробника, така ЕС рекомендована для використання у промисловості в інтервалі робочих температур $-60^{\circ}\text{C} \div +50-60^{\circ}\text{C}$ без термічної обробки та в інтервалі робочих температур $-60^{\circ}\text{C} \div +80-100^{\circ}\text{C}$ після термічної обробки продукту та дозволяє використовувати всі звичайні методи обробки при виготовленні продукту на її основі. Характеризується високою фізіологічною сумісністю, механічними та термічними властивостями, статичною та динамічною стійкістю до навантажень та широким діапазоном робочого часу (від 45 хв до 5 год), що забезпечується використанням сумісних розчинників, пластифікаторів та отверджувачів. Крім того, в ЕС марки Ларіт285 допускається введення таких наповнювачів, як скловолокно, аеросил, вуглець, арамідні волокна, металевий порошок і т.д. Низька в'язкість ЕС марки Ларіт285 дозволяє сподіватися на ефективне змочування армуючих домішок та позитивну взаємодію компонентів композитного матеріалу.

Основні фізичні характеристики епоксидної смоли марки Ларіт285, взяті з даних виробника, наведені в табл. 2.1:

Таблиця 2.1

Фізичні параметри ЕС Ларіт285 (за даними виробника).

1.	Густина (при 25°C)	$1,18 \div 1,23 \text{ г/см}^3$
2.	В'язкість (при 25°C)	$600 \div 900 \text{ мПа}\cdot\text{с}$
3.	Епоксидний еквівалент	$165 \div 170$
4.	Епоксидне число	$0,59 \div 0,65$

Оголошений виробником характерний час гелювання ЕС Ларіт285 з отверджувачем Н285 складає 2-3 години при температурі $20-25^{\circ}\text{C}$ та зменшується до 45-60 хв при температурі $40-45^{\circ}\text{C}$ (для плівки товщиною 1 мм), що робить можливим вводити в методику виготовлення КМ на її

основі різні зовнішні впливи, наприклад, вплив зовнішніх силових полів.

Як зазначає виробник, основні фізичні характеристики відповідного отверджувача епоксидної смоли Ларіт285 марки H285 наступні (табл. 2.2):

Таблиця 2.2

Фізичні параметри отверджувача епоксидної смоли Ларіт285 марки H285 (за даними виробника).

1.	Густина (при 25 ⁰ С)	0,94÷0,97 г/см ³
2.	В'язкість (при 25 ⁰ С)	50÷100 мПа×с
3.	Амінне число	480÷550 мг КОН/г

В ролі наповнювачів досліджуваних композитних систем було використано такі речовини:

-багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ) (Chear Tubes Ins, USA), які були отримані методом каталітичного хімічного осадження з газової фази та очищені від каталізаторів розчинами кислот (чистота ~ 90%). Характерні розміри використаних в роботі вуглецевих нанотрубок, за даними виробника: зовнішній діаметр $d=10\div30$ нм, довжина $l=10\div30$ мкм.

-графітові нанопластинки (ГНП), які були отримані шляхом ультразвукового (УЗ) диспергування терморозширеного графіту (ТРГ), що є продуктом глибокої хіміко-термічної обробки дисперсного графіту. В ролі рідинних середовищ для УЗ диспергування (УЗД) ТРГ при виготовленні ГНП було використано наступні речовини: вода (в цьому випадку час УЗД складав 20 годин), ізопропіловий спирт (в цьому випадку час УЗД складав 1,5 годин) та ацетон (в цьому випадку час УЗД складав 3 години). В товстостінну скляну пробірку було наважено 400 мг ТРГ та додано 20 мл відповідної рідини (у випадку ацетона 25 мл). Після механічного перемішування ТРГ в рідинному середовищі пробірку з сумішшю було поміщено в УЗ ванну Ваку 9050 з максимальною вихідною потужністю 50 Вт та частотою ультразвуку 40 кГц. Обробка ультразвуком проводилась до повного руйнування черв'ячної структури ТРГ на окремі ГНП, таким чином, час обробки ультразвуком був різний для різних рідинних середовищ. Після цього, дисперговані ГНП були просушені при кімнатній температурі до

повного випаровування диспергуючої рідини.

-гексаферит барію ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) було отримано золь-гель методом з $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (чистота 98%, Sigma-Aldrich) і $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, взятих в пропорції 12:1, відповідно. Методика виготовлення гексафериту барію була наступною: вихідні солі розчиняли у мінімальному об'ємі дистильованої води. До отриманого розчину було додано 3 еквівалента лимонної кислоти, для хелатування Fe^{3+} та іонів Ba^{2+} . Далі, цю суміш перемішували магнітною мішалкою протягом 30 хвилин, з наступним додаванням невеликої кількості етиленгліколю для кращого хелатування. Після цього обережно додавали розчин аміаку до досягнення рН 10. Потім випарували воду на піщаній бані до отримання в'язкого коричневого гелю. Цей гель кальцинували при 150°C протягом 48 годин. Отриманий коричневий порошок подрібноли з NaCl в пропорції 1 до 9 і відпалили при 950°C протягом 2 годин. Потім було проведено промивання дистильованою водою отриманого порошку для видалення залишків солі NaCl .

Крім зазначених вище полімерної основи та наповнювачів, при виготовленні зразків КМ були використані такі розчинники та пластифікатори: ацетон ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$); мета-ксилол ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$); бутанол (спирт бутиловий нормальний, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$).

При дослідженні орієнтування наповнювачів КМ під дією електричного поля в залежності від в'язкості полімеру було також використано високов'язку ЕС марки ЕД-20 (динамічна в'язкість (при 25°C) $12\div 25 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

2.2. Методики виготовлення зразків композитних матеріалів

2.2.1. Методика виготовлення композитних зразків із застосуванням УФ опромінення

Порошки ГНП, отримані за методикою, описаною в попередньому пункті, були розділені на дві частини: частину було піддано дії УФ, а іншу частину залишено у вихідному стані.

УФ обробка була проведена за допомогою дугової ртутної трубчатой лампи високого тиску (ДРТ-100), що є потужним джерелом УФ

випромінювання, встановленої у витяжній шафі. Фотографія експериментального стенду наведена на рис. 2.1. Лампи типу ДРТ являють собою трубку-колбу з кварцового скла, на кінцях якої впаяні електродні вузли. Колба лампи наповнена дозованою кількістю ртуті та аргону. Дуговий розряд відбувається в парах ртуті. Для полегшення запалювання лампи устатковані конденсаторною смугою. Лампа ДРТ-1000 випромінює потік ультрафіолету в діапазоні довжин хвиль $240\div 320$ нм з потужністю 50 Вт.

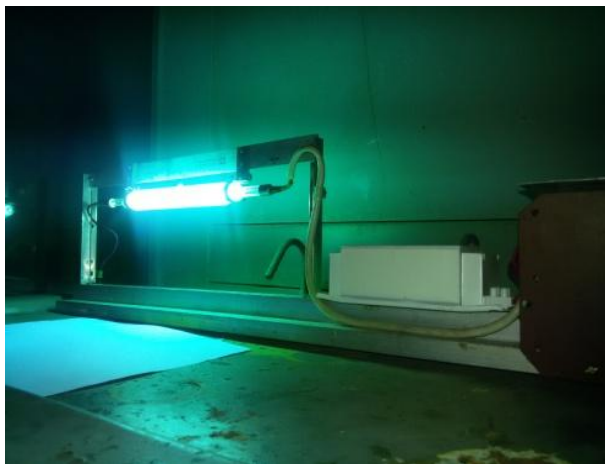


Рис. 2.1. Фотографія експериментального стенду із вмонтованою у витяжній шафі лампою ДРТ-100, використаною для опромінення вуглецевих порошків.

Відстань між трубкою УФ лампи та стійкою з опромінюваними порошками ГНП складала 11 см. Вихідні порошки ГНП піддавали УФ обробці протягом 5, 10, 20 і 30 хв.

Для виготовлення КМ ГНП/ЕС було виконано наступні кроки:

1) В скляну пробірку наважено від 1 г до 2 г ЕС Ларіт285 (в залежності від запланованого відсоткового вмісту ГНП в отримуваному матеріалі).

2) До наваженої епоксидної смоли додано ацетон (з розрахунку 0,3 мл ацетону на 2 г епоксидної смоли) і ретельно перемішано отриману суміш.

3) До отриманої в попередньому кроці суміші додано відповідно оброблений порошок ГНП.

4) В залежності від запланованого відсоткового вмісту ГНП в отримуваному КМ до суміші додано додаткову порцію ацетону. А саме:

– 0 ваг. % ÷ 1 ваг. % ГНП - додавання ацетону об'ємом 0 мл;

- 1 ваг. % ÷ 3 ваг. % ГНП - додавання ацетону об'ємом 0,1 мл;
- 4 ваг. % ÷ 7 ваг. % ГНП - додавання ацетону об'ємом 0,2 мл;
- 7 ваг. % ÷ 10 ваг. % ГНП - додавання ацетону об'ємом 0,3 мл.

5) Композитний розчин піддано впливу УЗД протягом 15 хв (параметри ультразвуку: 50 Вт, 40 кГц).

6) Механічне перемішування отриманого композитного розчину після додавання отверджувача Н285. За рекомендаціями виробника, отверджувач додається до ЕС у співвідношенні 100/40 за масою або 100/50 за об'ємом.

7) Сушіння отриманого КМ до повного випарування ацетону (тобто, до утворення в'язкого стану) при температурі 20⁰С протягом 4 – 5 годин при періодичному перемішуванні та розлив отриманої суміші після досягнення в'язкого стану в форми з фторопласту (прямокутні розміром 3x15мм²).

8) Після повного затвердіння експериментальних зразків при кімнатній температурі їх просушено в сушильній шафі 5 год при температурі від 40⁰С до 80⁰С, яка щогодини збільшувалась на 10⁰С.

2.2.2. Методика виготовлення композитних зразків під впливом електричного поля

Зразки для дослідження впливу електричного поля на наповнювач в КМ оптичним методом. Концентрація наповнювача (ГНП або БВНТ) для всіх проведених оптичних дослідів була однаковою і складала 0,05 мас. %. Методика приготування зразків була наступною.

1) На електронних вагах зважувались потрібні кількості наповнювача (БВНТ або ГНП) та відповідного полімера з точністю до 2 мг,

2) Наповнювач та полімерна матриця були механічно змішані та піддані дії УЗ для кращого диспергування розчину. Суміш було піддано дії УЗ протягом 15 хв.

3) Диспергований композитний розчин було вилито в пластикову форму, на двох сторонах якої було закріплено мідні електроди, на які подається електрична напруга.

Фотографія експериментального стенду, використаного для дослідження

впливу електричного поля на вулцецевий наповнювач в композиті оптичним методом, наведена на рис. 2.2.



Рис. 2.2. Експериментальний стенд для дослідження процесу впорядкування вуглецевого наповнювача в композиті під дією електричного поля.

Товщина мідних електродів складала 0,5 мм, а поперечні розміри – $34,5 \times 57,0$ мм². Розміри дна форми складала $13,5 \times 36,3$ мм², а її висота – 59,5 мм, товщина стінок – 1,0 мм. В форму було налито композитний розчин висотою близько 3 мм, забезпечуючи таким чином можливість оптичних досліджень на просвіт.

В якості джерела електричного поля виступав високовольтний генератор електричної напруги із можливістю генерувати змінну напругу частотою 15 кГц та амплітудою в діапазоні до 2000 В, або постійну напругу із амплітудою в діапазоні до 2000 В. Значення амплітуди електричного поля контролювалося універсальним вольтметром В7-16А.

Було проведено серію спостережень за композитами з БВНТ та ГНП із полімерами різної в'язкості ($10^{-3} \div 10^1$ Па \times с) в режимі реального часу, подаючи із генератора на електроди змінну напругу різної амплітуди (300-1000 В) з частотою 15 кГц та постійну напругу різної амплітуди (300-1000 В). Напруженість електричного поля для амплітуд 300 В, 450 В, 600 В, 1000 В складала 24 кВ/м, 36 кВ/м, 48 кВ/м, 80 кВ/м для кожного значення амплітуди електричного поля відповідно. Після кожного експерименту по впливу електричного поля розчин було механічно перемішано для руйнування

утворених впорядкованих вуглецевих структур, і знову піддано дії електричного поля іншого типу чи амплітуди.

Зразки для дослідження впливу електричного поля на перколяційні та електродинамічні властивості отриманих КМ. Методика приготування зразків була наступною:

1) На електронних вагах зважувались потрібні кількості наповнювача (БВНТ або ГНП) та відповідного полімера з точністю до 2 мг;

2) В залежності від типу композитного зразка, на даному етапі (після наважування потрібної кількості полімеру) в Ларіг285 вводили необхідну кількість розчинника, а саме, 50 мл ксилолу та 50 мл бутанолу з розрахунку на 2 г Ларіг285 у випадку наповнювача ГНП. У випадку наповнювача БВНТ епоксидну смолу попередньо не розчиняли.

3) Наповнювач та полімерна матриця були механічно змішані та піддані дії УЗ для кращого диспергування розчину. УЗД проводилось в ультразвуковій ванні Ваку 9050 з частотою УЗ 40 кГц і максимальною вихідною електричною потужністю 50 Вт. Суміш було піддано дії УЗ протягом 15 хв або 30 хв при потужності 50 Вт для наповнювача ГНП та протягом 15 хв або 1 год для наповнювача БВНТ.

4) Відкачування повітря з отриманого композитного розчину.

5) В отриманий на попередньому кроці композитний розчин додається отверджувач у співвідношенні 100/40 за масою до маси Ларіг285.

6) Виливання отриманого композитного розчину в пластикову або силіконову форму, на двох сторонах якої було закріплено мідні електроди, на які подається електрична напруга, або ж, в іншій конфігурації експерименту, форма з композитним зразком була поміщена між пластинами конденсатора, на які подавалась змінна електрична напруга частотою 15 кГц та амплітудою 1000 В або 2000 В.

7) Після витримки при кімнатній температурі форма із зразками була піддана тепловому впливу при ступінчато зростаючій температурі від 40°C

до 80°C , яка щогодини збільшувалась на 10°C , для завершення полімеризації композитних зразків.

Типовий вигляд форм, використаних при виготовленні КМ, та блок-схема установки для виготовлення об'ємних зразків під впливом електричного поля, наведені на рис. 2.3.

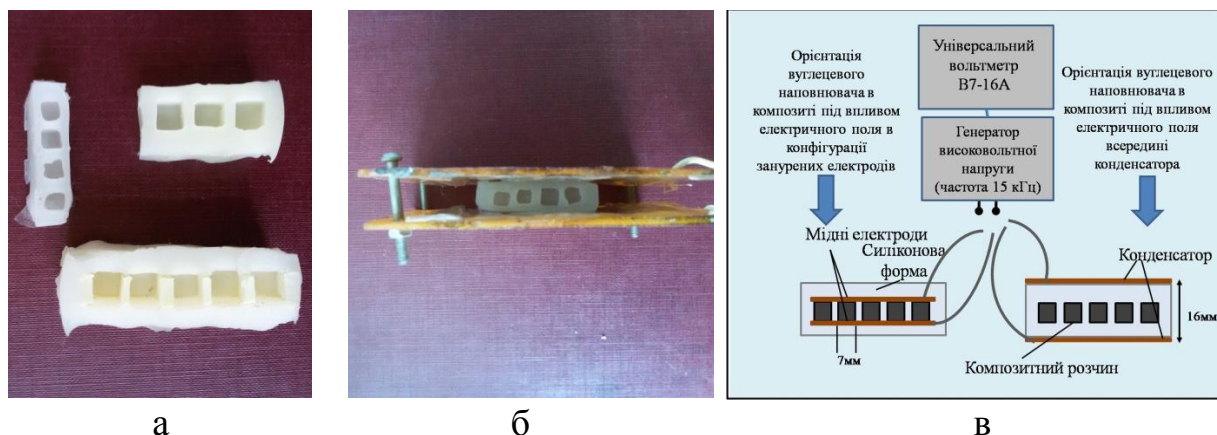


Рис. 2.3. а) Типовий вигляд силіконових форм, використаних при виготовленні КМ; б) розміщення силіконової форми у конденсаторі для затвердіння КМ при дії електричного поля; в) блок-схема експериментальної установки для виготовлення об'ємних КМ під дією електричного поля.

Як і в попередньому пункті, в якості джерела електричного поля виступав високовольтний генератор електричної напруги із можливістю генерувати змінну напругу частотою 15 кГц та амплітудою в діапазоні до 2000 В, або постійну напругу із амплітудою в діапазоні до 2000 В. Значення амплітуди електричного поля контролювалося універсальним вольтметром В7-16А.

2.2.3. Методика виготовлення композитних зразків під впливом магнітного поля

Для дослідження впливу магнітного поля в процесі отвердження КМ на їх фізичні властивості було виготовлено двокомпонентні КМ БВНТ або ГНП/ЕС з різним відсотковим вмістом вуглецевої компоненти, та трикомпонентні КМ, де третьою компонентою виступав $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, вміст якого був постійним і складав 60 мас. % відносно маси ЕС. Методика приготування даних зразків була наступною:

- 1) В скляну пробірку наважено потрібну кількість ЕС Ларіт 285.
- 2) До наваженої ЕС додано ацетон для зменшення її в'язкості. Кількість доданого ацетону варіювалася з огляду на різний об'єм далі введеного наповнювача. Ретельно перемішано отриману суміш до однорідного стану.
- 3) До отриманої в попередньому кроці суміші додано відповідний вуглецевий наповнювач в розрахованій кількості.
- 4) Композитний розчин піддано впливу УЗД протягом 15 хв (параметри ультразвуку: 50 Вт, 40 кГц) для КМ з ГНП, 45 хв для КМ з БВНТ.
- 5) Введення в композитний розчин порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ з подальшим ретельним механічним перемішуванням, додаванням порції розчинника (ацетону) та додатковим УЗД 15 хв (при незмінних параметрах УЗ).
- 6) Механічне перемішування отриманого композитного розчину після додавання отверджувача Н285 у співвідношенні 100/40 до маси Ларіт285.
- 7) Розлив отриманої суміші після незначного загущення в силіконові форми (з прямокутними комірками розміром $4 \times 13 \text{ мм}^2$).
- 8) Поміщення форми зі зразками в магнітне поле 0,64 Тл. Для контрольних зразків (без магнітної компоненти наповнювача та без впливу магнітного поля) цей крок пропускається.

Фотографія експериментального стенду для виготовлення композитних зразків під впливом магнітного поля наведена на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Силіконова форма з композитом, розміщена між полюсами постійного магніту.

- 9) Після повного затвердіння експериментальних зразків при кімнатній температурі проведено їх заключне сушіння в сушильній шафі 5 год при температурі від 40°C до 80°C , яка щогодини збільшувалась на 10°C .

2.3. Досліджені композитні системи

За методиками, детально описаними в попередніх трьох пунктах, було виготовлено композитні системи для подальшого дослідження.

Для дослідження впливу міжфазної взаємодії компонентів КМ на їхні фізичні властивості було виготовлено експериментальні композитні зразки ГНП/ЕС, де в ролі наповнювача використано ГНП, отримані в різних рідинних середовищах та попередньо опромінені УФ певний час. А саме:

- ✓ 5 мас. % ГНП (отримані УЗД: а) в воді, б) в ізопропіловому спирті, в) в ацетоні та опромінені 0, 5, 10, 20, 30 хв УФ)/ЕС;
- ✓ 3-10 мас. % ГНП (отримані УЗД в ацетоні та опромінені 0 або 20 хв УФ)/ЕС.

Для дослідження орієнтації компонентів наповнювачів під дією електричного поля було виготовлено такі типи вуглець/полімерних КМ з рівномірно розподіленим та з орієнтованим за допомогою електричного поля розподілом вуглецевого наповнювача: 0,05 мас. % ГНП/ЕС; 0,05 мас. % БВНТ/ЕС; 0,05 мас. % БВНТ/ЕД-20.

Електрофізичні та електродинамічні властивості композитів з заданим розподілом вуглецевих наповнювачів були досліджені з використанням зразків:

- ✓ 0,05-6 мас. % БВНТ/ЕС;
- ✓ 0,5-5 мас. % ГНП/ЕС (з додаванням ксилолу та бутанолу).

Для дослідження орієнтації компонентів наповнювачів під дією магнітного поля та особливостей електричних та електродинамічних властивостей КМ після впливу магнітного поля було виготовлено чотири типи вуглець/полімерних композитних систем з рівномірно розподіленим та з орієнтованим за допомогою магнітного поля структурним розподілом непровідної компоненти наповнювача гексафериту барію $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в епоксидній матриці:

- ✓ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС;
- ✓ 2 мас. % та 5 мас. % БВНТ/ЕС;

- ✓ 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ЕС;
- ✓ 2 мас. % та 5 мас. % БВНТ/BaFe₁₂O₁₉/ЕС;
- ✓ 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/BaFe₁₂O₁₉/ЕС.

Для перерахунку вмісту наповнювача в композиті з одиниць c (мас. %) в реальний об'ємний вміст наповнювача φ^* (об. %) була застосована наступна формула, що враховує поруватість композиту P :

$$\varphi^* = \varphi(1 - P) \quad (2.1)$$

При цьому об'ємний вміст наповнювача визначається співвідношенням:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{c_n d_n}{c_n d_n}} \quad (2.2)$$

де c_n – масова частка полімеру в композиті; c_n – масова частка наповнювача в композиті; d_n – густина полімеру; d_n – густина наповнювача.

Поруватість P визначається наступним чином: $P = 1 - d_{KM} / d_{KM(id)}$, де d_{KM} – густина КМ, що визначається при вимірюванні його маси та об'єму; $d_{KM(id)}$ – густина ідеального безпоруватого КМ, що визначається як:

$$d_{KM(id)} = \frac{d_n d_n}{c_n d_n + (1 - c_n) d_n} \quad (2.3)$$

Для трикомпонентних КМ було використано наступні співвідношення:

$$d_{KM(id)} = \frac{d_{n1} d_n d_{n2}}{c_{n1} d_n d_{n2} + c_{n2} d_n d_{n1} + c_n d_{n1} d_{n2}}, \quad \varphi = \frac{1}{1 + \frac{c_{n1} d_n d_{n2} + c_n d_{n1} d_{n2}}{c_{n2} d_n d_{n1}}} \quad (2.4)$$

Для густини наповнювачів та епоксидної смоли було взято наступні числа: $d_{BHT} = 2,01 \text{ г/см}^3$, $d_{ГНП} = 2,2 \text{ г/см}^3$, $d_{BaFe_{12}O_{19}} = 4,0 \text{ г/см}^3$, $d_n = 1,1 \text{ г/см}^3$.

2.4. Методи дослідження фізичних властивостей композитних матеріалів

Оцінку структурно-морфологічного стану отриманих наповнювачів та КМ було здійснено за допомогою зондової нанолaboratorії INTEGRA, оптичних мікроскопів Мікмед-1 та МБС-1, устаткованих цифровою камерою

Etrek DCM-510, мікроскопа Unicorn NJF120A, скануючого електронного мікроскопа Mira 3 Tescan, ІЧ-спектрометра Spectrum BX FT-IR фірми Perkin Elmer, мікрораманівського спектроскопа Perkin Elmer. Дослідження електропровідності отриманих КМ було здійснено з використанням методики вимірювання електроопору на постійному струмі. Теплопровідність КМ була досліджена методом динамічного λ -калориметра. Електродинамічні властивості КМ було досліджено за допомогою скалярного аналізатора мереж P2-65 та векторної панорами Agilent Technologies N5227A-200, зокрема, діелектричну проникність виміряно методом короткозамкнутої лінії та за допомогою приладу Agilent. Дослідження магнітних властивостей КМ здійснено за допомогою автоматизованого вібраційного магнетометра Liquid Helium Free High Field Measurement System. Детальний опис вищезгаданих методик наведено в додатках А-Г.

2.5. Висновки по розділу

1. Для дослідження впливу зовнішніх чинників, що діють в процесі формування, на фізичні властивості полімер-вуглецевих композитів, розроблено експериментальні стенди для реалізації наступних методик виготовлення композитних матеріалів:

- метод виготовлення полімер-вуглецевих композитів із модифікованою міжфазною взаємодією як наслідок використання в ролі наповнювача ГНП, опромінених ультрафіолетом;
- метод виготовлення полімер-вуглецевих композитів із заданим за допомогою електричного поля структурним розподілом компонентів наповнювача в полімерній матриці;
- метод виготовлення полімер-вуглецевих композитів із заданим за допомогою магнітного поля структурним розподілом компонентів наповнювача в полімерній матриці.

2. За розробленими методиками виготовлено ряд полімер-вуглецевих композитних систем з різною кількістю компонент для подальшого дослідження їх фізичних властивостей.

РОЗДІЛ 3.

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО МІСТЯТЬ ОРІЄНТОВАНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИМ ПОЛЕМ НАНОВУГЛЕЦЕВИЙ НАПОВНЮВАЧ

ВНТ та ГНП відрізняються як геометричною анізотропією, так і анізотропією фізичних властивостей за рахунок особливостей кристалічної та зонної структури. З точки зору підвищення електропровідності композиту, більш цікавими є наповнювачі із несферичною формою частинок. Це зумовлено нижчими значеннями пакінг-фактору при збільшенні аспектного співвідношення частинок [17], що є параметром статистичної моделі перколяції. Але при статистичному розподілі наповнювача в композиті анізотропія фізичних властивостей окремих вуглецевих частинок нівелюється. Також при статистичному розподілі наповнювача значна його частина зосереджена у так званих «глухих» гілках електропровідної сітки, що є незамкненими відгалуженнями каркасу, що особливо суттєво при низькому вмісті наповнювача в КМ. При перекомпонуванні наповнювача та його заданому просторовому розподілі можливо отримувати КМ зі зниженим перколяційним порогом, що здешевлює вартість матеріалу, та анізотропними властивостями. Серед методів отримання КМ з анізотропним розподілом наповнювачів найбільш популярними є вплив електромагнітних полів та прикладання механічних напруг. Впорядкування магнітним полем потребує додаткового внесення магнітної компоненти в КМ, а в процесі дії механічних напруг часто відбувається зламування та руйнування вуглецевих частинок.

Тому, з метою розробки полімер-вуглецевих композитів з модифікованими фізичними властивостями було застосовано вплив електричного поля в процесі виготовлення зразків.

В даному розділі дисертації викладено результати експериментального підбору найбільш оптимальних параметрів зовнішнього електричного поля для отримання композитів із заданим розподілом вуглецевого наповнювача в епоксидній матриці, проаналізовано вплив морфології вуглецевих частинок на процес формування заданого розподілу наповнювача в композиті під дією

змінного електричного поля та досліджено концентраційну залежність електропровідності, діелектричні властивості виготовлених композитних матеріалів в залежності від концентрації вуглецевого наповнювача.

3.1. Динаміка процесу формування заданого розподілу вуглецевого наповнювача в композитних матеріалах внаслідок дії електричного поля

З метою дослідження впливу електричного поля на характер розподілу вуглецевого наповнювача в полімерній матриці за методикою, описаною в пункті 2.2.2 Розділу 2, було проведено оптичні дослідження поверхні КМ ГНП/епоксидна смола (ГНП/ЕС) та БВНТ/епоксидна смола (БВНТ/ЕС) низьких (0,05 мас. %, вміст наповнювача нижче порогу перколяції) концентрацій в процесі дії електричного поля. В таблиці 3.1 наведено параметри використаних наповнювачів (розміри, маса, аспектне співвідношення), оцінені за допомогою АСМ, СЕМ та оптичної мікроскопії. При знаходженні маси вважалось, що густина ρ (БВНТ)=1.8 г/см³ [106], ρ (ГНП)=2.23 г/см³, як густина монокристалічного графіту. Позначення «макс», «мін» та «сер» введено згідно значень аспектного співвідношення вуглецевих частинок.

Таблиця 3.1

Параметри вуглецевих частинок

Позначення	Форма	Довжина, м	Зовнішній радіус, м	Внутрішній радіус, м	Товщина, м	Аспектне співвідношення	Маса, кг
ГНП _{мін}	сфероїд,	-	0.2×10^{-6}	-	5×10^{-9}	80	1.4×10^{-18}
ГНП _{макс}	еліпсоїд,		30×10^{-6}		65×10^{-9}	923	4.1×10^{-16}
ГНП _{сер}	диск		5×10^{-6}		30×10^{-9}	333	5.3×10^{-18}
ВНТ _{макс}	еліпсоїд,	10×10^{-6}	5×10^{-9}	2×10^{-9}	-	1000	1.19×10^{-18}
ВНТ _{мін}	циліндр		15×10^{-9}	6×10^{-9}		333	10.68×10^{-18}

Відомо, що при більш ретельному диспергуванні ВНТ в матриці і вищому відсотковому вмісту ВНТ збільшується в'язкість полімер-вуглецевої композитної суміші, що зумовлено збільшенням питомої площі поверхні ВНТ [107]. Багатостінні ВНТ мають нижчу питому площу поверхні в порівнянні з одностінними, але і дають менший вклад в підвищення механічних та електричних властивостей композиту [107]. Крім того, це збільшення питомої площі поверхні веде до полегшення ре-агломерації ВНТ.

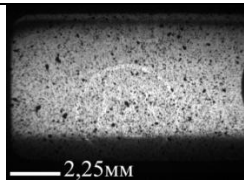
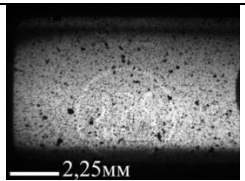
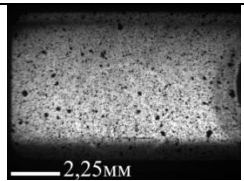
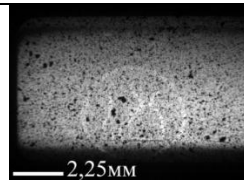
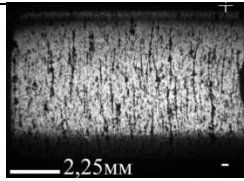
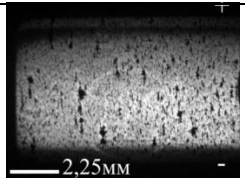
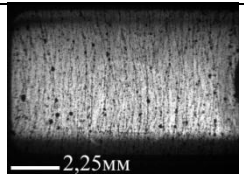
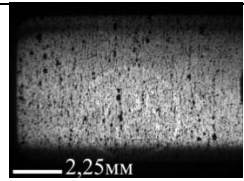
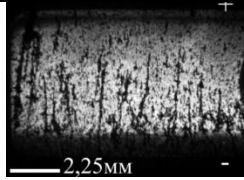
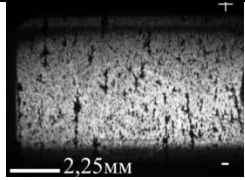
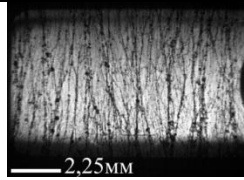
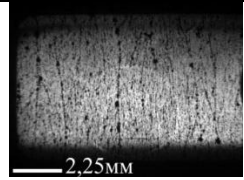
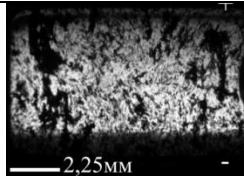
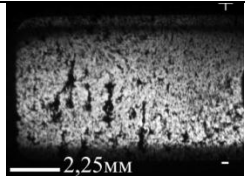
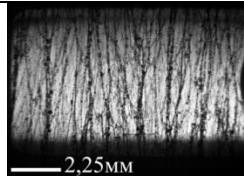
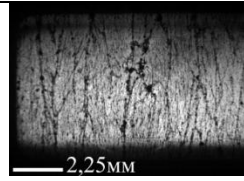
А при намаганні виокремити ВНТ із агломератів часто відбувається їх зламування, що зменшує ефективний дипольний момент, наведений електричним полем на частинку видовженої форми. Аналогічні міркування можна застосувати і до ГНП в композиті. Тому постає питання знаходження компромісного співвідношення ступеня диспергованості наповнювача в композиті, в'язкості середовища, та можливого модифікування фізичних властивостей композиту, а також питання вибору оптимального режиму дії електричного поля: його типу, амплітуди та часу обробки.

Результати спостереження за формуванням ланцюгів БВНТ в композиті 0.05 мас. % БВНТ/ЕС, що демонструють еволюцію каркасної структури наповнювача в полімерній матриці у конфігурації занурених електродів (методика виготовлення детально описана в Розділі 2, пункт 2.2.2.) у випадку низького вмісту наповнювача під дією постійного електричного поля амплітуди 1000 В та 600 В та змінного (15 кГц) електричного поля амплітуди 1000 В та 600 В представлено на оптичних зображеннях в таблиці 3.2 в колонках 1, 2, 3, 4 для 1000 В постійного, 600 В постійного, 1000 В змінного та 600 В змінного електричного поля відповідно. Основна відмінність у формуванні каркасної структури з БВНТ в епоксидній матриці в залежності від типу електричного поля полягає в тому, що у цих зразках під дією постійного електричного поля відбувалося формування агломератів БВНТ, а у випадку дії змінного електричного поля формуються видовжені по напрямку прикладання електричного поля ланцюги з БВНТ, що особливо помітно при більш тривалому спостереженні.

Так, для випадку дії постійного електричного поля амплітуди 1000 В на розчин БВНТ/ЕС через 12 хв після початку спостереження сформувались подовжені блоки об'єднаних БВНТ (колонка 1, табл. 3.2), орієнтовані по напрямку прикладання електричного поля. Характерна довжина цих блоків складала 1,67 мм, а товщина 0,06 мм. Але вже через 26 хв після початку прикладання постійного електричного поля ці ланцюги перемістилися до «-»-електрода і стали більш потовщеними (порядка 0,16 мм). При спостереженні

Таблиця 3.2

Оптичні зображення композиту БВНТ/ЕС, підданого впливу постійного та змінного (частота 15кГц) електричного поля амплітуд 1000 В та 600 В залежно від часу початку прикладання поля (електроди занурені в композитний розчин). Розмір зображень 10,8×8,0 мм².

Час після початку дії поля / Тип електричного поля	Вплив постійного електричного поля 1000 В	Вплив постійного електричного поля 600 В	Вплив змінного електричного поля 1000 В 15 кГц	Вплив змінного електричного поля 600 В 15 кГц
До ввімкнення поля				
12 хв після ввімкнення поля				
26 хв після ввімкнення поля				
60 хв після ввімкнення поля				

за розчином БВНТ/ЕС протягом години виявилось, що з часом, під впливом постійного електричного поля амплітуди 1000 В, ланцюги розпалися взагалі, і БВНТ сформували крупні агломерати неправильної форми в епоксидній матриці, найбільші з яких досягали 1,28 мм та 2,7 мм в поперечному та поздовжньому напрямках, і були розподілені в матриці випадковим чином.

Спостереження за розчином БВНТ/ЕС при дії на нього постійного електричного поля амплітуди 600 В (див. табл. 3.2, колонка 2) також показує

формування агломератів БВНТ в розчині, але за розмірами вони значно менші, ніж при дії постійного електричного поля амплітуди 1000 В і складають порядка 0,52 мм в поперечному напрямі та 1,8 мм в поздовжньому напрямі при 60 хв впливу електричного поля.

Вплив постійного електричного поля із ще нижчою амплітудою на розчин БВНТ/ЕС не був виявлений методом оптичної мікроскопії, що свідчить про затруднення руху БВНТ в композитному розчині даної в'язкості у випадку піддавання його дії електричного поля амплітуди нижче 300 В.

У випадку ж дії змінного електричного поля на КМ БВНТ/ЕС, через 12 хв після ввімкнення поля спостерігається чітке формування вузьких ланцюгів БВНТ для 1000 В (див. колонка 3, табл. 3.2), та подовжених скупчень БВНТ, не об'єднаних між собою у ланцюг, але орієнтованих по полю для випадку 600 В (колонка 4, табл. 3.2). Подальше спостереження за структуруванням розчину БВНТ/ЕС під впливом змінного електричного поля показало, що через годину обробки розчину електричним полем амплітуди 1000 В формується велика кількість волокнистих утворень з БВНТ, деякі з яких досягають поперечного розміру 0,2 мм і простягаються на всю ширину композиту (від одного до іншого електрода), в деяких випадках перехрещуючись між собою та пролягаючи не строго паралельно. Через годину обробки композиту БВНТ/ЕС змінним електричним полем амплітуди 600 В каркас БВНТ в композиті більше нагадує перервані нитки БВНТ, які також пролягають між електродами.

Окрім того, спостереження за структуруванням зразка БВНТ/ЕД-20 (в'язкість полімеру 15 Па·с) показали ускладнення формування ланцюгів БВНТ під дією електричного поля при збільшенні в'язкості середовища. Було помічено тільки повороти дисперсних частинок БВНТ в розчині по напрямку електричного поля. Картина була аналогічною для змінного та постійного електричного поля амплітуди 1000 В та 600 В (рис. 3.1 а, б), а для менших значень амплітуд електричного поля не спостерігалось навіть поворотів частинок ВНТ.

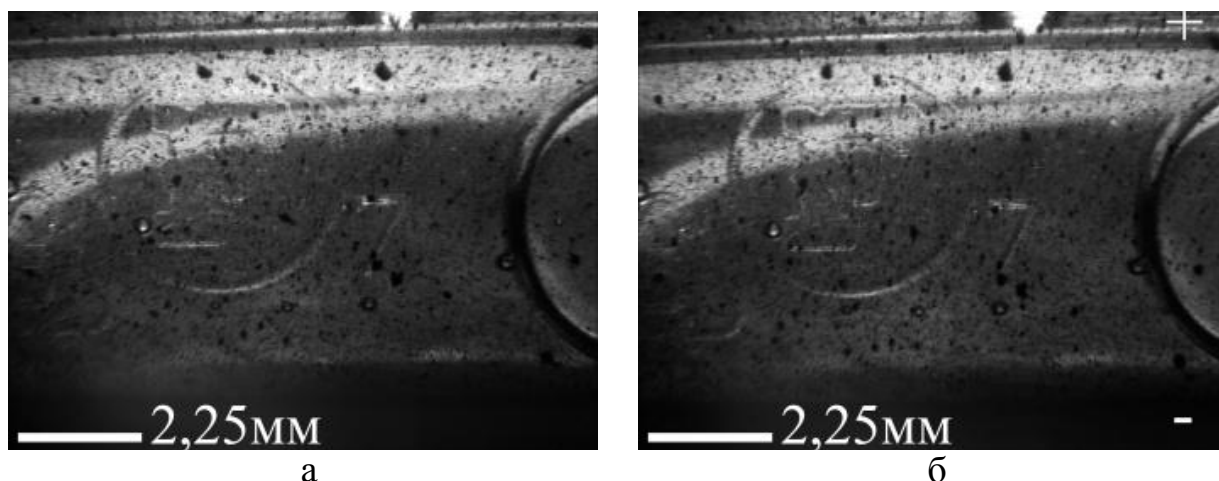


Рис. 3.1. Оптичні зображення композиту БВНТ/ЕД-20 під впливом електричного поля: а – до ввімкнення електричного поля; б – через $t=30$ хв після ввімкнення постійного електричного поля амплітуди 600 В (електроди занурені в композитний розчин). Розмір зображень $10,8 \times 8,0$ мм².

Що стосується КМ ГНП/ЕС, оптичні знімки процесу формування вуглецевої сітки під впливом змінного електричного поля амплітуди 450 В у конфігурації занурених електродів (методика виготовлення детально описана в Розділі 2, пункт 2.2.2.) наведено на рис. 3.2. Внаслідок форми та розмірів частинок ГНП, композити ГНП/ЕС з заданим розподілом наповнювача можливо сформувати при нижчих амплітудах змінного електричного поля, ніж потрібно для КМ БВНТ/ЕС. Але, знову ж таки, внаслідок форми та розмірів ГНП в порівнянні з БВНТ, об'ємні КМ з ГНП важче отримати через вищу рухливість ГНП. Сформована структура руйнується незадовго після припинення дії електричного поля, якщо композит ще не полімеризувався (як це відбувається у випадку впливу електричним полем протягом 1 год).

Як видно на рис. 3.2, для КМ ГНП/ЕС дія електричного поля проявляється у створенні основного провідного шляху, що закорочує електроди, на які подається зовнішня напруга, та призводить до протікання електричного струму високої амплітуди через зразок, що, згідно закону Джоуля-Ленца, спричиняє виділення теплоти та згорання зразка. У зв'язку з цим, у конфігурації «занурених електродів» для запропонованого експериментального стенду по отриманню композитів із заданим розподілом вуглецевого наповнювача було зроблено модифікацію. А саме, далі композитний розчин поміщався в елект-

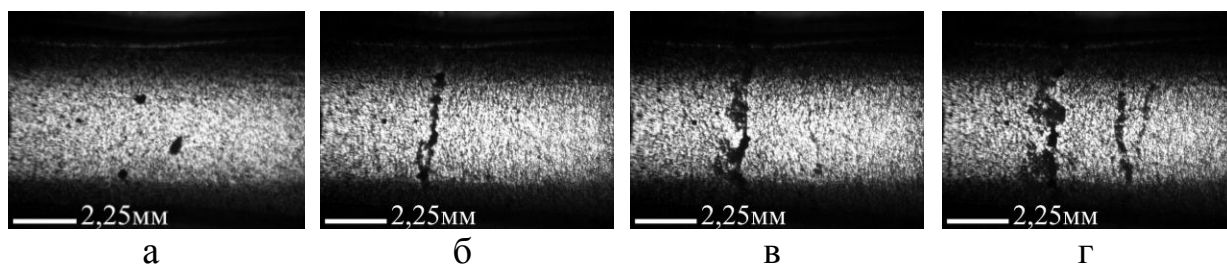


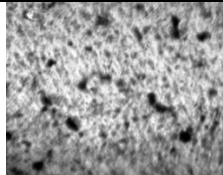
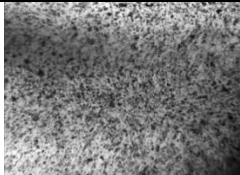

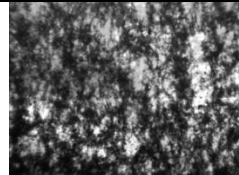
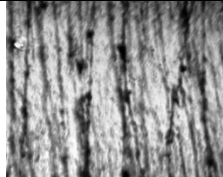
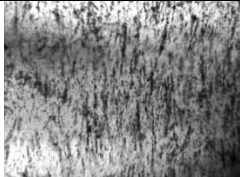
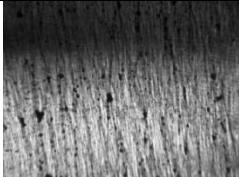
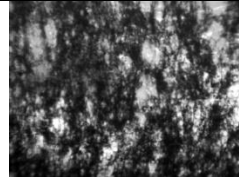
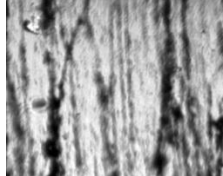

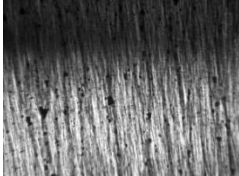

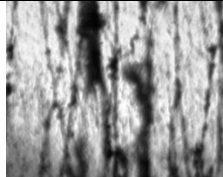
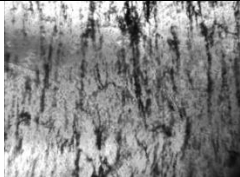
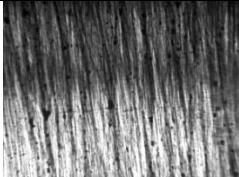

Рис. 3.2. Оптичні знімки формування електричного «пробою» в композиті 0.05 мас. % ГНП/ЕС під впливом електричного поля напруженістю 36 кВ/м, частотою 15 кГц (електроди занурені в композитний розчин): а) – до ввімкнення електричного поля; б) – після 100 с; в) – після 140 с; г) – після 160 с дії електричного поля. Розмір зображень $10,8 \times 8,0 \text{ мм}^2$.

ричне поле у пластиковій формі для електризації «через вплив», тобто, між пластинами конденсатора, на який подавалась змінна електрична напруга. Як показали оптичні дослідження, результати яких представлені у табл. 3.3, такий метод теж дозволяє отримувати композити із впорядкованим розподілом вуглецевого наповнювача під впливом змінного електричного поля, але потребує вищих амплітуд поля або зниження початкової в'язкості композиту.

В початковому стані наповнювач рівномірно розподілений в епоксидній матриці, що забезпечується УЗД композитного розчину (перший ряд табл. 3.3). Незважаючи на значну кількість агломератів, що залишаються після УЗД композитного розчину в процесі його замішування, слід зазначити, що подальше диспергування призводить до зламування вуглецевих нанотрубок, таким чином, зменшуючи їх аспектне співвідношення та можливий наведений дипольний момент. Після початку дії електричного поля спостерігаються повороти вуглецевих частинок по напрямку дії електричного поля та формування впорядкованих видовжених вуглецевих структур, але динаміка процесу залежить від типу наповнювача, використаних розчинників та отверджувача, конфігурації прикладеного поля. В колонках 2 та 4 табл. 3.3 наведено оптичні фотографії КМ БВНТ/ЕС та ГНП/ЕС із додаванням розчинника та отверджувача під впливом електричного поля, тобто, в процесі впливу зростає в'язкість композиту, отже, орієнтація наповнювача відбувається повільніше. В процесі дії електричного поля на композитний

Таблиця 3.3

Оптичні зображення композитів БВНТ/ЕС та ГНП/ЕС, підданих впливу змінного (частота 15кГц) електричного поля амплітуди 2000 В залежно від часу початку прикладання поля (електризація «через вплив»). Розмір зображень 10,8×8,0 мм².

Час після початку дії поля / Тип електричного поля	Вплив змінного електричного поля 2000 В 15 кГц на ГНП/ЕС	Вплив змінного електричного поля 2000 В 15 кГц на ГНП/ЕС (в процесі полімеризації)*	Вплив змінного електричного поля 2000 В 15 кГц на БВНТ/ЕС	Вплив змінного електричного поля 2000 В 15 кГц на БВНТ/ЕС (в процесі полімеризації)*
До ввімкнення поля				
12 хв після ввімкнення поля				
26 хв після ввімкнення поля				
60 хв після ввімкнення поля				

Примітка.

* – «в процесі полімеризації» - це означає, що, на відміну від випадків, представлених в колонках 1 та 3, в колонках 2 та 4 до суміші епоксидної смоли та наповнювача було додано отверджувач. Тобто, з плином часу спостереження в'язкість композиту зростала, так як він знаходився в процесі полімеризації.

розчин, як видно з табл. 3.3, оброблюваний КМ стає більш прозорим за рахунок переміщення наповнювача по напрямку силових ліній зовнішнього електричного поля. Крім того, було помічено, що зі збільшенням часу впливу електричного поля ці впорядковані структури вуглецевого наповнювача уширюються, а між ними формуються просвіти. Це може бути пов'язано із Ван-дер-ваальсовою взаємодією вуглецевих наночастинок. Таким чином, у КМ формуються ланцюги нановуглецевого наповнювача з впорядкованим розподілом.

Якщо оцінити всі наявні після досліду зображення, можна зробити висновок, що у випадку збереження всіх зовнішніх умов та складу композиту, при зміні лише типу вуглецевого наповнювача, впорядкований розподіл наповнювача швидше формується в композиті з ГНП. Це можна пояснити меншою масою ГНП, розмірами та високою рухливістю. У випадку КМ з БВНТ, хоча аспектно відношення окремої трубки вище, ніж для окремої ГНП, тому наведений електричний дипольний момент має бути вище, їх схильність до агломерації та більша маса окремої нанотрубки перешкоджають ефективному орієнтуванню по напрямку електричного поля.

Як було показано в роботі Oliva-Aviles та ін. [70], процес орієнтування нанотрубок та ступінь їх орієнтування, так само як і динаміка подій, що призводять до формування орієнтованої провідної сітки з ВНТ, сильно залежать від аспектного співвідношення використовуваних ВНТ, їх вмісту в КМ, а також від амплітуди та частоти прикладеного електричного поля. Розрахунки, представлені в [70], показали, що для ВНТ з аспектним співвідношенням $\sim 10^3$ (що співпадає із значенням аспектного співвідношення для БВНТ, використаних в нашому дослідженні) характеристичний час кожного із вищезгаданих механізмів сильно залежить від концентрації вуглецевих нанотрубок в КМ. При низьких концентраціях цей час нижче більш ніж на два порядки, ніж характеристичний час орієнтації частинок за рахунок кулонівських взаємодій між ВНТ та міграцій ВНТ до електродів. Проте, при більш високому вмісті ВНТ в КМ характеристичні часи кулонівських

взаємодій між ВНТ і міграцій ВНТ до електродів стають порівнянними чи навіть на порядок нижчими ніж час повороту ВНТ та їх орієнтування по напрямку електричного поля (Таблиця 3.4.) [70].

Таблиця 3.4

Концентраційна залежність послідовності подій, що призводять до формування орієнтованої провідної сітки з вуглецевих нанотрубок.

Аспектне співвідношення ВНТ, l/d	Вміст ВНТ в ЕС, мас. %	Послідовність реалізації механізмів при формуванні орієнтованої провідної сітки з ВНТ
10^3	0.05÷0.07	Поворот ВНТ \approx Міграції до електродів \approx Кулонівські взаємодії
10^3	0.07÷0.11	Міграції до електродів \approx Кулонівські взаємодії < Поворот ВНТ
10^3	0.1÷1.0	Міграції до електродів \approx Кулонівські взаємодії < Поворот ВНТ

Наведені в Таблиці 3.4. дані свідчать про те, що послідовність взаємодій в композитному розчині під впливом електричного поля, які призводять до формування провідної сітки з ВНТ, сильно залежить від концентрації ВНТ в ЕС. Якщо вміст ВНТ в КМ достатньо високий, механізм повороту ВНТ по напрямку дії електричного поля не встигає активізуватись, внаслідок чого формуються джгути з ВНТ, а не тонкі напрямлені нитки, таким чином, формується ізотропний КМ, хоча й розподіл наповнювача не випадковий.

Слід зазначити, що візуалізація процесу формування вуглецевої сітки під впливом електричного поля оптичним методом можлива лише для КМ з достатньо низьким вмістом вуглецевого наповнювача. При низьких концентраціях наповнювача в полімерній матриці неперервний провідний вуглецевий кластер по всьому об'єму композиту з статистичним розподілом наповнювача ще не утворюється. Зразки, сформовані під дією електричного поля, характеризуються значною нерівномірністю розподілу наповнювача у полімері: середня концентрація наповнювача φ нижче за локальну концентрацію $\varphi_{лок}$. Із збільшенням вмісту наповнювача при впливу електричного поля в композиті відбувається перехрещення участків ланцюгів

провідного каркасу, що нівелює анізотропні властивості та затруднює створення КМ із заданим розподілом наповнювачів: φ та $\varphi_{\text{лок}}$ вирівнюються.

Залежність спаду напруженості прикладеного електричного поля від часу його дії для досліджуваних нанокompatитів БВНТ/ЕС, наведена на рис. 3.3, відображає згадані міркування.

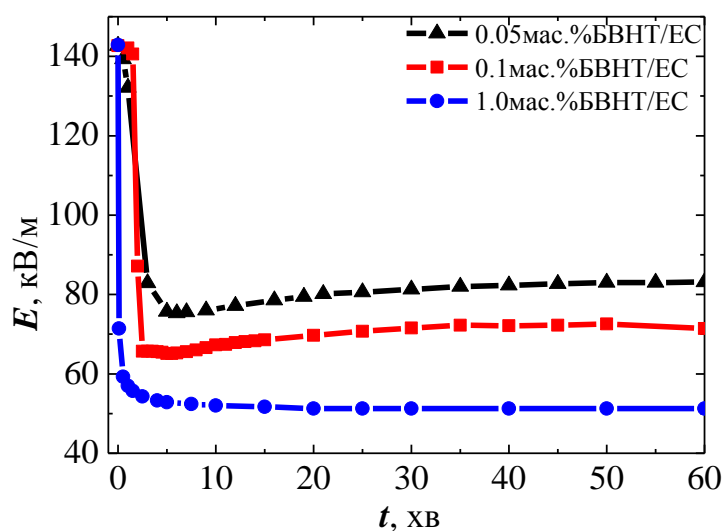


Рис. 3.3. Залежність спаду напруженості прикладеного електричного поля від часу його дії для досліджуваних КМ БВНТ/ЕС з різним вмістом БВНТ.

Різкий спад на залежностях напруженості прикладеного електричного поля від часу його дії, який спостерігався для всіх досліджуваних нанокompatитів (виготовлених за методикою, представленою в пункті 2.2.2. Розділу 2), пов'язаний із збільшенням сили електричного струму, що протікає через комірку з досліджуваним композитним розчином у зв'язку з формуванням більшої кількості провідних шляхів в зразку під впливом електричного поля. Як видно з рис. 3.3, при нижчих концентраціях БВНТ в композиті формування провідної сітки визначається характеристичним часом кулонівських взаємодій між вуглецевими нанотрубками і процесом міграції ВНТ до електродів. Цей характеристичний час становить $10^2 \div 10^3$ с. Тобто, зі збільшенням вмісту БВНТ в композиті хід залежності $E(t)$ не змінюється, але час досягнення мінімуму зсувається в бік нижчих t , так як формування провідної сітки пришвидшено для КМ з вищими концентраціями БВНТ.

Для встановлення впливу *морфології* вуглецевих наночастинок на закономірності формування впорядкованого розподілу наповнювачів в композиті під дією електричного поля було здійснено теоретичну оцінку характерного часу повороту вуглецевої частинки різної *морфології* в епоксидній матриці при низькому вмісті вуглецевого наповнювача.

Для оцінки характеристичного часу, що потрібен для повороту частинки під дією електричного поля та її вирівнювання по напрямку поля, було розв'язано задачу, що включає наступне рівняння та початкові умови:

$$\begin{aligned} I \frac{d^2\Theta}{dt^2} + T_\eta + T_{align} &= 0 \\ \Theta(t=0) &= \Theta_0 \\ \frac{d\Theta}{dt}(t=0) &= 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Згідно [64], в основному рівнянні руху ВНТ під дією електричного поля доданки представлені наступним чином:

$$T_\eta = 8\pi\eta\nu \frac{d\Theta}{dt}, \quad T_{align} = \frac{1}{4}v\varepsilon_m \operatorname{Re}[\alpha^*]E^2 \sin 2\Theta, \quad (3.2)$$

де $\alpha^* = ((\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*)^2) / ([\varepsilon_m^* + (\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*)L_x](\varepsilon_p^* + \varepsilon_m^*))$ – поляризованість видозміненого поверхневого прошарку вуглецевої частинки, зануреної в полімер, якої вона набуває під дією електричного поля; $\varepsilon_{m,p}^* = \varepsilon_{m,p} - j \frac{\sigma_{m,p}}{\omega}$, $\varepsilon_{m,p}$, $\sigma_{m,p}$ – діелектричні проникності та провідності полімерного середовища і вуглецевої частинки; $\omega = 2\pi f$, f – частота електричного поля.

Для знаходження фактора деполаризації вуглецевої нанотрубки та графітової нанопластинки потрібно задати їх частинками певної форми (рис. 3.4). БВНТ розглядаємо як еліпсоїд, а для ГНП розглядаємо два випадки – частинка представлена як: еліпсоїд; сфероїд. Еліптичність БВНТ в наближенні еліпсоїда $e = \sqrt{1 - (2r_0/l)^2}$. Еліптичність ГНП в наближенні

еліпсоїда $e = \sqrt{1 - (h/2R)^2}$; в наближенні сфероїда – $e = (2R/h)\sqrt{1 - (h/2R)^2}$.

Тоді вирази для фактора деполяризації набувають наступного вигляду [108]:

– для еліпсоїда:

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^3} (\text{Arth } e - e); \quad (3.3)$$

– для сфероїда:

$$L_x = \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \arctan e), \quad L_x + 2L_R = 1. \quad (3.4)$$

В цих виразах L_x – фактор деполяризації для випадку співнаправлення зовнішнього електричного поля та осі x (див. рис. 3.4), L_R – фактор деполяризації для випадку направлення зовнішнього електричного поля вздовж радіуса ГНП.

Після розкладу в ряд, вирази для фактора деполяризації набувають наступних значень:

– для еліптичної БВНТ:

$$L_x = \frac{4r_0^2}{l^2} \left[\ln\left(\frac{l}{r_0}\right) - 1 \right]; \quad (3.5)$$

– для еліптичної ГНП:

$$L_x = \frac{h^2}{4R^2} \left[\ln\left(\frac{4R}{h}\right) - 1 \right]; \quad (3.6)$$

– для сферичної ГНП:

$$L_x \approx 1 - \frac{h(8\pi R^2 - 16hR + 3\pi h^2)}{32R^3}; \quad (3.7)$$

$$L_R \approx \frac{h(8\pi R^2 - 16hR + 3\pi h^2)}{64R^3}. \quad (3.8)$$

Крім того, для виділення особливостей морфології ГНП та БВНТ, об'єм нанотрубки було задано як об'єм пустотілого циліндра $v = \pi l(r_0^2 - r_i^2)$, в той час як об'єм графітової нанопластинки – це об'єм диска $v = \pi R^2 h$.

Момент інерції нанотрубки задано як момент інерції прямого тонкого

стержня довжиною l і масою m , вісь обертання перпендикулярна до стержня і проходить через його центр мас, $I = ml^2/12$. Момент інерції графітової нанопластинки задано як момент інерції диска з радіусом R і масою m , що обертається відносно осі, перпендикулярної до площини диска, $I = mR^2/2$.

Далі, застосовуючи всі вищесказані наближення, та задавши чисельні параметри, було здійснено обчислення зміни кута нахилу частинок різної морфології відносно напрямку дії АС електричного поля зі зростанням часу дії поля.

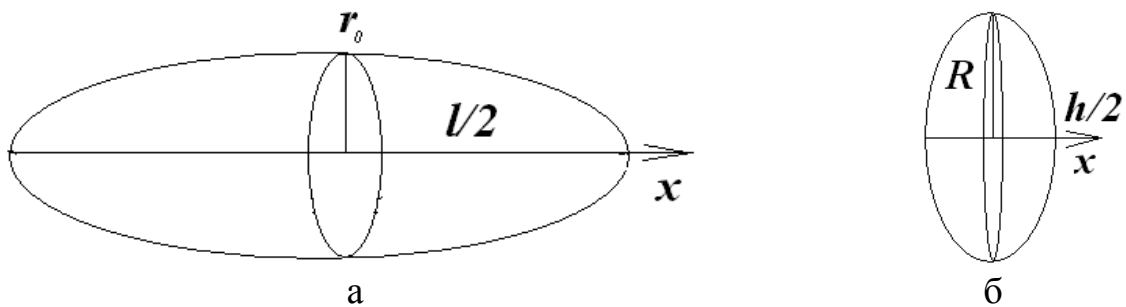


Рис. 3.4. Схематичне представлення вуглецевої нанотрубки (а) та графітової нанопластинки (б).

Згідно даних роботи [109], де за допомогою формули Нільсена (Nielsen) експериментальні концентраційні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності композитів з дрібнодисперсним графітом та вуглецевими нанотрубками були оцінені наступними виразами:

$$\varepsilon_{CNT}^* = 62.2 - 12.4 \times i, \quad \varepsilon_c^* = 34.3 - 13.4 \times i, \quad (3.9)$$

в розрахунках було взято: для ГНП $\varepsilon_{p(GNP)} = 34.3$, а для БВНТ $\varepsilon_{p(CNT)} = 62.2$.

Геометричні параметри частинок було взято з даних табл. 3.1. Щодо інших чисельних параметрів задачі, то $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м, $\eta = 0.75$ Па·с, $f = 15$ кГц, $\varepsilon_m = 2.8 \varepsilon_0$ [110], $\sigma_m = 10^{-6}$ См/м [64]. Провідності окремих частинок взято як $\sigma_{p(CNT)} = 10^3$ См/м [111], $\sigma_{p(GNP)} = 10^5$ См/м [112, 113].

На рис. 3.5 наведено криві, що відображають зміну кута нахилу частинки відносно напрямку вектора E змінного електричного поля зі зростанням часу дії поля, якщо L_x розраховано за формулами (3.5) та (3.6). Результати знайдено для двох значень напруженості поля: 1 кВ/м (рис. 3.5 а)

та 36 кВ/м (рис. 3.5 б) вважаючи, що в початковий момент часу частинка практично повністю розупорядкована ($\Theta(t=0) = \pi/2.05$).

З рис. 3.5 видно чітку кореляцію між аспектним співвідношенням частинок та часом їх упорядкування електричним полем. А саме, максимальний час впорядкування для частинки з найменшим аспектним співвідношенням ($\text{ГНП}_{\text{мін}}$). Для $\text{ГНП}_{\text{макс}}$ та $\text{ВНТ}_{\text{макс}}$ час впорядкування майже однаковий, також час впорядкування однаковий для $\text{ГНП}_{\text{сєр}}$ та $\text{ВНТ}_{\text{мін}}$.

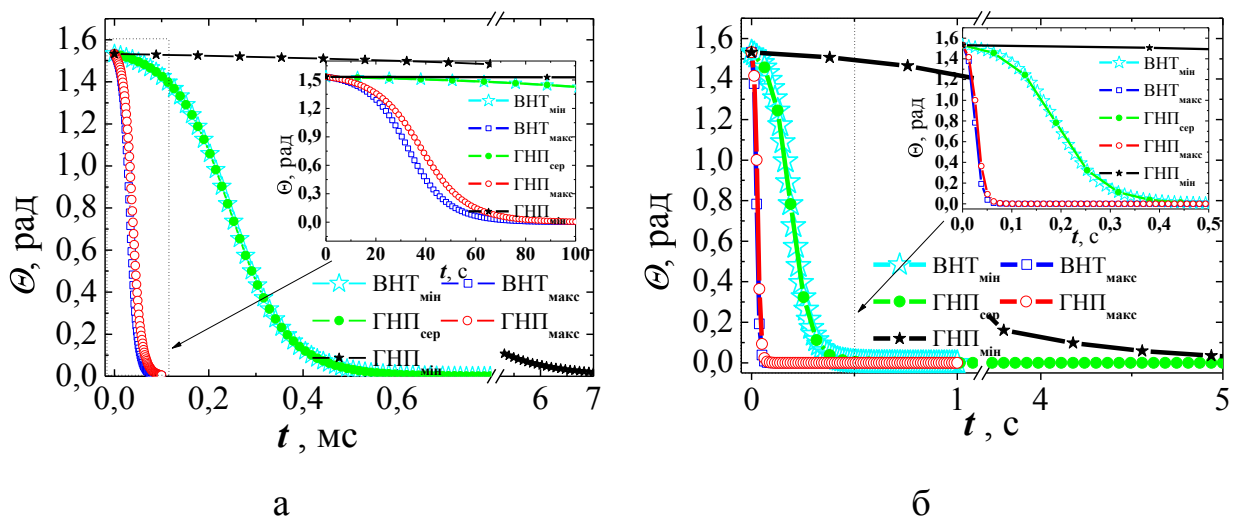


Рис. 3.5. Еволюція кута нахилу частинки вуглецевого наповнювача у наближенні еліпсоїдів для напруженостей змінного електричного поля 1 кВ/м (а) та 36 кВ/м (б).

На рис. 3.6 наведено значення фактора деполяризації, обчисленого за формулами (3.5) та (3.6) для ГНП та ВНТ. L_x являє собою геометричний фактор та залежить не від абсолютних значень півосей модельованих еліпсоїдів, а від їх відношення, тобто, є прямою функцією аспектного співвідношення частинки.

Тобто, фактор деполяризації є основним параметром задачі. А так як його вигляд залежить від морфології та розмірів частинки, характерний час повороту під дією електричного поля для ГНП та ВНТ відрізняється.

На рис. 3.7 наведено аналогічні до рис. 3.6 криві, що відображають зміну кута нахилу частинки ГНП відносно напрямку дії змінного електричного поля зі зростанням часу дії поля, якщо в рівнянні (3.1) використати L_R ,

обчислене за формулою (3.8). Результати знайдено для двох значень напруженості поля: 1 кВ/м (рис. 3.7 а) та 36 кВ/м (рис. 3.7 б) вважаючи, що в початковий момент часу частинка практично повністю розупорядкована ($\Theta(t=0) = \pi/2.05$). Для порівняння на цих же графіках наведено розрахунки $\Theta(t)$ для БВНТ (L_x обчислено за формулою (3.5)).

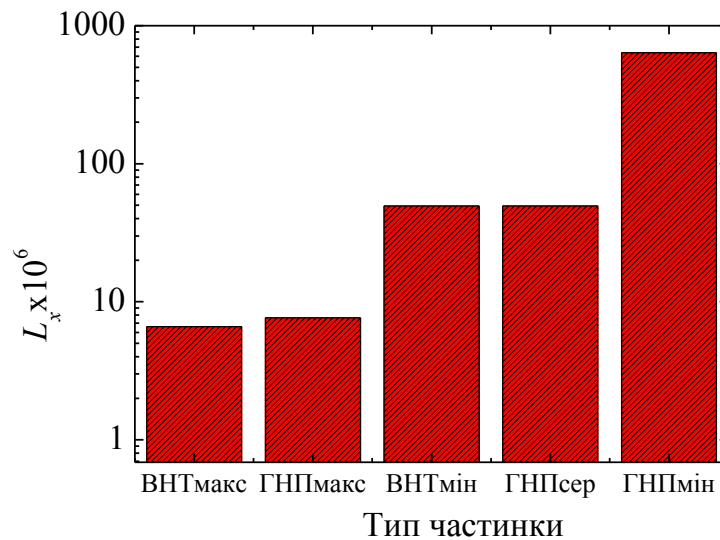


Рис. 3.6. Значення фактора деполаризації L_x залежно від типу частинки вуглецевого наповнювача.

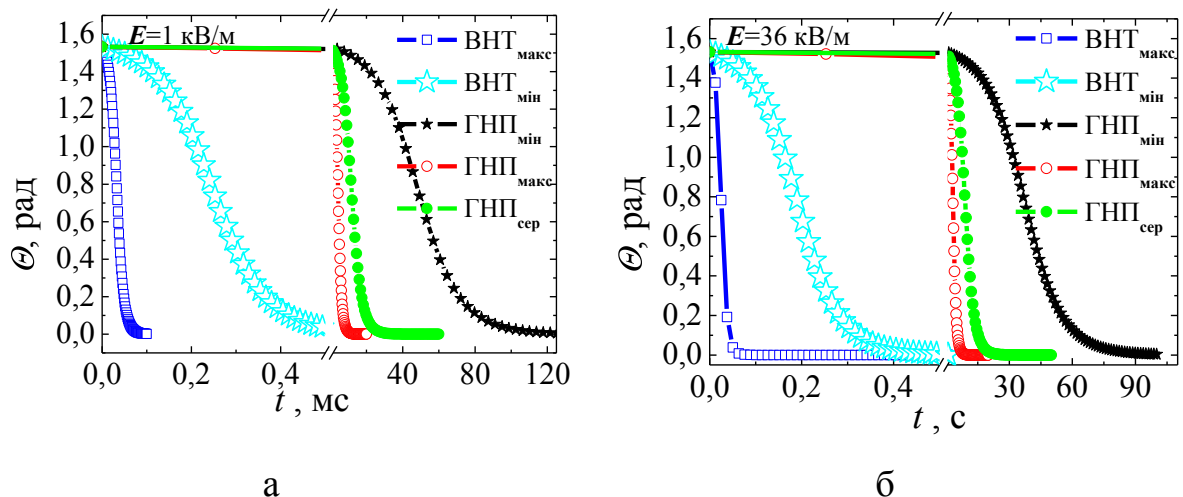


Рис. 3.7. Еволюція кута нахилу частинки вуглецевого наповнювача відносно напрямку електричного поля, розрахунки у наближенні еліпсоїдів для БВНТ та у наближенні сфероїдів для ГНП, для напруженостей змінного електричного поля 1 кВ/м (а) та 36 кВ/м (б).

На рис. 3.8 наведено залежність кута нахилу ГНП відносно напрямку прикладеного електричного поля від часу дії електричного поля у наближенні, що ГНП – це сфероїд, фактор деполяризації якого визначається виразом (3.7). Обчислення проведено для значень напруженості поля: 1 кВ/м (рис. 3.8 а) та 36 кВ/м (рис. 3.8 б) вважаючи, що в початковий момент часу частинка практично повністю розупорядкована ($\Theta(t=0) = \pi/2.05$).

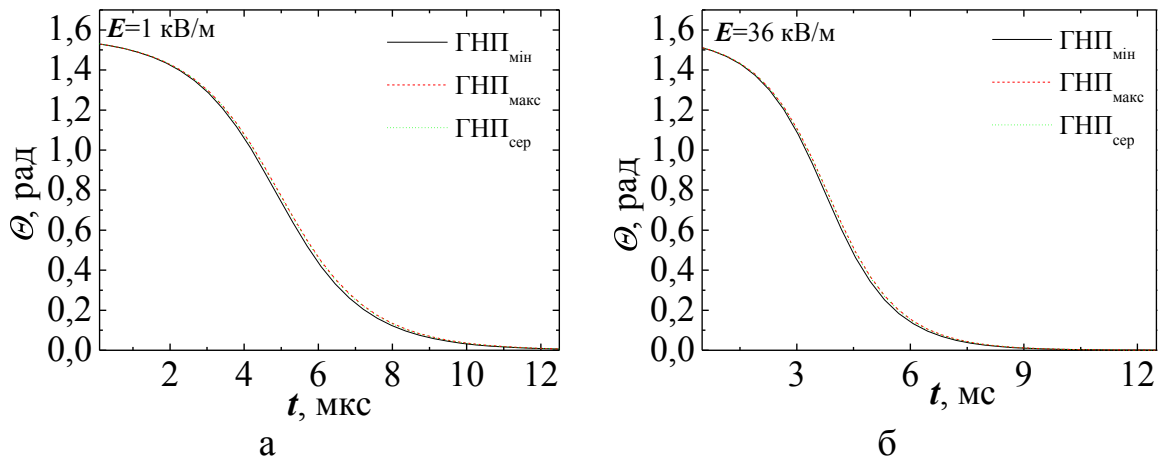


Рис. 3.8. Еволюція кута нахилу частинки ГНП відносно напрямку електричного поля, розрахунки у наближенні сфероїдів (L_x обчислено за формулою (3.3)) для напруженостей змінного електричного поля 1 кВ/м (а) та 36 кВ/м (б).

З аналізу даних, наведених на рис. 3.8, можна зробити наступні висновки: по-перше, у припущенні, що напрям електричного поля співпадає з віссю x ГНП (див. рис. 3.4) час повороту ГНП при дії електричного поля значно зростає в порівнянні з випадком, коли електричне поле прикладене вздовж радіуса ГНП. Причому, така поведінка спостерігається незалежно від значень аспектного співвідношення ГНП. По-друге, хід кривої відрізняється мінімально для частинок з різним аспектним співвідношенням, причому в певній точці часу в процесі впорядкування більш вирівняною є частинка ГНП з мінімальним аспектним співвідношенням $\text{ГНП}_{\text{мін}}$, в той час як $\text{ГНП}_{\text{сер}}$ та $\text{ГНП}_{\text{макс}}$ співпадають. Така поведінка зумовлена величиною деполяризуючого фактора, близькою до 1 для обох випадків.

Отже, проведені оцінки показують, що час повороту вуглецевої частинки під дією електричного поля залежить від її морфології та аспектного співвідношення. Варто відмітити, що застосована модель розглядає одну вуглецеву частинку, занурену в полімерну матрицю, в той час як в композиті міститься цілий ансамбль вуглецевих частинок з різними значеннями початкового кута нахилу відносно напрямку дії електричного поля. Це одна з причин, що зумовлюють кількісні відмінності реального та розрахованого часів орієнтування частинок по напрямку дії зовнішнього поля.

Крім того, на практиці досягти такого розподілення БВНТ в композиті, коли кожна трубка окремо виділена, дуже складно. Відомо, що ВНТ схильні сплутуватися в клубки внаслідок взаємодії поверхонь окремих ВНТ. Тому реально час орієнтування електричним полем об'ємних композитів з ВНТ є значно вищим, ніж було оцінено теоретично. Крім того, в'язкість композиту з БВНТ вища, ніж в'язкість композиту з ГНП при однаковому їх вмісту. Це було показано вимірами в'язкості композитів 0,5 мас. % БВНТ/ЕС та 0,5 мас. % ГНП/ЕС віскозиметром Fungilab Alpha Series. Динамічна в'язкість композиту з ГНП складає близько 50 мПа \times с, в той час як в'язкість композиту з БВНТ >500 мПа \times с. Всі перераховані фактори збільшують реальний час орієнтування БВНТ в порівнянні з розрахованим, тому експериментально не спостерігається співпадіння характерного часу повороту для БВНТ та ГНП.

Отже, як показали викладені результати дослідження динаміки процесу формування заданого розподілу вуглецевого наповнювача в КМ внаслідок дії електричного поля, вплив електричного поля в процесі виготовлення КМ є ефективним методом для отримання впорядкованого просторового розподілу вуглецевого наповнювача в полімерній матриці та процес формування анізотропної вуглецевої сітки залежить від багатьох параметрів, а саме, в'язкості та типу зв'язуючого середовища, величини та типу прикладеного електричного поля, характеристик вуглецевих частинок. Показано, що збільшення в'язкості рідкого середовища утруднює формування ланцюгів з вуглецевого наповнювача під дією електричного поля. Так, при в'язкості

композитного середовища $\eta > 15 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (зразок БВНТ-ЕД-20) формування ланцюгів БВНТ досягти не вдалося. Було спостережено лише повороти окремих частинок БВНТ по напрямку дії електричного поля. Щодо інших факторів процесу структурування БВНТ в КМ під дією електричного поля, показано, що при амплітудах прикладеного змінного або постійного електричного поля, менших 300 В, не вдається досягти структурування навіть низьков'язких композитних розчинів. Крім того, вплив електричного поля різних видів на КМ суттєво відрізняється. Для випадку прикладання до електродів, занурених в композитний розчин БВНТ/ЕС, постійної напруги, спостерігалися повороти частинок ВНТ по напрямку ліній напруженості електричного поля і формування ланцюгів, які з часом деградують, перетворюючись на агломерати ВНТ неправильної форми. На відміну від цього, при обробці композитного розчину БВНТ/ЕС змінним електричним полем частоти 15 кГц спостерігається утворення ланцюгів ВНТ, які з часом лише потовщуються, але загальної форми не змінюють.

Проведена експериментальна робота по дослідженню впливу електричного поля на КМ в процесі полімеризації, відмінностей у формуванні сітки БВНТ або ГНП в умовах обробки електричним полем для полімерів різної в'язкості в залежності від амплітуди та типу електричного поля, а також часу обробки електричним полем, аналіз результатів та наведені висновки дозволили обрати оптимальний режим виготовлення КМ БВНТ/ЕС та ГНП/ЕС із індукованим електричним полем розподілом наповнювача. Було виготовлено об'ємні КМ БВНТ/ЕС та ГНП/ЕС з випадковим та з заданим розподілом вуглецевого наповнювача, результати дослідження фізичних властивостей яких викладено в наступних пунктах Розділу 3.

3.2. Результати експериментальних досліджень електроопору композитних матеріалів, що містять орієнтований електричним полем нановуглецевий наповнювач

В рамках проведеного дослідження за методикою, описаною в Додатку Б, було експериментально знайдено значення питомого

електричного опору виготовлених КМ БВНТ/ЕС (вміст БВНТ в КМ варіювався в межах 0,05÷6 мас. %) та ГНП/ЕС (вміст ГНП в КМ варіювався в межах 0,5÷5 мас. %) з орієнтованим та з випадковим розташуванням нановуглецевого наповнювача в епоксидній матриці. Концентраційні залежності електропровідності в логарифмічному масштабі наведено на рис. 3.11. для КМ БВНТ/ЕС (а) та ГНП/ЕС (б) з випадковим та з впорядкованим розподілом наповнювачів. На графіках наведено об'ємний вміст наповнювача в КМ, знайдений за допомогою формул (2.1)–(2.5).

Відомо, що концентраційна залежність електропровідності композитів нановуглець/епоксидна смола зазвичай описується в рамках статистичної моделі перколяції, за якою зростання електропровідності з підвищенням вмісту провідного наповнювача в композиті відбувається за законом [18]:

$$\sigma_{dc}(\phi) \sim \sigma_n(\phi - \phi_{кр})^t \quad (3.10)$$

де $\phi_{кр}$ – умовна концентрація, прийнята на рівні $\sigma = 10^{-6}$ См/м, яку називають порогом перколяції, t – критичний індекс, σ_n – провідність наповнювача, є параметрами моделі.

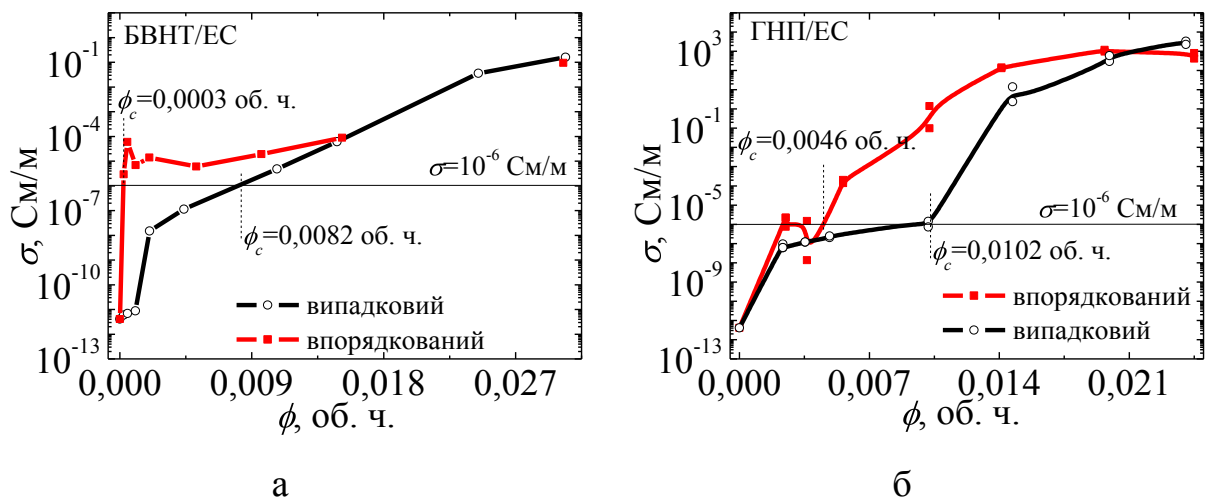


Рис. 3.11. Концентраційна залежність електропровідності КМ БВНТ/ЕС (а) та ГНП/ЕС (б) з випадковим та з впорядкованим (виміри σ в напрямку, що II напрямку дії електричного поля) розподілом наповнювача (у \log масштабі).

Як видно з рис. 3.11, найнижчі значення σ на графіках відповідають зразкам ЕС без вуглецевого наповнювача (σ на рівні 4×10^{-12} См/м). При

додаванні вуглецевого наповнювача (БВНТ або ГНП) електропровідність КМ підвищується, досягаючи рівня $\sigma=10^{-6}$ См/м при вмісту БВНТ $c=1.6$ мас. % (0,0082 об. ч.) та при вмісту ГНП $c=2$ мас. % (0,0102 об. ч.) для композитів з випадковим розподілом наповнювачів. Для КМ, отриманих під впливом електричного поля, перколяційний поріг складає $c=0.04$ мас. % (0,0003 об. ч.) у випадку наповнювача БВНТ та $c=0.84$ мас % (0,0046 об. ч.) у випадку ГНП. Таким чином, КМ ідентичного складу, залежно від методики виготовлення та розподілу наповнювача (випадковий, впорядкований), характеризуються різними значеннями перколяційного порогу.

Аналіз експериментальних даних у координатах $\log(\sigma)=f(\log(\phi-\phi_c))$ (рис. 3.12), показав, що для КМ з випадковим розподілом наповнювача в полімерній матриці отримані експериментальні дані добре описуються скейлінговою залежністю $\sigma\sim(\phi-\phi_c)^t$, в той час як значення $\sigma(\phi)$ не лягають на пряму в такому масштабі для КМ із заданим розподілом наповнювачів. Для КМ ГНП/ЕС з випадковим розподілом наповнювача параметр t склав 5,52, а для КМ БВНТ/ЕС з випадковим розподілом наповнювача – 4,97.

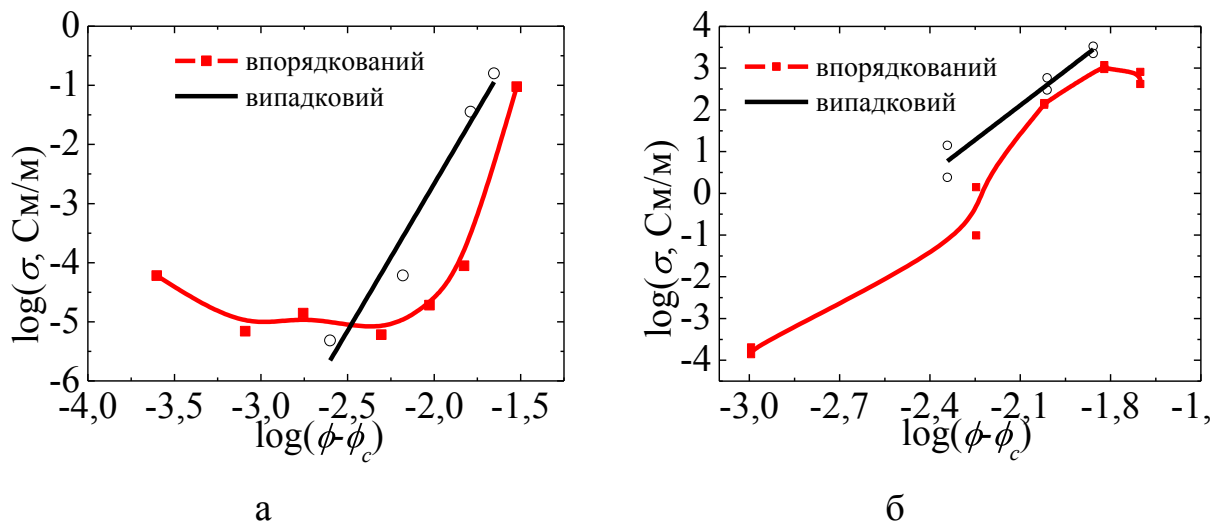


Рис. 3.12. Концентраційна залежність електропровідності нанокompозитів БВНТ/ЕС (а) та ГНП/ЕС (б) в $\log\text{-}\log$ масштабі.

Таким чином, концентраційна залежність електропровідності композитів із впорядкованим електричним полем розподілом наповнювача не може бути описана звичайною скейлінговою перколяційною залежністю, як це робиться

в статистичній перколяційній теорії. Статистична модель перколяції оперує ймовірностями провідних частинок в композиті створити провідний ланцюг при певному їх вмісті. Композити, отримані під впливом електричного поля, стають електропровідними при нижчому вмісті вуглецевого наповнювача за рахунок активізації так званої динамічної перколяції – явища, при якому провідний ланцюг в композиті утворюється примусово, за рахунок зовнішнього впливу, при такій кількості провідних частинок у полімерній матриці, якої було б недостатньо для статистичної перколяції.

Якщо порівняти форму кривих концентраційної залежності електропровідності для КМ БВНТ/ЕС та ГНП/ЕС, видно, що для ГНП електропровідність плавно зростає як для КМ з статистичним розподілом наповнювача, так і для КМ, отриманого під впливом електричного поля, в той час як для БВНТ спостерігається ріст, потім «плато», потім знову ріст електропровідності. Такі відмінності можна пояснити різною структурою провідного ланцюга в КМ з ГНП та БВНТ. В КМ з БВНТ формується каркасна структура, в той час як в КМ з ГНП - ланцюгова. Отже, в залежності від морфології частинок наповнювача існує різна структура провідного кластера: ланцюгова або взаємопроникаюча. Це, з нашої точки зору, зумовлює різну форму перколяційної кривої. Додавання ГНП в КМ плавно збільшує кількість провідних ланцюгів, в той час як у випадку використання в ролі наповнювача сплутаних БВНТ існує область, де збільшення їх кількості в композиті не має впливу на його електропровідність.

Для композитів ГНП/ЕС концентраційна залежність електропровідності є постійно зростаючою, що свідчить про те, що для обраного КМ вплив електричного поля є ефективним в області концентрацій безпосередньо перед статистичним порогом перколяції. Слід зазначити, що існування двох типів перколяційних переходів є характерною особливістю КМ, що під час виготовлення перебувають у низьков'язкому рідкому стані [114]. Так як вище значення перколяційного порогу визначається статистичною перколяційною теорією, його не можна змінити шляхом варіювання умов виготовлення КМ.

Статистичний перколяційний перехід визначається типом використовуваного в композиті наповнювача, його аспектним співвідношенням, станом поверхні наповнювача та полімеру, а також рівномірністю розподілу та вмістом наповнювача в полімерній матриці. Нижчий, динамічний перколяційний перехід можна легко зміщувати по осі концентрацій, активуючи переміщення частинок наповнювача в полімерній матриці, і, таким чином, сприяючи формуванню провідної сітки. Тобто, значення динамічного перколяційного переходу може змінюватись для різних методів виготовлення КМ однакового складу. У випадку орієнтування наповнювача впливом електричного поля динамічний (кінетичний) перколяційний поріг визначається не лише вищезгаданими параметрами, а й залежить від параметрів прикладеного електричного поля та в'язкості полімерної матриці.

Електроопір композитів БВНТ/ЕС було досліджено в поздовжньому та перпендикулярному напрямках зразків відносно прикладеного під час виготовлення композитів електричного поля. Було виявлено анізотропію електроопору для нанокompозитів БВНТ/ЕС з низьким вмістом наповнювача, виготовлених під впливом електричного поля (рис. 3.13).

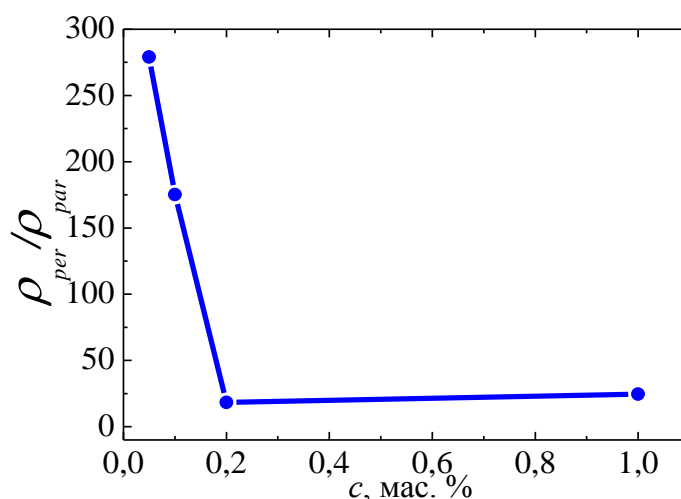


Рис. 3.13. Анізотропія електроопору нанокompозитів БВНТ/ЕС, виготовлених під впливом електричного поля, залежно від вмісту БВНТ в композиті.

Дані експериментальні виміри показали, що відношення ρ_{per}/ρ_{par} в КМ БВНТ/ЕС спадає з ростом концентрації наповнювача. Таку поведінку

відношення ρ_{per}/ρ_{par} можна пояснити не лише формуванням провідної сітки завдяки прямим кулонівським взаємодіям при підвищенні вмісту наповнювача в композиті, але й переміщеннями заряджених нанотрубок ближче одна до одної та формуванням товстих макроскопічних джгутів з БВНТ, густина яких росте з підвищенням концентрації БВНТ в композиті. Щодо композитів з ГНП, анізотропія електроопору була зафіксована лише у напрямку, перпендикулярному напрямку дії поля, що може бути пов'язано з осіданням частинок в композиті до завершення процесу полімеризації.

3.3. Діелектричні властивості композитів залежно від розподілу наповнювача в матриці

Електродинамічні властивості КМ БВНТ/ЕС, виготовлених за методикою, описаною в пункті 2.2.2. Розділу 2, були досліджені експериментально за допомогою мережевого аналізатора (Додаток Г.1.) в області частот падаючої електромагнітної хвилі 26-37.5 ГГц та 37-53 ГГц. На рис. 3.14 а наведено частотну залежність коефіцієнту пропускання КМ 0.05 мас. %, 0.2 мас. %, 1 мас. % БВНТ/ЕС для конфігурацій вимірювання, при яких вісь переважної орієнтації БВНТ при впливу електричного поля в процесі виготовлення співнаправлена з напрямом вектора E електромагнітної хвилі, та при перпендикулярному співвідношенні цих напрямків.

Як видно з рис. 3.14 б, незначне збільшення вмісту БВНТ в КМ від 0.05 мас. % до 1 мас. % помітно збільшує ослаблення ЕМВ в дослідженому діапазоні частот як для КМ із випадковим, так і з впорядкованим розподілом наповнювачів. Крім того, в області вищих частот падаючого ЕМВ коефіцієнт ослаблення досліджених КМ зростає (рис. 3.14 а).

Втрати на відбивання вище для композитів БВНТ/ЕС із орієнтованим розподілом наповнювача в порівнянні з композитами з таким же вмістом БВНТ, але з випадковим розподілом наповнювача. Але це стосується випадку співнаправлення осі переважної орієнтації БВНТ та напрямку вектора E ЕМВ. При вимірюванні втрат на відбивання для перпендикулярного співвідношення осі переважної орієнтації БВНТ та напрямку вектора E ЕМВ

взаємодія між падаючою електромагнітною хвилею та композитом значно зменшується, що приводить до зниження втрат на відбивання.

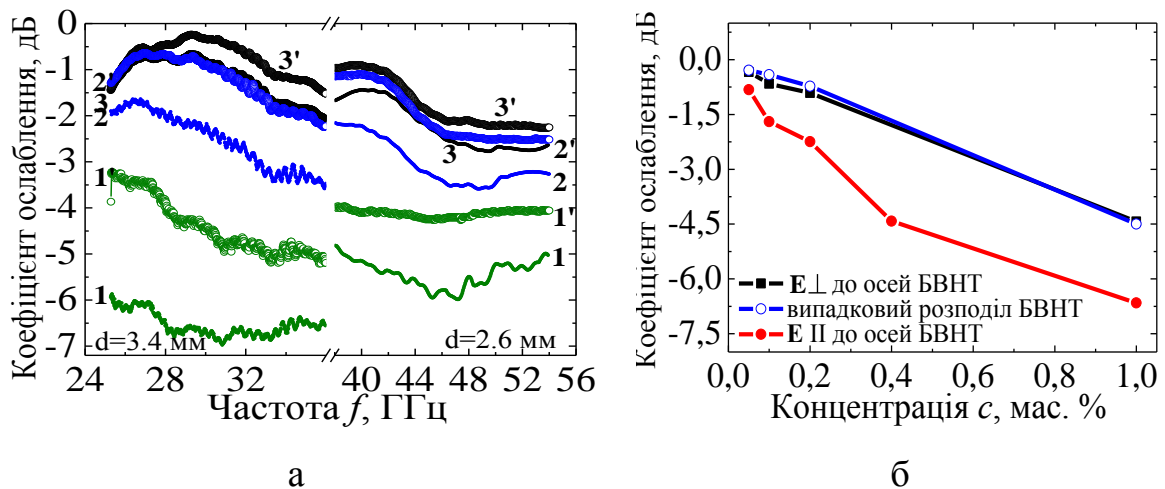


Рис. 3.14. а) Частотна залежність коефіцієнту пропускання КМ БВНТ/ЕС з вмістом БВНТ 1 мас. %, 0.2 мас. %, 0.05 мас. % для випадків: паралельне (криві 1, 2, 3 відповідно) та перпендикулярне (криві 1', 2', 3') співвідношення напрямків вектора E електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ; б) коефіцієнт пропускання КМ БВНТ/ЕС при частоті падаючої електромагнітної хвилі $f=26$ ГГц при паралельному, перпендикулярному співвідношенні напрямку вектора E електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ та для КМ з випадковим розподілом БВНТ в залежності від вмісту наповнювача.

На рис. 3.15 наведено частотні залежності дійсної ϵ' (рис 3.15 а) та уявної ϵ'' (рис. 3.15 б) частин комплексної діелектричної проникності для КМ БВНТ/ЕС у діапазоні частот 26-37.5 ГГц та 37-53 ГГц із вмістом БВНТ 0.05-1 мас. % для конфігурацій вимірювання, при яких вісь переважної орієнтації БВНТ при дії електричного поля в процесі виготовлення співнаправлена з напрямом вектору E ЕМВ, та при перпендикулярному співвідношенні цих напрямків. Як для паралельної, так і для перпендикулярної орієнтації БВНТ відносно вектора електричного поля E мікрохвильового ЕМВ, частотна залежність ϵ' зростає зі збільшенням концентрації БВНТ в КМ, що корелює із зростанням σ КМ при підвищенні вмісту БВНТ згідно формування неперервної провідної сітки в полімерній

матриці. Частотна залежність ε' для обох досліджених напрямків зразків слабо змінюється для КМ з нижчим вмістом БВНТ (0.05, 0.1, 0.2 мас. %), але тип залежності змінюється на спадаючий для КМ з більш високими концентраціями наповнювача. Діапазон зміни ε' складає 2.45÷4.6 для досліджених зразків (0.05-1 мас. %БВНТ/ЕС).

Як відомо, зовнішнє електромагнітне поле призводить до виникнення двох типів електричного струму в матеріалах: струм провідності внаслідок наявності вільних електронів та струм зміщення [115]. Саме струм зміщення вносить основний вклад у дійсну частину діелектричної проникності, що пов'язано з поляризаційними ефектами, включаючи неспарені точкові дефекти та поляризацію на границях [116].

Абсолютні значення ε'' композиту також зростають із збільшенням вмісту БВНТ в КМ. Тип залежності, як і для частотної залежності дійсної частини діелектричної проникності, змінюється із практично частотнонезалежної величини на спадну при підвищенні вмісту БВНТ в КМ. Фізично це означає, що в КМ при збільшенні вмісту БВНТ зростають втрати на поглинання ЕМВ. Діапазон зміни ε'' складає 0.1÷1 для досліджених КМ.

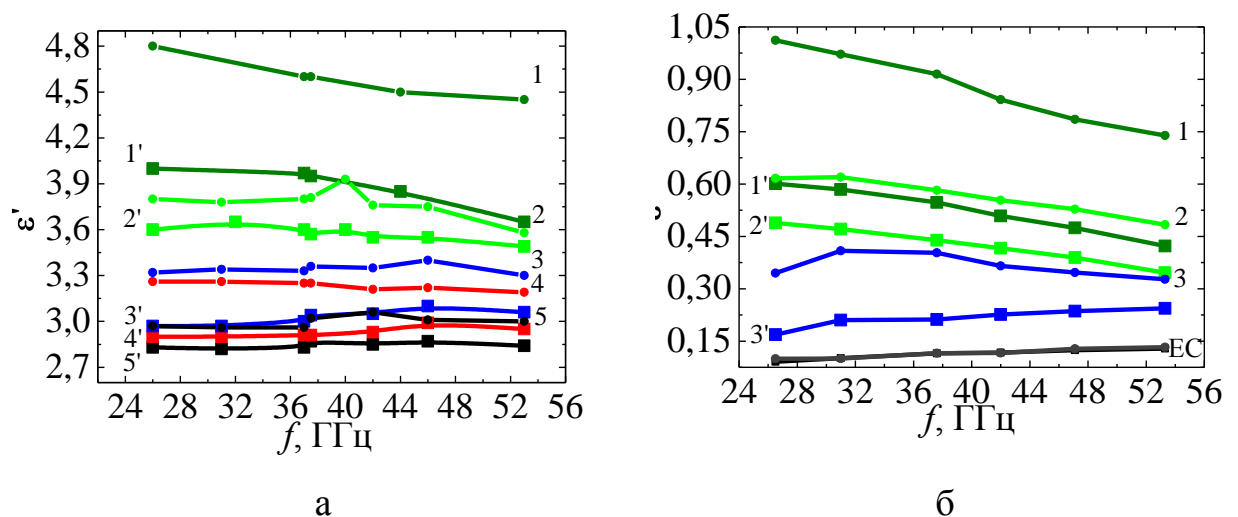


Рис. 3.15. Частотна залежність ε' (а) та ε'' (б) композитів БВНТ/ЕС з вмістом БВНТ 1, 0.4, 0.2, 0.1, 0.05 мас. % (паралельне (криві 1, 2, 3, 4, 5 відповідно) та перпендикулярне (криві 1', 2', 3', 4', 5') співвідношення напрямків вектора E електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ).

Відмітимо, що наявність впорядкованого розподілу БВНТ в матриці призводить до виникнення анізотропії діелектричної проникності композиту. При співнаправленні осі переважної орієнтації БВНТ та напрямку вектора E ЕМВ ε вище, ніж коли ці напрямки перпендикулярні.

Як відомо, втрати на розсіювання ЕМВ в досліджуваному матеріалі відображаються величиною, що носить назву тангенса діелектричних втрат:

$$tg\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (3.11)$$

Частотна залежність тангенсу діелектричних втрат для композитів БВНТ/ЕС (до 1 мас. % БВНТ) наведена на рис. 3.16. Найвищих значень $tg\delta$ набуває при найнижчій частоті із дослідженого діапазону (26.5 ГГц). При паралельному співвідношенні осі переважної орієнтації БВНТ та напрямку вектора E ЕМВ $tg\delta$ складає 0.22 при 26.5 ГГц, а при перпендикулярному – 0.16 для композиту 1 мас. % БВНТ/ЕС з впорядкованим розподілом БВНТ.

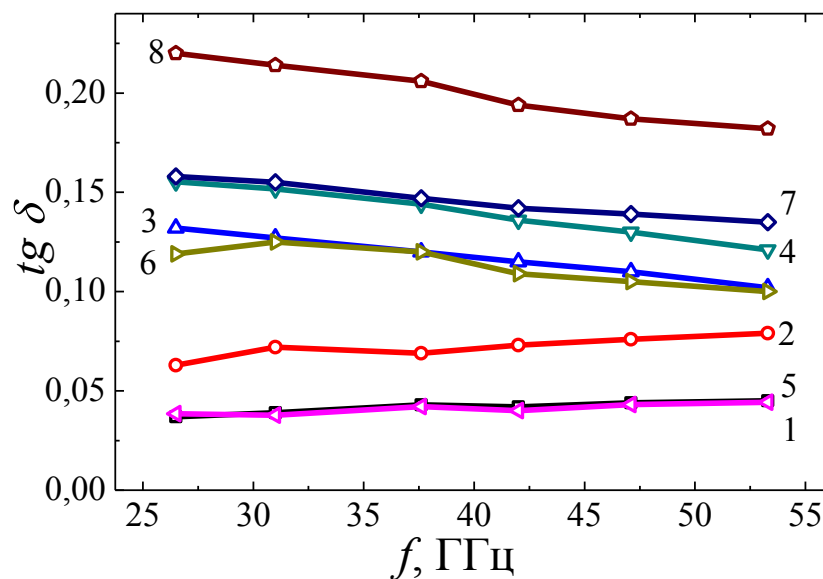


Рис. 3.16. Частотна залежність тангенсу діелектричних втрат КМ БВНТ/ЕС при перпендикулярному (криві 1, 2, 3, 4) та паралельному (криві 5,6,7,8) співвідношенні напрямків вектора E ЕМВ та осі переважної орієнтації БВНТ (вміст БВНТ в композитах 0, 0.2, 0.4 та 1.0 мас.% відповідно).

Як бачимо з рис. 3.15 та 3.16, анізотропія частотної залежності діелектричної проникності, на відміну від анізотропії електропровідності, зростає із збільшенням вмісту БВНТ в композиті.

Застосовуючи формулу

$$\sigma_m = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (3.12)$$

знайдені значення діелектричної проникності ε'' можна перерахувати в електропровідність у мікрохвильовому діапазоні σ_m .

На рис. 3.17 (а) представлено частотну залежність σ_m для композитів БВНТ/ЕС із впорядкованим розподілом БВНТ, а на рис. 3.17 (б) – концентраційну залежність σ_m , знайдену при частоті ЕМВ 31 ГГц.

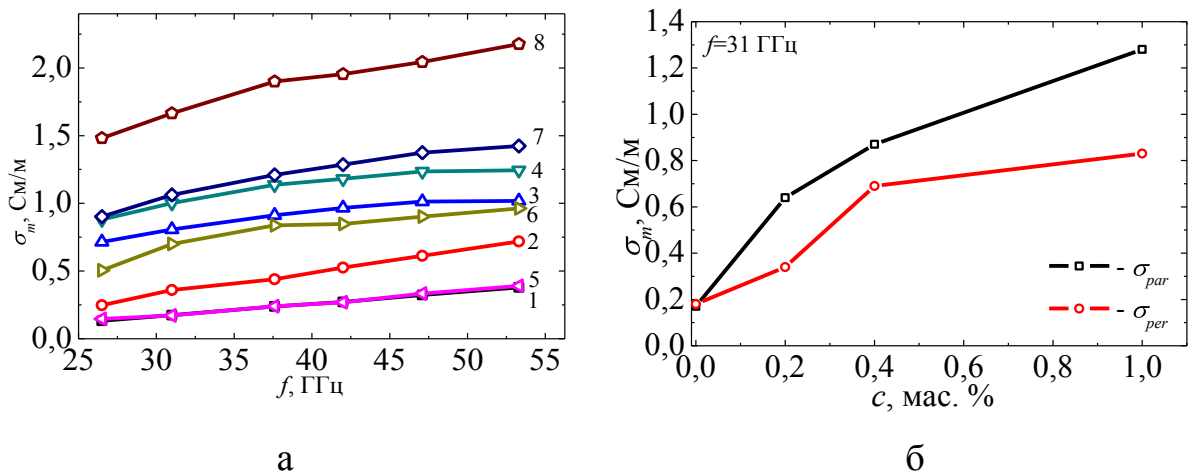


Рис. 3.17. а) Частотна залежність мікрохвильової провідності для різних співвідношень напрямку вектора E ЕМВ та осі переважної орієнтації БВНТ залежно від вмісту БВНТ в КМ: при перпендикулярному (криві 1, 2, 3, 4) та паралельному (криві 5, 6, 7, 8) співвідношенні напрямків вектора E ЕМВ та осі переважної орієнтації БВНТ (вміст БВНТ в КМ 0, 0.2, 0.4 та 1.0 мас.% відповідно); б) Концентраційна залежність мікрохвильової провідності для різних співвідношень напрямків поширення електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ при частоті ЕМВ 31 ГГц.

Порівнявши ці розрахунки з результатами, представленими на рис. 3.11, бачимо, що мікрохвильова провідність на 4-5 порядків вища за електропровідність на постійному струмі для відповідних КМ БВНТ/ЕС. Це свідчить про високі мікрохвильові втрати у досліджених КМ. В той же час, σ_m , знайдена для чистого полімеру, теж відрізняється від відповідної σ_{DC} . Це свідчить про те, що розсіювання ЕМВ відбувається не лише на вуглецевому наповнювачі композиту, а й в самій полімерній матриці. Тобто, знайдена

мікрохвильова провідність σ_m відображає не окремо притаманну БВНТ мікрохвильову провідність, а є комплексною величиною, що відображає поглинаючі властивості композиту в цілому. В роботі [117] зазначають, що мікрохвильова провідність наповнювача, взагалі кажучи, може бути обчислена із σ_m композиту, застосовуючи теорію ефективного середовища. Але для частинок наповнювача з високим аспектним співвідношенням або неправильної геометричної форми ця методика залишається нерозробленою.

Анізотропія мікрохвильової провідності $\sigma_{m\ par}/\sigma_{m\ per}$ досліджених композитів БВНТ/ЕС із впорядкованим розподілом наповнювача значно нижче, ніж анізотропія σ_{DC} та змінюється в діапазоні 1.26-2.04, зростаючи із вмістом БВНТ в композиті. Слід зазначити, що чистий полімер, при виготовленні вміщений в електричне поле, також виявляє незначну анізотропію провідності в мікрохвильовому діапазоні σ_m , що може бути пов'язано або із частковим вирівнюванням полімерних молекул під дією електричного поля, або із недосконалістю досягнення рівномірного розподілу отверджувача в рідкій епоксидній смолі в процесі виготовлення.

Також до різниці значень σ_m та σ_{DC} призводять відмінності електротранспорту в досліджених КМ при дії постійного електричного поля та при дії змінного електричного поля мікрохвильового ЕМВ. В постійному електричному полі в КМ відбувається міграція заряду від трубки до трубки, в той час як змінне мікрохвильове ЕМВ генерує нескінченно малі зміщення зарядів в околі їх початкових позицій, що за півперіод ЕМВ складають:

$$s = 2^{-1/2} \mu E_0 / 2f, \quad (3.13)$$

де μ – рухливість електрона в БВНТ, E_0 – максимальне електричне поле у хвилеводі, f – частота ЕМВ. E_0 розраховується для основної моди H_{10} при діючій потужності ЕМВ 1 мВт в експерименті.

Припустивши, що рухливість електрона $\mu \sim 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ [118], знайдемо, що середнє зміщення заряду за півперіод складає $s = 15.5 \text{ нм}$ при $f = 53.3 \text{ ГГц}$ та $s = 28.5 \text{ нм}$ при $f = 26.5 \text{ ГГц}$. Такі значення s є верхніми межами наближеного обчислення, так як при обчисленні було взято максимальне E_0 .

Отже, зміщення заряду у дослідженому частотному діапазоні є меншим, ніж середня довжина вільного пробігу електрона в БВНТ, що складає <100 нм у припущенні, що електротранспорт в БВНТ квазібалістичний [119], та є порівнянним із діаметром БВНТ.

Завдяки формі БВНТ та створенню заданого розподілу БВНТ в епоксидній матриці під дією електричного поля в процесі виготовлення, при взаємодії ЕМВ із досліджуваними композитами БВНТ/ЕС в залежності від співвідношення напрямку вектора електричного поля ЕМВ \mathbf{E} та осі переважної орієнтації БВНТ, в зразку виникає струм різної густини. Максимальний струм, максимальна електропровідність та максимальні мікрохвильові втрати реалізуються при паралельному співвідношенні осі переважної орієнтації БВНТ та напрямку вектора \mathbf{E} ЕМВ.

Для пояснення змін діелектричної проникності у композитах БВНТ/ЕС з впорядкованим розподілом наповнювача в порівнянні з КМ з випадковим розподілом наповнювача була застосована модифікована модель Максвелла-Гарнета [120], що містить як параметр розподіл БВНТ за ступенем вирівняності. Ця модель ґрунтується на теорії ефективного середовища.

Тензор діелектричної проникності анізотропного композиту із віссю переважної орієнтації БВНТ, умовно названою y , записується так:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

де ε_{\parallel} – діелектрична проникність КМ БВНТ/ЕС паралельно до осі переважної орієнтації БВНТ (вісь y в даному записі); ε_{\perp} – діелектрична проникність композиту БВНТ/ЕС перпендикулярно до осі переважної орієнтації БВНТ.

Компоненти тензора діелектричної проникності, в теорії Максвелла-Гарнета, розраховуються наступним чином [120]:

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_h + \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0}, \quad \varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_h + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0}, \quad (3.15)$$

де $N = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \frac{\rho_{pol}}{\rho_{CNT}} \frac{1}{\pi R^2 l}$ – кількість БВНТ на одиницю об'єму, α_{\perp} – поляризованість КМ БВНТ/ЕС перпендикулярно до осі переважної орієнтації БВНТ; α_{\parallel} – поляризованість КМ БВНТ/ЕС паралельно до осі переважної орієнтації БВНТ; ε_h – діелектрична проникність полімерної матриці; ε_0 – електрична стала; γ – масова доля ВНТ в композиті; ρ_{pol} – густина полімеру; ρ_{CNT} – усереднена густина ВНТ; R – радіус ВНТ; l – довжина ВНТ.

В роботі [121] показано, що компоненти тензора поляризованості для композиту з впорядкованим розподілом ВНТ можуть бути знайдені з наступного рівняння:

$$\alpha_{ii}^0 = \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \psi'(\theta, \varphi) \alpha_{ii}(\theta, \varphi) \sin \Theta d\theta d\varphi, \quad (3.16)$$

де $\psi'(\theta, \varphi)$ – функція розподілу ВНТ в деформованому композиті; $\alpha_{ii}(\theta, \varphi)$ – компоненти тензора поляризованості; кути θ , φ визначають положення ВНТ в сферичній системі координат,

$$\psi'(\theta, \varphi) = \frac{\chi^2}{2\pi[\chi^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta (\chi^2 \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi)]^{3/2}}, \quad (3.17)$$

$$\alpha_{xx} = \alpha_c \cos^2 \theta; \quad \alpha_{yy} = \alpha_c \sin^2 \theta \sin^2 \varphi; \quad \alpha_{zz} = \alpha_c \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$$

χ – відносний ступінь впорядкування, α_c – осьова (поздовжня) поляризованість вуглецевої нанотрубки.

Для поздовжньої та поперечної поляризованостей БВНТ було застосовано співвідношення (1.14), знайдені згідно чисельних розрахунків, проведених в [67]. Вважалось, що поперечна поляризованість нанотрубок з аспектним співвідношенням $l/R \gg 1$ знехтувано мала в порівнянні з поздовжньою. У проведених розрахунках було взято R та l як 10 нм та 10 мкм відповідно, $\alpha_c = 3.24 \times 10^{-31} \text{ Ф} \times \text{м}^2$.

Застосовуючи згадані вище рівняння, було розраховано концентраційну залежність діелектричної проникності композитів БВНТ/ЕС з впорядкованим

та з випадковим розподілом наповнювачів. Результати розрахунку співставлені з експериментальними даними на рис. 3.18.

Розрахована концентраційна залежність діелектричної проникності найкраще описує експериментальні результати, якщо за поляризованість ВНТ прийняти число $\alpha_c = 3.24 \times 10^{-31} \text{ Ф} \times \text{м}^2$ та вважати фактор анізотропії $\chi = 2$, що відповідає досить високому ступеню впорядкування БВНТ під впливом електричного поля.

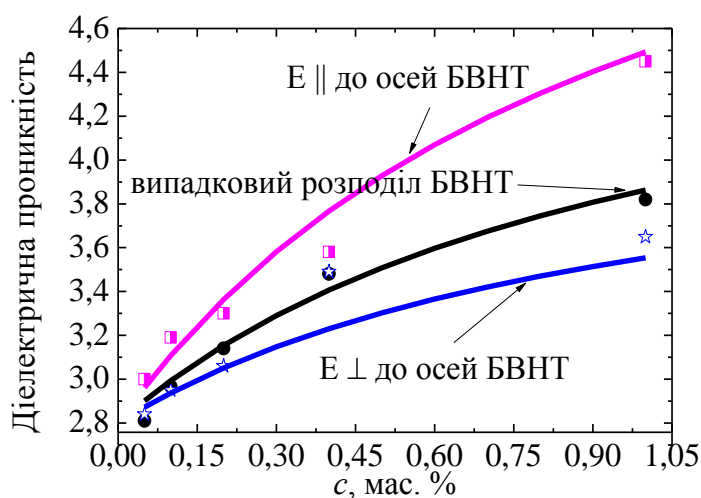


Рис. 3.18. Концентраційна залежність діелектричної проникності композитів БВНТ/ЕС (при 53 ГГц) з випадковим та з впорядкованим (значення знайдені для напрямку зразків паралельно та перпендикулярно до осі переважної орієнтації БВНТ) розподілом наповнювачів. Точками позначено експериментальні дані, лініями – розрахунок.

Для оцінки поглинальної здатності досліджуваних КМ БВНТ/ЕС із випадковим та з заданим розподілом наповнювача, за методикою, представленою в Додатку Г.1. Розділу 2, було експериментально досліджено частотну залежність інтенсивності відбитого композитами ЕМВ. На рис. 3.19 наведено експериментальні результати вимірювання частотної залежності втрат на відбивання (RL) (у діапазонах частот 26-38 ГГц та 38-53 ГГц) для КМ БВНТ/ЕС із вмістом наповнювача від 0,05 до 1 мас. % для випадків паралельного та перпендикулярного співвідношення вектора E

електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ. Чим більшим є абсолютне значення RL , тим сильнішою є поглинальна здатність композиту.

Збільшення вмісту БВНТ в КМ приводить до значного зросту абсолютного значення піку поглинання ЕМВ та його ширини. Також варто відмітити анізотропію частотних залежностей втрат на відбивання. А саме, для паралельного співвідношення напрямків вектора E ЕМВ та осі переважної орієнтації БВНТ абсолютні значення величини вдвічі вищі, ніж для перпендикулярного їх співвідношення.

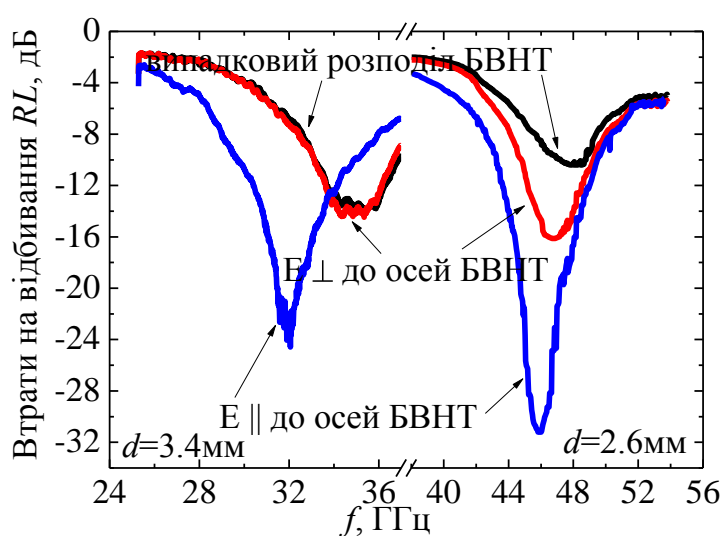


Рис 3.19. Частотна залежність втрат на відбивання в КМ 1 мас. % БВНТ/ЕС з випадковим розподілом БВНТ та з впорядкованим розподілом БВНТ для паралельного та перпендикулярного співвідношення напрямку вектора E електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ.

Положення піку поглинання, його абсолютне значення та ширина залежать як від вмісту БВНТ в КМ, так і від співвідношення напрямків вектора E ЕМВ та осі переважної орієнтації БВНТ. Ці параметри для композитів 0.4 мас. % та 1 мас. % БВНТ/ЕС із впорядкованим та з випадковим розподілом БВНТ наведено в табл. 3.4. Положення піку поглинання практично не залежить від характеру розподілу БВНТ в КМ та зсувається в область нижчих частот при збільшенні вмісту БВНТ.

Відомо, що при поширенні електромагнітної хвилі у середовищі

Поглинаючі властивості композитів 0.4 мас. % та 1 мас. % БВНТ/ЕС.

Вміст БВНТ	Значення піку RL (дБ), $E=0$	Значення піку RL (дБ), E_{\perp} осі переважної орієнтації БВНТ	Значення піку RL (дБ), E_{\parallel} осі переважної орієнтації БВНТ	Положення піку поглинання f , (ГГц) $E=0$	Положення піку поглинання f , (ГГц), E_{\perp} осі переважної орієнтації БВНТ	Положення піку поглинання f , (ГГц), E_{\parallel} осі переважної орієнтації БВНТ	Ширина піку при $RL \leq 10$ дБ, (ГГц), $E=0$	Ширина піку при $RL \leq 10$ дБ, (ГГц), E_{\perp} осі переважної орієнтації БВНТ	Ширина піку при $RL \leq 10$ дБ, (ГГц), E_{\parallel} осі переважної орієнтації БВНТ
$f=(26\div 38)$ ГГц, $d=3.4$ мм									
0,4	-14.4	-12.9	-14.92	36.9	36.11	34.92	3.27	2,51	3.93
1	-13.8	-14.25	-23.79	35.3	34.92	32,06	3.75	3.51	5.15
$f=(38\div 53)$ ГГц, $d=2.6$ мм									
0,4	-10	-12.43	-11,5	48.7	49.26	46.88	0	2,35	1.88
1	-10.38	-16.57	-31.37	48.2	47.57	45.93	1.6	4.72	6.35

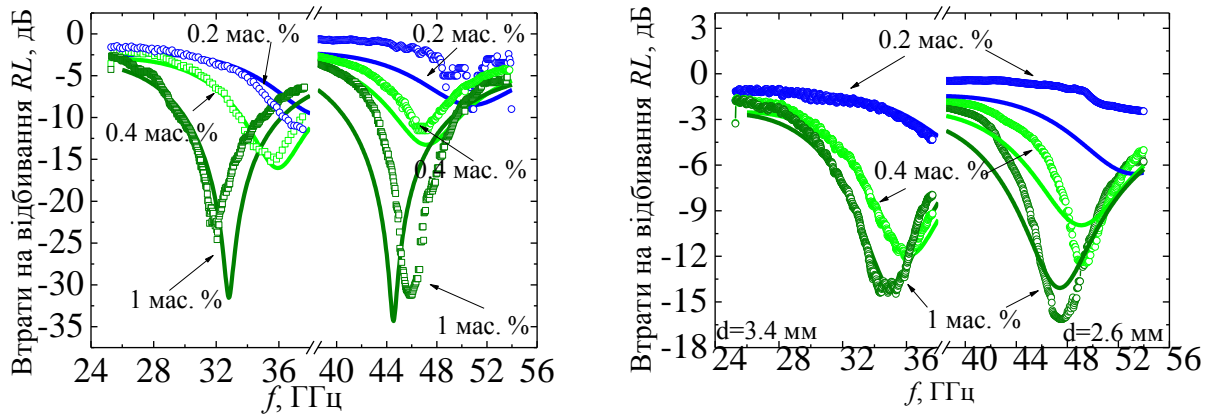
відбиваюча здатність залежить від багатьох факторів, не лише від діелектричної проникності. Важливими параметрами є товщина зразка та частота ЕМВ. Для дослідження можливості розширення діапазону сильного поглинання ЕМВ та підвищення значення піку поглинання для композитів з низьким вмістом БВНТ, було змодельовано втрати на відбивання (RL , дБ) за теорією *transmission line*. Втрати на відбивання електромагнітної хвилі RL при нормальному падінні на поверхню одношарового матеріалу, що закорочений ідеально електропровідною металевою пластиною, можна записати як [122]:

$$R = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad (3.18)$$

де $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0}$ – хвильовий опір вільного простору, $Z_{in} = \sqrt{\mu_0 \mu / \varepsilon_0 \varepsilon} (\tanh j2\pi f \sqrt{\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon} d)$ – вхідний опір на межі розділу вільного простору та досліджуваного матеріалу.

На рис. 3.20 наведено співставлення експериментальних результатів $RL(f)$ із розрахунками. $RL(f)$ було змодельовано для композитів БВНТ/ЕС з різним вмістом наповнювача в залежності від товщини зразка, використовуючи знайдені експериментально ε' та ε'' . При моделюванні було знехтувано внеском магнітних втрат та магнітною проникністю композитів у мікрохвильове поглинання. Як показано в [122], для КМ БВНТ/ЕС значення тангенсу магнітних втрат мале, і $\tan \delta$ значно перевищує тангенс магнітних втрат для КМ з різним вмістом БВНТ. Таким чином, ми вважаємо, що основний вклад у мікрохвильове поглинання дають діелектричні втрати. Як видно з рис. 3.20, навіть таке представлення теоретичних результатів добре узгоджується з експериментальними даними.

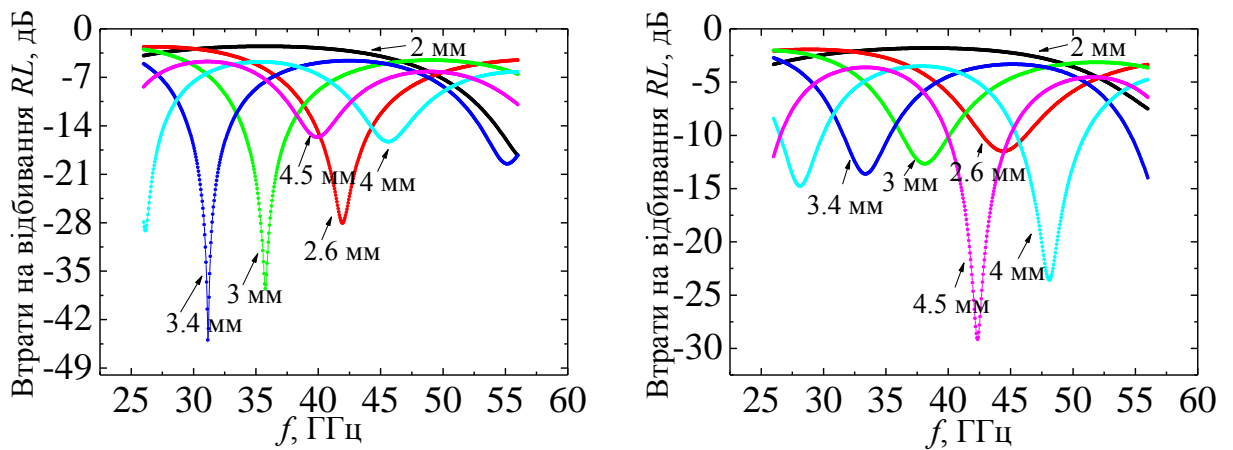
Проаналізуємо рис. 3.21, де представлено теоретичні залежності втрат на відбивання для різних товщин зразка для композитів БВНТ/ЕС з різними орієнтаціями електромагнітного поля E до осі переважної орієнтації БВНТ. Зокрема, як видно з рис. 3.21, значення піку поглинання сильно зростає із збільшенням товщини зразка у випадку паралельного співвідношення



а

б

Рис 3.20. Співставлення експериментальних даних та розрахунків частотних залежностей втрат на відбивання КМ БВНТ/ЕС з різним вмістом БВНТ для паралельного (а) та перпендикулярного (б) співвідношення напрямків вектора E електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ.



а

б

Рис. 3.21. Частотна залежність втрат на відбивання для композиту 1 мас. % БВНТ/ЕС різної товщини для паралельного (а) та перпендикулярного (б) співвідношення напрямків вектора E електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ.

напрямків вектора E ЕМВ та осі переважної орієнтації БВНТ, в той час як практично не залежить від товщини зразка для їх перпендикулярного співвідношення у діапазоні частот 25÷45 ГГц.

Зміни значень піку RL , ширини піку на $RL=10$ дБ та значення піку поглинання із товщиною зразка для КМ 1 мас. % БВНТ/ЕС для паралельного та перпендикулярного співвідношення напрямків представлено на рис. 3.22.

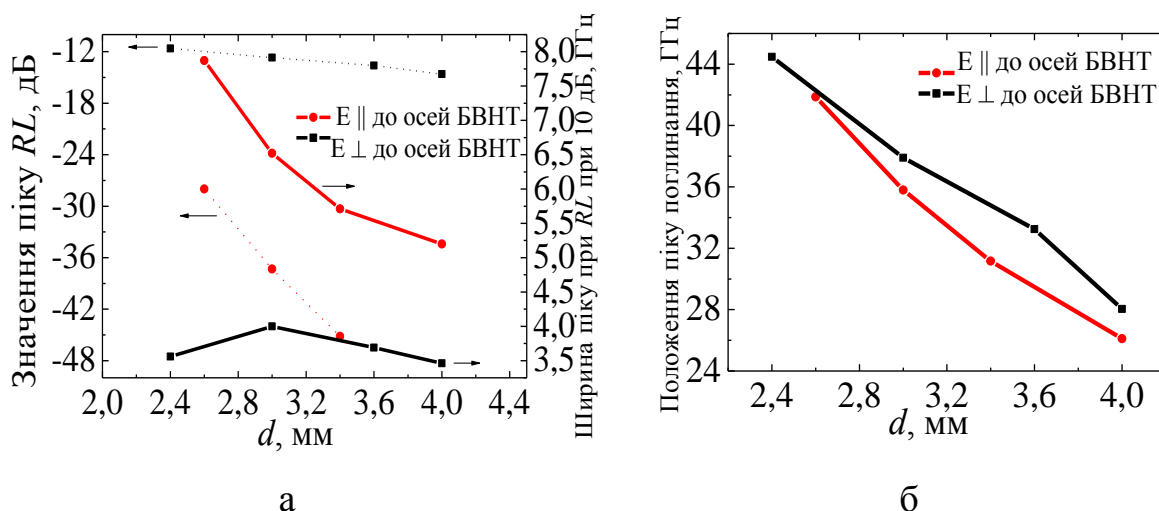


Рис. 3.22. Значення піку RL (а, ліва вісь), ширина піку при $RL=10$ дБ (а, права вісь) та положення піку поглинання на осі частот (б) для різних товщин композиту 1 мас. % БВНТ/ЕС для паралельного та перпендикулярного співвідношення напрямку вектора E електромагнітної хвилі та осі переважної орієнтації БВНТ.

Варто наголосити, що анізотропія цих характеристик досить висока: при товщині зразка $d=3.4$ мм значення піку поглинання відрізняється більш ніж в три рази залежно від співвідношення між напрямком поширення електромагнітної хвилі та віссю переважної орієнтації БВНТ. Також спостерігається анізотропія ширини смуги пропускання на рівні 10 дБ для КМ із впорядкованим розподілом БВНТ в матриці, ширина смуги поглинання росте при зменшенні товщини зразка та при $d=2.6$ мм досягає досить високого значення (7.8 дБ). Щодо положення піку поглинання, характер розподілу БВНТ в полімерній матриці слабо впливає на цей параметр.

3.4. Висновок до розділу

1. Отримано композити БВНТ/ЕС та ГНП/ЕС з різним характером розподілу наповнювача: випадковим (статистичним) та впорядкованим (заданим дією електричного поля в процесі виготовлення композиту).

2. На основі дослідження характеру розподілу наповнювача в композиті методом оптичної мікроскопії та в результаті проведених модельних розрахунків встановлено вплив морфології наповнювача на особливості формування провідної сітки в композиті під дією електричного поля. Основними параметрами процесу є в'язкість композитного розчину, конфігурація та амплітуда прикладеного електричного поля, тривалість його дії. Незбіг характерного часу орієнтування вуглецевих частинок різних типів, отриманого експериментально в результаті оптичних досліджень, з результатами моделювання, пов'язано з агломерацією вуглецевих наночастинок при значному їх вмісті в композиті та розподілом частинок за розмірами, що не було враховано при моделюванні.

3. Дослідження електричних властивостей композитів показали, що перерозподіл вуглецевого наповнювача в епоксидній матриці під дією електричного поля в процесі виготовлення впливає на характер провідності композиту. А саме, концентраційна залежність електропровідності композитів характеризується двома перколяційними переходами:

-статистичним, що відбувається згідно з класичною теорією перколяції при досягненні певного вмісту наповнювача;

-динамічним, що відбувається при нижчому вмісту вуглецевого наповнювача в композиті та зумовлений дією зовнішніх чинників.

Форма перколяційної кривої визначається типом вуглецевого наповнювача та утвореного провідного кластера. При цьому чітко виражені два перколяційні переходи спостерігаються у випадку використання як наповнювача вуглецевих нанотрубок, для яких характерна взаємопроникаюча каркасна структура, в той час як у випадку графітових нанопластинок (ланцюгова структура провідного кластера) перехід розмитий.

4. Показано, що у композитах БВНТ/ЕС з низьким вмістом БВНТ, що були виготовлені під дією електричного поля, є анізотропія електропровідності. В напрямку орієнтації БВНТ електропровідність вища, ніж в перпендикулярному напрямку. Ефект спадає з підвищенням вмісту БВНТ в композиті внаслідок підвищення електростатичної взаємодії наповнювача та перехрещення провідних ланцюгів.

5. Вперше експериментально отримано концентраційні залежності діелектричної проникності композитів, виготовлених під дією електричного поля, і виявлена анізотропія ε відносно співвідношення осі переважної орієнтації БВНТ і напрямку вектора \mathbf{E} ЕМВ, та показано, що поведінка $\varepsilon(c)$ описується в рамках моделі Максвелла-Гарнета, якщо фактор анізотропії $\chi=2$.

6. Дослідження електродинамічних параметрів композитів БВНТ/ЕС в діапазоні частот падаючого ЕМВ 26-53 ГГц показало, що:

- мікрохвильова провідність композитів БВНТ/ЕС з вмістом БВНТ до 1 мас. %, що були виготовлені під дією електричного поля, є анізотропною, але величина анізотропії значно нижче, ніж для σ_{DC} ;

- при співнаправленні осі переважної орієнтації БВНТ та напрямку вектора \mathbf{E} ЕМВ коефіцієнт ослаблення ЕМВ вище, ніж при перпендикулярному їх співвідношенні.

7. Результати дослідження електродинамічних властивостей КМ БВНТ/ЕС показали, що поглинання ЕМВ в КМ БВНТ/ЕС обумовлено, в основному, діелектричними втратами мікрохвильового поля в КМ. Амплітуда піку поглинання та його ширина на залежностях $RL(f)$ сильно залежать не тільки від концентрації БВНТ в КМ і товщини зразків, але і від характеру розподілу БВНТ щодо напрямку вектора \mathbf{E} ЕМВ. Значення піку поглинання ЕМВ різко зростає зі збільшенням товщини зразка в тому випадку, коли вісь \mathbf{E} ЕМВ паралельна осі переважного орієнтування БВНТ і практично не змінюється для перпендикулярної їх орієнтації в діапазоні частот 25-45 ГГц.

Оригінальні результати, наведені в Розділі 4, були опубліковані у роботах [123-128].

РОЗДІЛ 4.

БАГАТОКОМПОНЕНТНІ КОМПЗИТИ З ОРІЄТОВАНИМ МАГНІТНИМ ПОЛЕМ РОЗПОДІЛОМ НАПОВНЮВАЧІВ

Для досягнення оптимальної комбінації фізичних властивостей полімерної матриці та наповнювачів у композиті зазвичай застосовують такі методи виготовлення КМ, що дозволяють максимально рівномірно диспергувати компоненти наповнювача по його об'єму. Поряд з тим, для отримання КМ з модифікованими властивостями та підсилення прояву властивостей певної його складової компоненти застосовують такі методи виготовлення композитів, що забезпечують створення просторового розподілу наповнювачів в матеріалі за рахунок вибіркового впливу. Так, в цьому розділі, з метою дослідження опосередкованого впливу просторового розподілу магнітної компоненти наповнювачів КМ за рахунок дії магнітного поля при їх формуванні на електричні, електродинамічні та магнітні властивості композитів типу нановуглець/гексаферит барію/епоксидна смола залежно від типу нановуглецевого наповнювача та його концентрації було проведено дослідження структурно-морфологічної будови, концентраційних залежностей електропровідності таких КМ, частотної залежності діелектричної проникності, коефіцієнтів пропускання та відбивання ЕМВ, а також польової залежності намагніченості.

4.1. Особливості структурно-морфологічної будови багатокompонентних композитних матеріалів за рахунок впливу магнітного поля в процесі їх формування

За методикою, описаною в пункті 2.2.3. розділу 2, було виготовлено дво- та трикомпонентні композитні системи 0-5 мас. % БВНТ/- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /епоксидна смола (0-5 мас. % БВНТ/30 мас. % $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та 0-5 мас. % ГНП/30 мас. % $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС) з випадковим розподілом наповнювачів та з орієнтованим магнітним полем розподілом наповнювачів. Слід зазначити, що, як показали дослідження магнітної сприйнятливості [129], у випадку високого ступеня очищення (низький вміст металічних

каталізаторів), використані в даній роботі нановуглецеві наповнювачі характеризуються дуже низькою магнітною сприйнятливістю. Тобто, безпосередній вплив магнітного поля можливий лише на гексаферит барію $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, що є непровідним магнітним порошком.

За методиками, описаними в Додатку А.1, було досліджено морфологію наповнювачів та морфологію самих КМ. На рис. 4.1 наведено СЕМ-зображення наповнювачів, використаних при виготовленні даних композитних систем. ГНП були отримані диспергуванням ТРГ в ацетоні.

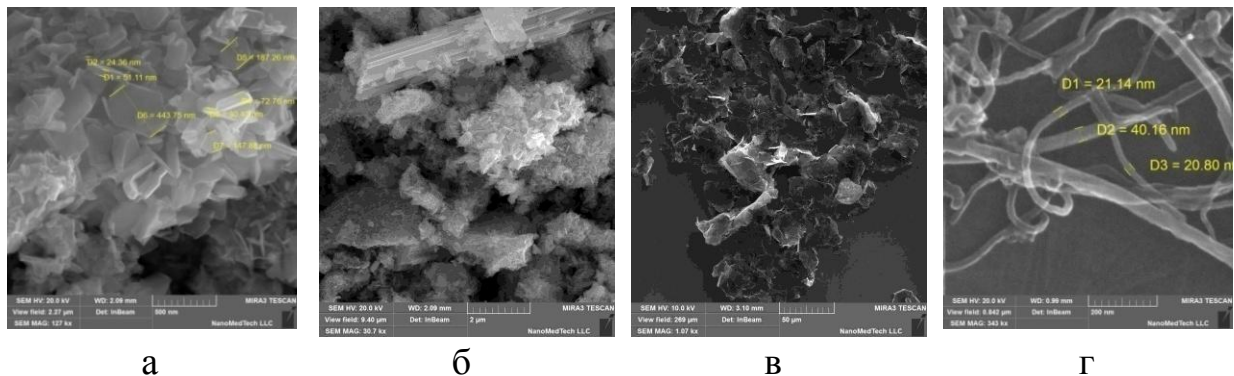


Рис. 4.1. СЕМ-зображення наповнювачів: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (а, б), ГНП (в), БВНТ (г).

З рис. 4.1 встановлено, що отриманий за методикою, описаною в пункті 2.1.1. розділу 2 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ являє собою пластинчаті наночастинки у формі правильних гексагонів розмірами 20-50 нм у товщину та 150-450 нм у діаметрі (рис. 4.1 а). При зменшенні масштабу видно (рис. 4.1 б), що окремі гексагональні частинки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ об'єднуються в глобули діаметром 0.2-40 мкм, де вони налипають одна на одну в хаотичному порядку. Отже, при виготовленні трикомпонентних КМ ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС було скомбіновано наповнювачі із пластинчатою будовою, а при виготовленні композитів БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС – із суттєво різною морфологією: БВНТ у вигляді довгих сплутаних циліндрів та $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у формі гексагональних нанопластинок.

На рис. 4.2 наведені зображення поверхні виготовлених композитних систем 0-5 мас. % БВНТ/- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з випадковим розподілом та з орієнтованим магнітним полем розподілом наповнювачів.

Як показали оптичні дослідження, в загальному, для даних зразків спостерігається структурний перерозподіл наповнювача в композиті у

випадку прикладання зовнішнього магнітного поля під час отвердження зразків (рис. 4.2, нижній ряд) в порівнянні з розподілом наповнювача у випадку формування композиту без впливу зовнішнього магнітного поля (рис. 4.2, верхній ряд). А саме, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (червона фаза) утворює видовжені фрагменти по напрямку дії зовнішнього магнітного поля.

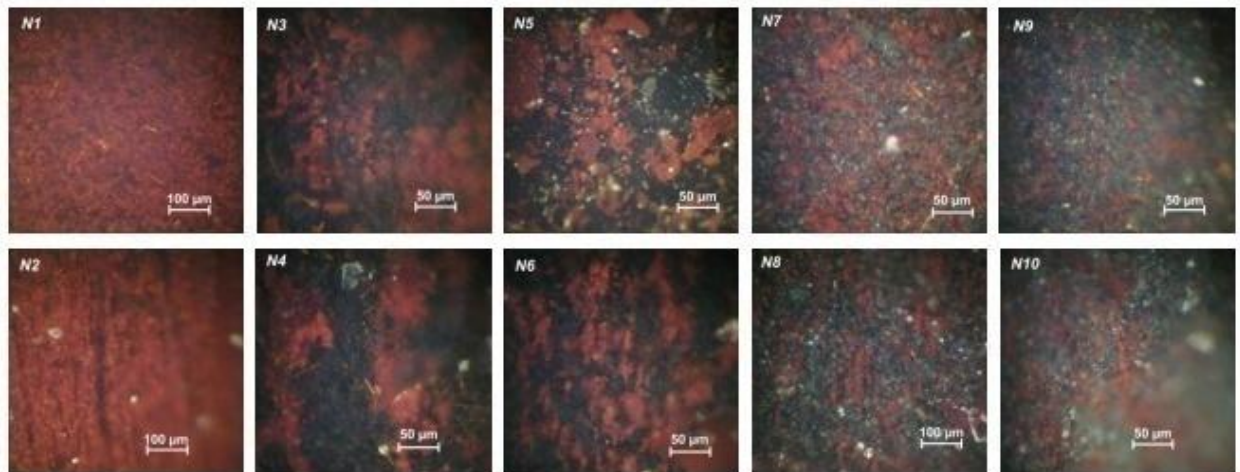


Рис. 4.2. Оптичні зображення (у режимі відбиття) поверхні композитів 0-5 мас. % БВНТ/- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС. Розшифровка підписів знаходиться в табл. 4.1.

Для зразка КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, отриманого без впливу зовнішнього магнітного поля (N1), характерна зерниста структура розподілу глобул гексафериту з діаметром порядку 10-20 мкм в епоксидній матриці, хоча зустрічається багато глобул з характерним діаметром порядку 50 мкм. Як і для чистого порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, ці глобули переважно правильної округлої форми, хоча для деяких із них відношення поперечного до поздовжнього діаметру складає порядку 2. Просторова орієнтація глобул не виражена.

Для зразка КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, підданого дії магнітного поля в процесі виготовлення (N2), спостерігається яскраво виражена фіброва структура. На рис. 4.2 видно, що глобули $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ утворюють продовгуваті фібри, що орієнтовані довгими осями по напрямку прикладання зовнішнього магнітного поля в процесі виготовлення зразка. Ці фібри розділені також видовженими (до 200 мкм) участками епоксидної смоли, що деколи уширюються до 5 мкм. На оптичних фотографіях фібри $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

виглядають не суцільними по напрямку прикладання поля, а рихлими, що дозволяє припустити, що окремі глобули, як видно на рис. 4.2, скупчуються у продовгуваті структури по напрямку прикладання поля, та потовщені у поперечному напрямку.

Варто відмітити, що для трикомпонентних КМ, отриманих без прикладання зовнішнього магнітного поля, рівномірність розподілу глобул $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в об'ємі зразка дещо порушується, в більшій мірі це характерно для КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N3, N5). Фаза $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та вуглецева фаза окремо формують взаємопроникаючі просторові сітки. Для зразка 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N3), окрім сферичних глобул $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, як видно на рис. 4.2, зустрічаються видовжені ділянки фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, розміри найбільш анізотропних з яких складають порядку $25 \text{ мкм} \times 5 \text{ мкм}$, $50 \text{ мкм} \times 10 \text{ мкм}$. Природа виникнення таких фрагментів може бути пов'язана із впливом агломератів БВНТ на формування сітки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. А саме, ван-дер-ваальсові сили взаємодії БВНТ перешкоджають проникненню фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та сприяють її ущільненню. Щодо композитів ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N7, N9), для них характерне збереження глобулярної структури фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у матриці, що може бути пов'язано із кращим розподілом ГНП в композиті, тому фаза $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ легше проникає між ГНП та досягає вищого ступеня диспергованості, формуючись у неперервну сітку при вищих концентраціях ГНП, ніж для композитів з БВНТ. Отже, для композиту 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N3) спостерігаються анізотропні утворення фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в матриці, в той час як для КМ 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N7) наявні сферичні глобули $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у вуглецево-епоксидній фазі. Для КМ 5 мас. % ГНП/- та БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС викладена вище тенденція зберігається. Але розміри агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в композиті 5 мас. % БВНТ/- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N5) зростають, деякі з них сягають $100 \text{ мкм} \times 25 \text{ мкм}$, $50 \text{ мкм} \times 25 \text{ мкм}$, що дозволяє говорити про пониження ступеня анізотропії цих агломератів, хоча малі агломерати розташовані більш щільно, тобто, між

ними можливі взаємодії. Для зразка 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N9) зберігаються глобулярні включення фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у матриці.

Як вже було відмічено вище, для КМ ГНП/- та БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, що були поміщені у магнітне поле в процесі виготовлення, спостерігається переважна орієнтація агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ довгими осями по напрямку прикладання зовнішнього магнітного поля в процесі виготовлення (рис. 4.2, нижній ряд). Для зразка 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N4) ці агломерати крупні, їх розміри складають: 50 мкм×400 мкм, 100 мкм×30 мкм, 25 мкм×300 мкм. Таким чином, аспектне співвідношення агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N4) складає 3-12. Для зразка 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N6) характерний розмір видовжених агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 50 мкм×10 мкм, трапляються і мілкі фрагменти. Таким чином, аспектне співвідношення агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N6) не перевищує 5. Тобто, зменшилось із ростом концентрації БВНТ. Для зразка 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N8) розміри орієнтованих агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ порядку 10 мкм×50 мкм, хоча трапляється багато вузьких фрагментів довжиною до 300 мкм. Для зразка 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N10), як і для КМ 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (N6), характерний розмір агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ дещо зменшується, що може бути пов'язано з утрудненням руху фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ під впливом магнітного поля в присутності більш високої концентрації вуглецевого наповнювача.

Таким чином, одночасне введення в полімерну матрицю вуглецевих наповнювачів БВНТ або ГНП та нанодисперсного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводить до порушення статистичного розподілу фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ для КМ, виготовлених без прикладання зовнішнього магнітного поля, причому у випадку використання в якості вуглецевого наповнювача БВНТ цей процес є більш очевидним, так, уже для композиту 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС спостерігається формування взаємопроникаючих сіток компонент наповнювача, в той час як для 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС фази наповнювачів фрагментовані. А вплив магнітного поля в процесі

отвердження композитів сприяє формуванню взаємопроникаючих сіток компонент наповнювача, причому розподіл магнітної фази характеризується переважною спрямованістю по напрямку зовнішнього магнітного поля. Слід відмітити, що досягнення як рівномірного, так і впорядкованого розподілу наповнювачів у композитах з високим вмістом наповнювачів ускладнено за рахунок високої в'язкості середовища.

4.2. Вплив просторового розподілу наповнювачів внаслідок дії магнітного поля на електропровідність багатокомпонентних композитів

В табл. 4.1 наведено результати дослідження електропровідності на постійному струмі (σ_{dc}) при кімнатній температурі КМ 0-5 мас. % БВНТ- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з випадковим розподілом наповнювачів та з орієнтованим магнітним полем розподілом наповнювачів, проведеного за методикою, описаною в Додатку Б. Крім того, в табл. 4.1 наведено електропровідність відповідних бінарних композитів. Виміри проведено у різних напрямках зразка відносно прикладеного при виготовленні композитів магнітного поля, вісь «*a*» зразка - це вісь, що співпадає з напрямком магнітного поля. Схематично конфігурація вимірів наведена на рис. 4.3.

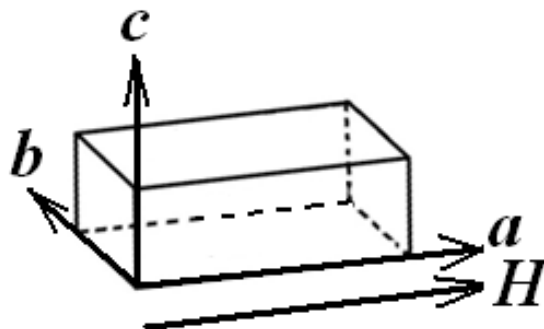


Рис. 4.3. Позначення осей зразків відносно напрямку прикладеного в процесі їх виготовлення магнітного поля.

Аналізуючи дані табл. 4.1, бачимо, що при низькому вмісті (2 мас. % та 3 мас. %) нановуглецевого наповнювача (як ГНП, так і БВНТ) електропровідність виготовлених двокомпонентних композитів низька, що, згідно із загальноприйнятими уявленнями теорії перколяції пояснюється наявністю лише фрагментів провідної сітки в полімерній матриці,

Електропровідність КМ 0-5 мас. % БВНТ- та ГНП/BaFe₁₂O₁₉/ЕС.

Позначення	Склад композиту	Поле	Електропровідність по осі «а», См/м	Електропровідність по осі «b», См/м	Електропровідність по осі «с», См/м
N1	BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	-	1.0×10^{-10}	—	—
N2	BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	+	1.0×10^{-10}	—	—
N12	ЕС	-	1.0×10^{-11}	—	—
N3	2 мас. % БВНТ/BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	-	9.34×10^{-3}	8.92×10^{-3}	1.02×10^{-2}
N4	2 мас. % БВНТ/BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	+	3.96×10^{-2}	5.24×10^{-2}	2.64×10^{-2}
N34	2 мас. % БВНТ/ЕС	-	4.12×10^{-4}	—	—
N5	5 мас. % БВНТ/BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	-	4.27×10^{-1}	4.03×10^{-1}	3.76×10^{-1}
N6	5 мас. % БВНТ/BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	+	9.95×10^{-1}	1.04×10^0	5.8×10^{-1}
N56	5 мас. % БВНТ/ЕС	-	1.1×10^{-3}	—	—
N7	3 мас. % ГНП/BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	-	3.90×10^{-5}	6.57×10^{-5}	6.01×10^{-5}
N8	3 мас. % ГНП/BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	+	5.72×10^{-4}	4.26×10^{-4}	1.09×10^{-3}
N78	3 мас. % ГНП/ЕС	-	4.7×10^{-8}	—	—
N9	5 мас. % ГНП/BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	-	3.35×10^{-1}	3.88×10^{-1}	1.86×10^{-1}
N10	5 мас. % ГНП/BaFe ₁₂ O ₁₉ /ЕС	+	3.94×10^0	2.46×10^0	2.09×10^0
N910	5 мас. % ГНП/ЕС	-	1.04×10^{-3}	—	—

роз'єднаних товстими полімерними шарами. Проте, значення σ_{dc} для КМ 2 мас. % БВНТ/ЕС перевищує перколяційний поріг, що прийнято вважати на рівні $\sigma_{dc}=10^{-6}$ См/м. Як бачимо з табл. 4.1, при збільшенні концентрації нановуглецевого наповнювача у двокомпонентних КМ до 5 мас. % незалежно від типу наповнювача зафіксовано збільшення σ_{dc} до значення порядку $\sigma_{dc}\sim 10^3$ См/м. Величина збільшення σ_{dc} перевищує 5 порядків у випадку композиту з ГНП та складає більш ніж 70 разів для композиту з БВНТ. В той же час, виміри електропровідності показали, що при низьких концентраціях нановуглецевого наповнювача σ_{dc} композиту 2 мас. %БВНТ/ЕС на 4 порядки перевищує σ_{dc} для композиту 3 мас. %ГНП/ЕС, що збігається з літературними даними [130, 131], де показано, що в композитах, наповнених частинками з високим аспектним співвідношенням, перколяційний поріг зазвичай нижчий.

Відомо, що вуглецеві наночастинки є електропровідними, в той час як $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – діелектрик. Але, як видно з даних табл. 4.1, додавання порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в КМ спричиняє різке збільшення його електропровідності в порівнянні з двокомпонентним КМ з таким же вмістом нановуглецю. Так, для КМ 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС це зростання склало 4 порядки, а для КМ 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС – 23 рази. Для КМ з вмістом нановуглецевого наповнювача обох типів 5 мас. % σ зростає практично однаково, ~в 322 рази для КМ з БВНТ і в 388 разів для КМ з ГНП. Як показали результати експериментальних досліджень закономірностей зміни σ полімерних КМ на основі модифікованої кремнійорганічними сполуками епоксидної смоли СЕДМ-2 з нановуглецевими наповнювачами [132, 133], при додаванні нанодисперсних діелектричних наповнювачів (гексаферит барію, нітрид бору) спостерігається зростання σ КМ при незмінному вмісті провідного наповнювача. Аналіз зміни σ при внесенні діелектричних наповнювачів в рамках моделі ефективного електроопору показав, що така поведінка електропровідності пов'язана зі зміною контактного електроопору між провідними частинками та збільшенням числа електропровідних ланцюгів при додаванні додаткового нанодисперсного діелектричного наповнювача.

Причому, за результатами проведеного теоретичного аналізу, в цих роботах зроблено висновок, що в залежності від типу нановуглецевого наповнювача причини спостереженого експериментально зростання σ_{dc} є різними та залежать від форми частинок наповнювача. А саме, у випадку композитів з пластинчастими частинками (ГНП), зміна електропровідності та критичного параметру перколяції t пояснюється зменшенням контактного електроопору між провідними частинками, а у випадку циліндричних частинок (БВНТ) – збільшенням числа електропровідних ланцюгів у композиті та зменшенням контактного електроопору. Порівняння отриманих нами результатів по зміні σ в композитах ГНП/ЕС та БВНТ/ЕС якісно співпадають з результатами [132, 133]. Кількісні відмінності, в першу чергу, пов'язані з в'язкістю.

Дані табл. 4.1 показують, що багатокомпонентні КМ, отримані отвердженням в магнітному полі, виявляють вищі значення σ в порівнянні з аналогічними зразками, отриманими без впливу зовнішніх силових полів. Це може бути пояснено тим, що, хоча магнітне поле прямо діє лише на магнітну компоненту наповнювача композиту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, провідна компонента теж зазнає структурування під впливом руху магнітної компоненти (див. рис. 4.2), тобто, вплив магнітного поля в процесі виготовлення композитів спричиняє зміни у формуванні взаємопроникаючих сіток наповнювачів. Але цей додатковий ефект значно нижче, ніж вплив додавання другої компоненти наповнювача, що, можливо, спричинено вибором для аналізу композитів із вже достатньо високим вмістом провідного наповнювача та високою провідністю. Більш помітним вплив просторового розподілу компоненти наповнювача $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ під впливом зовнішнього магнітного поля в процесі виготовлення композитів відмічається для зразків з нижчим вмістом вуглецевої компоненти. А саме, σ композиту 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, отриманого при дії магнітного поля, в 12 разів перевищує електропровідність композиту аналогічного складу, отриманого без впливу магнітного поля. Для КМ 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС цей ефект складає 6.42 разів. Для композитів із концентрацією нановуглецю 5 мас. %

зміни, спричинені дією магнітного поля, значно нижчі. Так, для зразків 5 мас. % БВНТ/- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, отриманих при дії магнітного поля, зафіксовано зростання електропровідності в 2.58 та 6.34 разів в порівнянні із зразками, отриманими без впливу магнітного поля, відповідно (рис. 4.4).

Окрім вже достатньої кількості зв'язків між електропровідними частинками в композитах з обраною концентрацією, що забезпечило достатню кількість шляхів для електропереносу, зменшення впливу магнітного поля в даному випадку можна пояснити ростом в'язкості композитного розчину при збільшенні вмісту наповнювачів та утрудненням їх руху під впливом магнітного поля. Крім того, за рахунок великої площі поверхні БВНТ в'язкість композитного розчину з БВНТ вища, ніж в'язкість композитного розчину з ГНП такого самого вмісту.

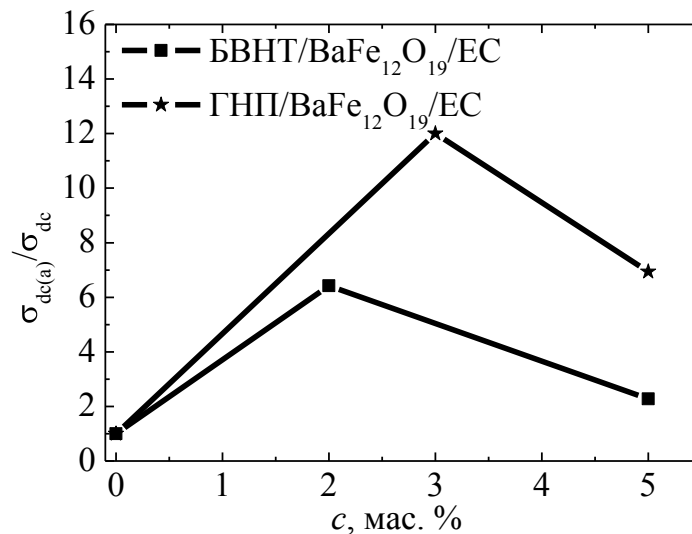


Рис. 4.4. Перевищення значень електропровідності $\sigma_{dc(a)}$ для композитів 0-5 мас. % БВНТ/- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, виготовлених в магнітному полі, над значеннями електропровідності σ_{dc} для композитів з випадковим розподілом наповнювачів.

Додатковим фактором, який міг би вказувати на перерозподіл електропровідної компоненти під дією магнітного поля та її впорядкування, є формування анізотропної поведінки електропровідності композиту. Варто зазначити, що зафіксована анізотропія σ для зразків, отриманих під впливом

магнітного поля, є незначною та не завжди корелює з напрямком прикладання магнітного поля. Це може свідчити про те, що нановуглецева компонента наповнювача не вибудовує впорядковані ланцюги по напрямку дії магнітного поля, як це відбувається із магнітною компонентою наповнювача, а відбувається деагломерація та більш рівномірний розподіл (що спрощує формування провідних шляхів) вуглецевих частинок під дією руху магнітних частинок у зовнішньому магнітному полі.

Отже, додавання наночастинок діелектричного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ до композитних систем БВНТ/ЕС, ГНП/ЕС призводить до різкого (на 2-5 порядків) зростання електропровідності трикомпонентних композитних систем в порівнянні з двокомпонентними, де єдиним типом наповнювача були вуглецеві наночастинок. Спостережений ефект більш виражений для композитних систем з нижчим вмістом БВНТ або ГНП в епоксидній матриці. Крім того, КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, які були піддані впливу магнітного поля під час процесу їх виготовлення, характеризуються вищими в декілька разів значеннями електропровідності в порівнянні з композитними системами з випадковим розподілом наповнювача.

Такий результат може бути пов'язаний з тим, що переміщення наночастинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ під впливом магнітного поля, зокрема, викликає певні трансформації в провідній нанокарбоновій сітці. А саме, зумовлює кращий розподіл провідного наповнювача в полімерній матриці внаслідок його «розштовхування» частинками гексафериту барію при їх орієнтації вздовж силових ліній магнітного поля.

4.3. Анізотропія магнітних властивостей багатоконпонентних композитів залежно від просторового розподілу наповнювачів

4.3.1. Двокомпонентний композит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з випадковим розподілом наповнювачів.

На рис. 4.5 а наведено залежності намагніченості від величини напруженості зовнішнього магнітного поля $M(B)$ для порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, а на рис. 4.5 б – для зразка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з випадковим розподілом наповнювача.

Значення магнітних параметрів, а саме, намагніченість насичення (M_{max}), залишкова намагніченість ($M(0)$) та коерцитивна сила (H_c), визначені з цих експериментальних кривих та наведені в табл. 4.2 разом з магнітними параметрами для всіх інших досліджених в даному розділі багатокомпонентних композитів.

Як видно з рис. 4.5 а, при підвищенні напруженості зовнішнього магнітного поля намагніченість в дослідженому порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ зростає, досягаючи насичення, що підтверджує магнітні властивості частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, для яких намагніченість насичення M_{max} склала 43.4 е.м.о./Г, залишкова намагніченість $M(0)$ – 21.27 е.м.о./Г та коерцитивна сила H_c – 0.09 Тл. Незважаючи на те, що використання прекурсорів $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (в молярному співвідношенні 12:1, відповідно) та фінальної термообробки при 950°C виявляється найбільш оптимальним режимом [134] для виготовлення феритового порошку із максимальним вмістом гексагональних частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, переривчатість кривої гістерезису в околі нуля магнітного поля на рис. 4.5 а може бути пояснена внеском незначної кількості фази Fe_2O_3 , наявної у порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ через незавершеність процесу спікання при виготовленні.

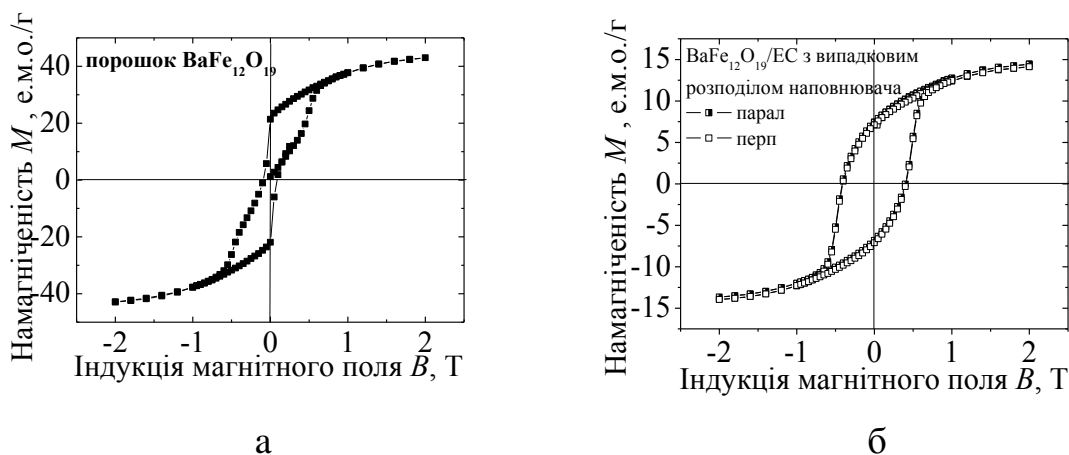


Рис. 4.5. Залежність $M(B)$ для порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (а), та для композиту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з випадковим розподілом наповнювача (б).

Відомо [135], що до досягнення однодоменного стану коерцитивна сила частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ зростає із зменшенням розміру зерна, а при мінімальному розмірі зерна (що складає приблизно 0.1 мкм для частинок.

Таблиця 4.2

Порівняння магнітних властивостей композитів 0-5 мас. % БВНГ- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з впорядкованим та з випадковим розподілом наповнювачів.

Позначення	Склад композиту	Поле	H_c , Тл	Впорядковано \parallel до \mathbf{B}			Впорядковано \perp до \mathbf{B}		
				$M(0)$, е.м. о./Г	M_{\max} , е. м.о./Г	$\frac{M(0)}{M_{\max}}$	$M(0)$, е.м. о./Г	M_{\max} , е. м.о./Г	$\frac{M(0)}{M_{\max}}$
				N0	Порошок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	-	0.09	21.27	43.4
N1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	-	0.4	7.12	14.03	0.51	7.42	14.46	0.51
N2	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	+	0.4	8.74	17.65	0.50	2.97	5.85	0.51
N3	2 мас. % БВНГ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	-	0.4	8.56	16.9	0.51	9.1	17.75	0.51
N4	2 мас. % БВНГ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	+	0.4	7.75	15.5	0.50	3.52	7.0	0.50
N5	5 мас. % БВНГ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	-	0.4	8.22	16.1	0.51	6.6	13.14	0.50
N6	5 мас. % БВНГ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	+	0.4	8.23	16.3	0.51	3.9	7.6	0.51
N7	3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	-	0.4	3.25	6.58	0.49	3.67	7.05	0.52
N8	3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	+	0.4	6.48	12.22	0.53	4.4	8.36	0.53
N9	5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	-	0.4	8.1	15.9	0.51	8.3	16.3	0.51
N10	5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	+	0.4	9.11	17.3	0.53	6.11	12.2	0.50

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) коерцитивна сила H_C досягає максимуму, при подальшому зменшенні розміру зерен магнітний порошок проявляє властивості суперпарамагнетика та характеризується нульовою H_C . Розмір частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в основному, визначається обраними в процесі синтезу прекурсорами та температурою відпалу. Таким чином, варіюючи умови синтезу можливо отримувати матеріал з різним характерним розміром частинок, що визначає його магнітні властивості. Отже, розмір та форма частинок магнітного порошку, а також його фазовий склад та вміст домішок визначають значення коерцитивної сили та температури Кюрі. Як було показано в роботі [135], фібри $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ з випадковою орієнтацією в полімері характеризуються жорсткими феритовими петлями гістерезису, форма яких відрізняється в залежності від температури відпалу, оптимальним режимом температурної обробки автори називають $1000^{\circ}\text{C}/3$ год, а при відпалі при 1200°C зменшується H_C внаслідок формування великих зерен, що містять багато доменів.

Для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з випадковим розподілом наповнювача залежність намагнічення від величини напруженості зовнішнього магнітного поля також виявляє гістерезисну поведінку, що є характерним для всіх досліджених композитів з магнітною компонентою наповнювача як наслідок магнітного відгуку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

В порівнянні з порошком $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з випадковим розподілом наповнювачів зростає коерцитивна сила від 0.09 Тл до 0.4 Тл та зменшується значення намагніченості насичення від 43.4 е.м.о./Г до 14.46 е.м.о./Г. Значення $M(0)$ та M_{max} практично ідентичні для обох напрямків вимірювання магнітного моменту: вздовж та впоперек зразка. Зафіксовані незначні відхилення магнітного моменту в залежності від напрямку вимірювання в даному випадку можуть свідчити про неоднорідності розподілу наповнювачів у епоксидній матриці. Очікується, що в сумарну намагніченість КМ вносить вклад лише компонент наповнювача $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, так як епоксидна смола та наповнювачі – немагнітні. Згідно виразу:

$$M_s = \phi m_s, \quad (4.1)$$

де M_s – намагніченість насичення композиту – залежить від об’ємної частки магнітних частинок в композиті (ϕ) та намагніченості насичення (m_s) окремої магнітної частинки [136]. Отже, магнітні властивості порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ збережені в композиті $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$, в той час як коерцитивна сила зростає майже в 4.5 рази.

Вважається, що крім розміру зерен магнітного матеріалу та його кристалічної структури, що впливає на значення коерцитивної сили через прояв магнітокристалічної анізотропії, магнітні властивості композиту також залежать від взаємодій на границі наповнювач/матриця. При виготовленні багатокомпонентних КМ, про які йде мова в даному Розділі, було застосовано вплив УЗ, що забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювачів у епоксидній матриці, але його потужності недостатньо для подрібнення наночастинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, тому зміна розміру зерна магнітного наповнювача не може бути причиною зростання коерцитивної сили для композитів в порівнянні з чистим порошком. Подібний ефект зростання H_c для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /полімерних композитів було зазначено в літературних даних: для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /полістирену [137], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /поліетилену [138], частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в силікатному ксерогелі [139, 140], а також для фериту кобальту в силікатному ксерогелі та поліаніліновій матриці [141] і цей ефект не залежить від типу полімеру та вмісту магнітних частинок в композиті. Для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /полістирен [137] у масовому співвідношенні 2/1 H_c зросла максимально: від 0.071 Тл до 0.377 Тл, але залишкова намагніченість складає 5.41 е.м.о./г, що в 1.34 рази нижче, ніж для дослідженого в даному Розділі $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ композиту з випадковим розподілом наповнювачів. Ріст коерцитивної сили $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /полімерних композитів в порівнянні з порошком $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ пов’язують із змінами хімічного зв’язку між поверхнями магнітних частинок внаслідок їх інкапсуляції у полімерній оболонці. Заключення частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у полімерну оболонку призводить до змін поверхневої анізотропії, анізотропії форми та міжфазної взаємодії

Відношення $M(0)/M_{max}$ складає 0.49 для порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та 0.51 для композиту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$. Відомо [142], що цей параметр є характеристичним для М-феритів та у разі близькості до 0.5 свідчить про випадкову орієнтацію гексагонів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у глобулах в досліджених зразках.

4.3.2. Двокомпонентний композит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з впорядкованим розподілом наповнювачів.

На рис. 4.6 наведено залежність намагніченості від напруженості зовнішнього магнітного поля для композиту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з впорядкованим розподілом наповнювачів. Магнітні параметри зразка наведено в табл. 4.2.

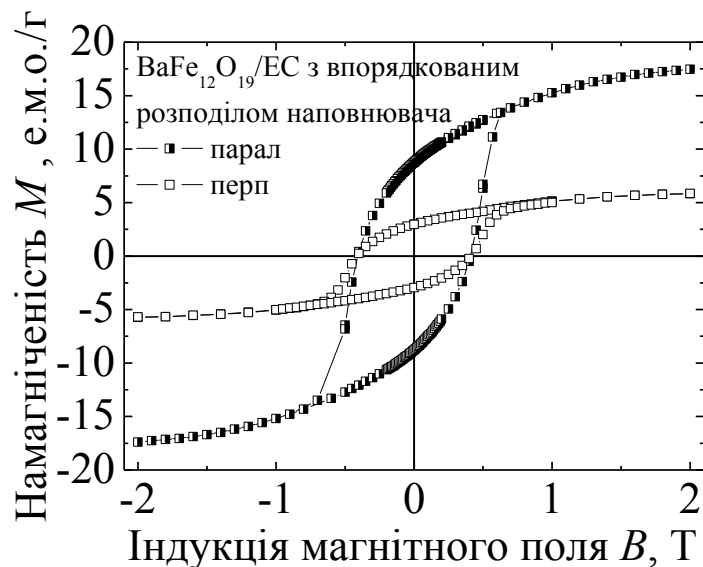


Рис. 4.6. Залежність $M(B)$ для композиту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з впорядкованим розподілом наповнювачів.

Як видно з рис. 4.6, для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з впорядкованим розподілом наповнювачів також спостерігається гістерезис залежності намагніченості від величини напруженості зовнішнього магнітного поля, зумовлений високим вмістом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Крім того, виявлене в оптичних дослідженнях впорядкування магнітного наповнювача спричиняє значні відмінності для залежностей, виміряних при співвідношенні осі переважної орієнтації магнітного наповнювача та прикладеного зовнішнього магнітного поля паралельно та перпендикулярно.

M_{max} при паралельному співвідношенні осей для зразка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з

впорядкованим розподілом наповнювачів перевищує в 3.02 рази M_{max} при перпендикулярному співвідношенні осей переважної орієнтації магнітного наповнювача та прикладеного зовнішнього магнітного поля при вимірюванні, та в 1.26 разів перевищує M_{max} зразка такого ж складу з випадковим розподілом наповнювачів, в той час як H_c залишається незмінним – 0.4 Тл. Незважаючи на виявлене впорядкування глобул $BaFe_{12}O_{19}$ у видовжені фібри по напрямку прикладеного в процесі виготовлення зразків магнітного поля, ми припускаємо, що в самих глобулах гексагони $BaFe_{12}O_{19}$ залишаються випадково орієнтованими, про що свідчить значення параметру $M(0)/M_{max}=0.5\div 0.51$ для цього зразка. Подібний результат зазначали автори [142] для впорядкованих фібрів $BaFe_{12}O_{19}$: частинки гексафериту залишалися випадково орієнтованими, а ефекти анізотропії пояснюються лише впорядкуванням ланцюгів.

4.3.3. Багатокомпонентний композит з випадковим розподілом наповнювачів.

На рис. 4.7 наведено залежності намагніченості від величини прикладеного зовнішнього магнітного поля для композитів 2 мас. % та 5 мас. % -БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}$ /ЕС, 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ $BaFe_{12}O_{19}$ /ЕС з випадковим розподілом наповнювачів, виміряні при 300 К. Експериментальні залежності представлено для вимірювань у двох напрямках зразка.

Значення намагніченості насичення складає 16.9 е.м.о./г та 17.75 е.м.о./г для КМ 2 мас. % БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}$ /ЕС та 16.1 е.м.о./г та 13.14 е.м.о./г для КМ 5 мас. % БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}$ /ЕС. Практично однакові значення намагніченості для композитів з різною концентрацією БВНТ пояснюються однаковим вмістом магнітного матеріалу $BaFe_{12}O_{19}$ в композитах. А от відмінності у значеннях M_{max} , отриманих при різних орієнтаціях зразка 5 мас. % БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}$ /ЕС з випадковим розподілом наповнювачів (намагніченість відрізняється в 1.23 рази у випадку вимірювання в різних напрямках зразка), не має відношення до кристалічної анізотропії порошку $BaFe_{12}O_{19}$ та може бути пояснена з огляду на дані рис. 4.2. Як уже

зазначалося в пункті 4.1 цього Розділу, вже для КМ 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з випадковим розподілом наповнювачів відмічається формування видовжених агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ під впливом формування каркасу з БВНТ. Для зразка 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ характерний розмір цих агломератів зростає, при цьому знижується ступінь видовженості. Отже, формування анізотропних фрагментів та нерівномірність розподілу фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в композиті призводить до появи демагнетизуючих полів та прояву анізотропних магнітних властивостей у КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$, виготовлених без впливу зовнішнього магнітного поля.

Щодо композитів 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з випадковим розподілом наповнювачів, значення намагніченості насичення для них (див. табл. 4.2) відрізняються: а саме, зростають з підвищенням вмісту ГНП в композиті. Такий результат може свідчити про підвищення взаємодії між наночастинками в КМ ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ при збільшенні концентрації ГНП, в той час як для композитів БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ магнітний кластер вже сформований при нижчому вмісті вуглецевого наповнювача.

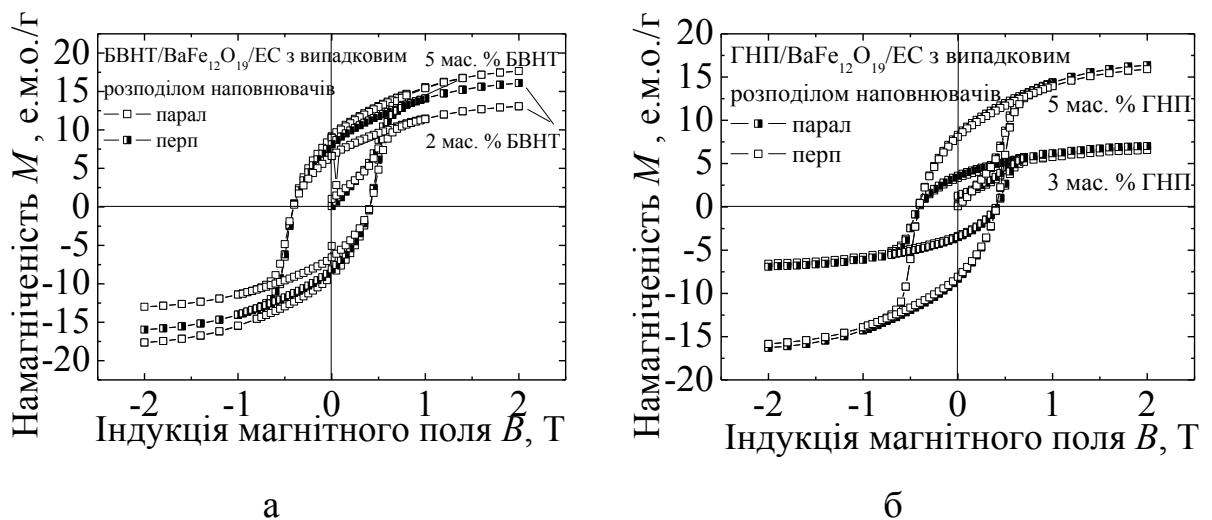


Рис. 4.7. Залежності $M(B)$ для КМ 2 мас. % та 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ (а), 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ (б) з випадковим розподілом наповнювачів.

Отже, більш сприятливі умови формування магнітного кластера з частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у КМ, де другим наповнювачем виступають БВНТ, в порівнянні з КМ де другим наповнювачем виступають ГНП, призводять до

виникнення магнітної анізотропії в композитах, виготовлених без прикладання зовнішнього магнітного поля в процесі виготовлення зразків.

Очевидно, внаслідок формування взаємопроникаючих сіток магнітного та електричного матеріалу в композитах 2 мас. % та 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з випадковим розподілом наповнювачів відбувається ослаблення магнітної взаємодії між частинками $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в порівнянні з композитом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС.

4.3.4. Багатокомпонентні композити з впорядкованим розподілом наповнювачів.

На рис. 4.8 а, б наведено залежність намагніченості від напруженості зовнішнього магнітного поля для КМ 2 мас. % та 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з впорядкованим розподілом наповнювачів. Експериментальні залежності представлено для випадків вимірювань у двох напрямках зразка: вісь зовнішнього магнітного поля в процесі виготовлення зразків паралельно та перпендикулярно до прикладеного магнітного поля.

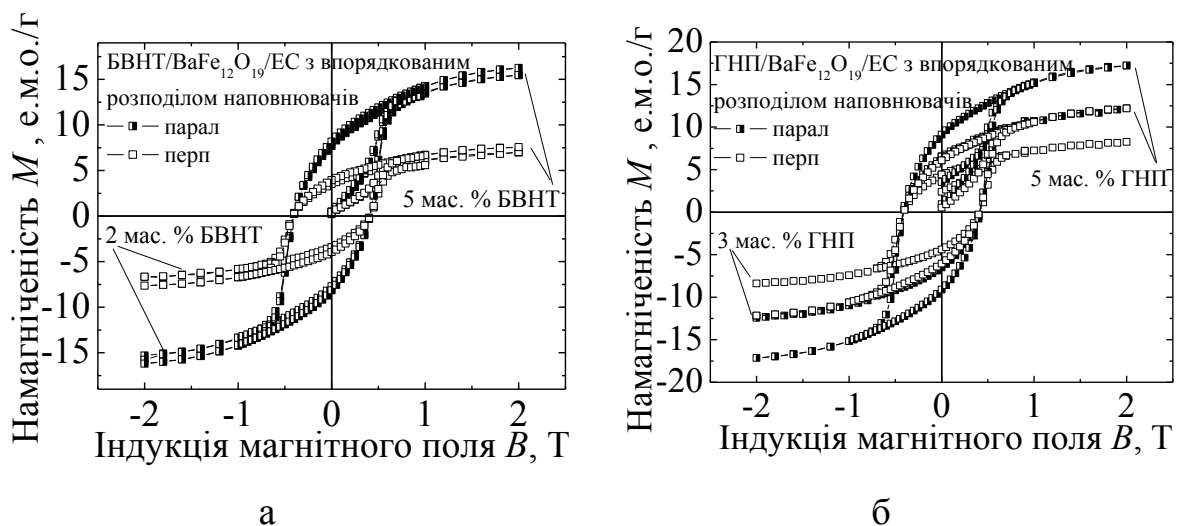


Рис. 4.8. Залежності $M(B)$ для КМ 2 мас. % та 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (а), 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (б) з впорядкованим розподілом наповнювачів.

Як видно з рис. 4.8 та з даних табл. 4.2, магнітні властивості композитів 2 мас. % та 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з впорядкованим розподілом наповнювачів виявляють значну

залежність від напрямку вимірювання. А саме, намагніченість насичення при співнаправленні осей зовнішнього магнітного поля в процесі виготовлення зразків та при вимірюванні, M_{par} , перевищує намагніченість M_{per} (при перпендикулярному співвідношенні осей) для всіх досліджених зразків. Значення відношення M_{par}/M_{per} наведено в табл. 4.3.

Як бачимо з табл. 4.3, анізотропні магнітні властивості, що притаманні КМ $BaFe_{12}O_{19}/EC$ з впорядкованим розподілом наповнювача, більш виражені в КМ БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$, ніж в КМ ГНП/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$ з впорядкованим розподілом наповнювачів, що проявляється у зменшенні відношення M_{par}/M_{per} з 3.1 до 2.1 у випадку вуглецевого наповнювача БВНТ, та до 1.4 у випадку ГНП. Це може бути пояснено слабшим проявом демагнетизуючого фактору для композитів БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$ через формування в них великих анізотропних фрагментів фази $BaFe_{12}O_{19}$, в той час як для композитів ГНП/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$ фаза $BaFe_{12}O_{19}$ більш диспергована.

Таблиця 4.3

Відношення M_{par}/M_{per} для КМ БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$ та ГНП/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$ з впорядкованим розподілом наповнювачів.

Позначення	Склад композиту	$\frac{M_{par}}{M_{per}}$ при $H = 2 \text{ Т}$	Середнє аспектне співвідношення видовжених ланцюгів $BaFe_{12}O_{19}$
N2	$BaFe_{12}O_{19}/EC$	3.1	~ 5
N4	2 мас. % БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$	2.2	~ 3
N6	5 мас. % БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$	2.1	~ 3
N8	3 мас. % ГНП/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$	1.5	~ 3
N10	5 мас. % ГНП/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$	1.4	~ 3

Слід зазначити, що, як було показано в пункті 4.2, з точки зору електричних властивостей в композитах з БВНТ було, навпаки, зафіксовано менший вплив магнітного поля в процесі виготовлення КМ на підвищення значень електропровідності даних композитів, ніж для КМ з ГНП, в той час як магнітні властивості більш модифіковані для КМ БВНТ/ $BaFe_{12}O_{19}/EC$.

Але, незважаючи на появу орієнтованих по напрямку прикладання

зовнішнього магнітного поля видовжених кластерів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у багатокомпонентних композитах, підданих впливу магнітного поля в процесі виготовлення, відношення $M(0)/M_{max}$ залишається близьким до 0.5 для КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з впорядкованим розподілом наповнювачів (табл. 4.2), як це було і для КМ з випадковим розподілом наповнювачів, в той час як $M(0)/M_{max}$ складає 0.53 для КМ 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та $0.50 \div 0.53$ для КМ 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з впорядкованим розподілом наповнювачів, що, знову ж, вказує на те, що зафіксована експериментально анізотропія магнітних властивостей цих КМ є наслідком впорядкування глобул $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в процесі виготовлення, а не самих гексагонів в глобулах. Крім того, як і у випадку КМ з випадковим розподілом наповнювачів, H_c складає 0.4 Тл.

Неоднорідний розподіл намагніченості в об'ємному матеріалі спричиняє міжфазну поляризацію. Як результат, ефективне магнітне поле в матеріалі ($\overset{\cdot}{H}_i$), що впливає на магнітні властивості, зменшується на значення демагнетизуючого поля ($\overset{\cdot}{H}_d$), що пропорційне фактору демагнетизації:

$$\overset{\cdot}{H}_i = \overset{\cdot}{H}_e + \overset{\cdot}{H}_d = \overset{\cdot}{H}_e - \hat{N}_M \overset{\cdot}{M} \quad (4.2)$$

тут $\overset{\cdot}{H}_i$ – ефективне магнітне поле в композиті; $\overset{\cdot}{H}_e$ – напруженість прикладеного магнітного поля; $\overset{\cdot}{H}_d$ – демагнетизуюче поле; \hat{N}_M – тензор демагнетизуючих факторів; $\overset{\cdot}{M}$ – вектор намагніченості.

\hat{N}_M бере до уваги як зовнішні, так і внутрішні демагнетизуючі ефекти:

$$\hat{N}_M = N_i + N_e \quad (4.3)$$

\hat{N}_i залежить від: 1) природи магнітного матеріалу (кристалографічна анізотропія, магнітна анізотропія внаслідок напруг), наявності пор і немагнітних включень. 2) концентрації, форми, розподілу частинок магнітного наповнювача. Поверхнева анізотропія та анізотропія форми можуть вносити значний вклад в магнітну анізотропію поряд з магнітокристалічною анізотропією для однодомених частинок [143].

\hat{N}_e залежить від геометричної форми зразка.

Багато досліджень присвячено пошуку обґрунтованого виразу для \hat{N}_M [144-146]. Показано, що \hat{N}_M – це анізотропна величина, що залежить від багатьох параметрів, включаючи форму магнітних частинок. Так, в [147] знайдено формули для демагнетизуючих факторів рівномірно намагніченого прямокутного стержня та циліндра.

Поздовжній демагнетизуючий фактор N_z записують як [148]:

$$N_z = \frac{1}{L} L + R - \sqrt{L^2 + R^2} \quad , \quad (4.4)$$

де R та L - радіус та довжина циліндра, відповідно.

Крім того, існує теорема, що постулює твердження, що сума демагнетизуючих факторів для напрямків x , y , z , назовемо їх N_x , N_y , та N_z , має складати 1. Застосовуючи цю теорему та міркування симетрії $N_x = N_y$ для циліндра, отримуємо:

$$N_x = N_y = \frac{1}{2} (1 - N_z) = \frac{1}{2L} \sqrt{L^2 + R^2} - R \quad (4.5)$$

Для дуже тонкого циліндра $R \ll L$, поздовжній демагнетизуючий фактор $N_z \rightarrow 0$, тоді як поперечні $N_{x,y} \rightarrow 0.5$. В іншому крайньому випадку, для плоского циліндра $R \sim L$, отримуємо $N_z \rightarrow 1$ та $N_{x,y} \rightarrow 0$. Таким чином, для плоского циліндра не спостерігаються демагнетизуючі ефекти в площині x - y . Загалом, найбільший прояв демагнетизуючих ефектів завжди відбувається по найкоротшому виміру об'єкта.

Полімерний прошарок між магнітними частинками, додаткові включення та немагнітний наповнювач призводить до переривання магнітного потоку в КМ та зростання локальних демагнетизуючих полів [149]. Крім того, до прояву демагнетизуючих полів в КМ можуть призводити механічні напруги, деформації, форма та розподіл магнітних частинок.

Притаманна КМ, наповненому видовженими магнітними частинками,

магнітна проникність $\mu_{0,e}$ залежить не лише від типу та об'ємного вмісту (ϕ) магнітних частинок в КМ, але також і від їх форми. В [150] наводять співвідношення між ефективною магнітною проникністю композиту $\mu_{0,e}$, магнітною проникністю частинок наповнювача $\mu_{0,b}$ та формою демагнетизуючого фактора N_d :

$$\mu_{0,e} = \frac{\phi \mu_{0,b} - 1}{F(\phi) \cdot N_d \mu_{0,b} - 1} + 1 \quad (4.6)$$

де коригуюча функція $F(\phi)$ демагнетизуючого фактора (що відображає взаємодії між магнітними частинками) має вигляд $F(\phi) = 1 - \phi$. Отже, для $\phi = 0$ $\mu_{0,e} = 1$ (чиста немагнітна матриця), а при $\phi = 1$ $\mu_{0,e} = \mu_{0,b}$ (магнітна проникність об'ємного магнітного матеріалу). Для циліндричних частинок N_d залежить від їх аспектного співвідношення p , спадаючи з ростом p , а також від направленості магнітних частинок відносно прикладеного магнітного поля. Уявна магнітна проникність зростає з ростом ефективного p частинок.

Було обчислено ефективну магнітну проникність для двох варіантів впорядкування видовжених ланцюгів фази $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в композиті відносно напрямку магнітного поля – паралельно та перпендикулярно, в залежності від p ланцюгів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 4.9).

Обчислення здійснено для двох значень магнітної проникності $\mu_{0,b} = 20$ та 40 [151], об'ємна частка ϕ наповнювача $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в КМ варіювалася від 0.085 до 0.083 об. ч. В результаті обчислень знайдено, що при перпендикулярному співвідношенні ланцюгів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ намагніченість M_{\perp} композиту лишається практично незмінною, в той час як при впорядкуванні ланцюгів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ по напрямку прикладеного магнітного поля ефективна магнітна проникність композиту M_{\parallel} підвищується. На рис. 4.9 представлено результати обчислення демагнетизуючих факторів N_x , N_y , N_z та значення

відношення M_{\parallel}/M_{\perp} в залежності від аспектного співвідношення ланцюгів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, сформованих в композиті. Відношення M_{\parallel}/M_{\perp} було визначено, враховуючи, що $M = \mu_{0,e} - 1 \times H$.

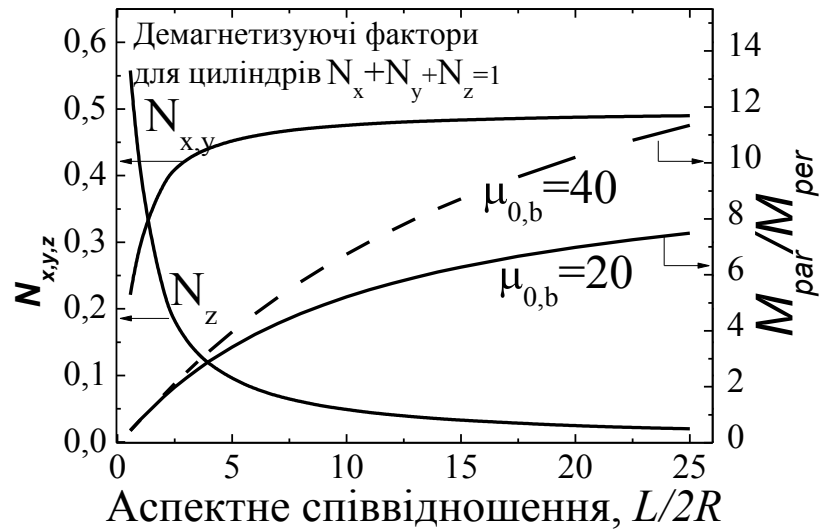


Рис. 4.9. Демagnetизуючі фактори для циліндричних частинок (або ланцюгів з частинок) та намагаєність як функція p магнітних частинок для різних магнітних проникностей частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\mu_{0,b} = 20$ та 40 .

Порівнюючи результати обчислення та експериментальні значення відношення M_{\parallel}/M_{\perp} для багатокомпонентних композитів з впорядкованими магнітним полем в процесі виготовлення наповнювачами (табл. 4.3), було зроблено висновок, що середнє p для видовжених ланцюгів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ біля 5 для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ та спадає для багатокомпонентних КМ: ~ 3 для КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ та ~ 2 для КМ ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$.

4.4. Електродинамічні властивості багатокомпонентних композитних матеріалів залежно від просторового розподілу наповнювачів.

За методикою, детальний опис якої наведено в Додатку Г.3, проведено дослідження частотних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної проникності (ϵ' та ϵ'') для КМ 2 мас. % БВНТ/ЕС, 5 мас. % БВНТ/ЕС, 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$, 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ та 3 мас. % ГНП/-

ЕС, 5 мас. % ГНП/ЕС, 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /-ЕС з випадковим та з впорядкованим за допомогою магнітного поля розподілом наповнювачів.

На рис. 4.10 наведено частотну залежність дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності (ε' та ε'') для КМ з ГНП та з БВНТ.

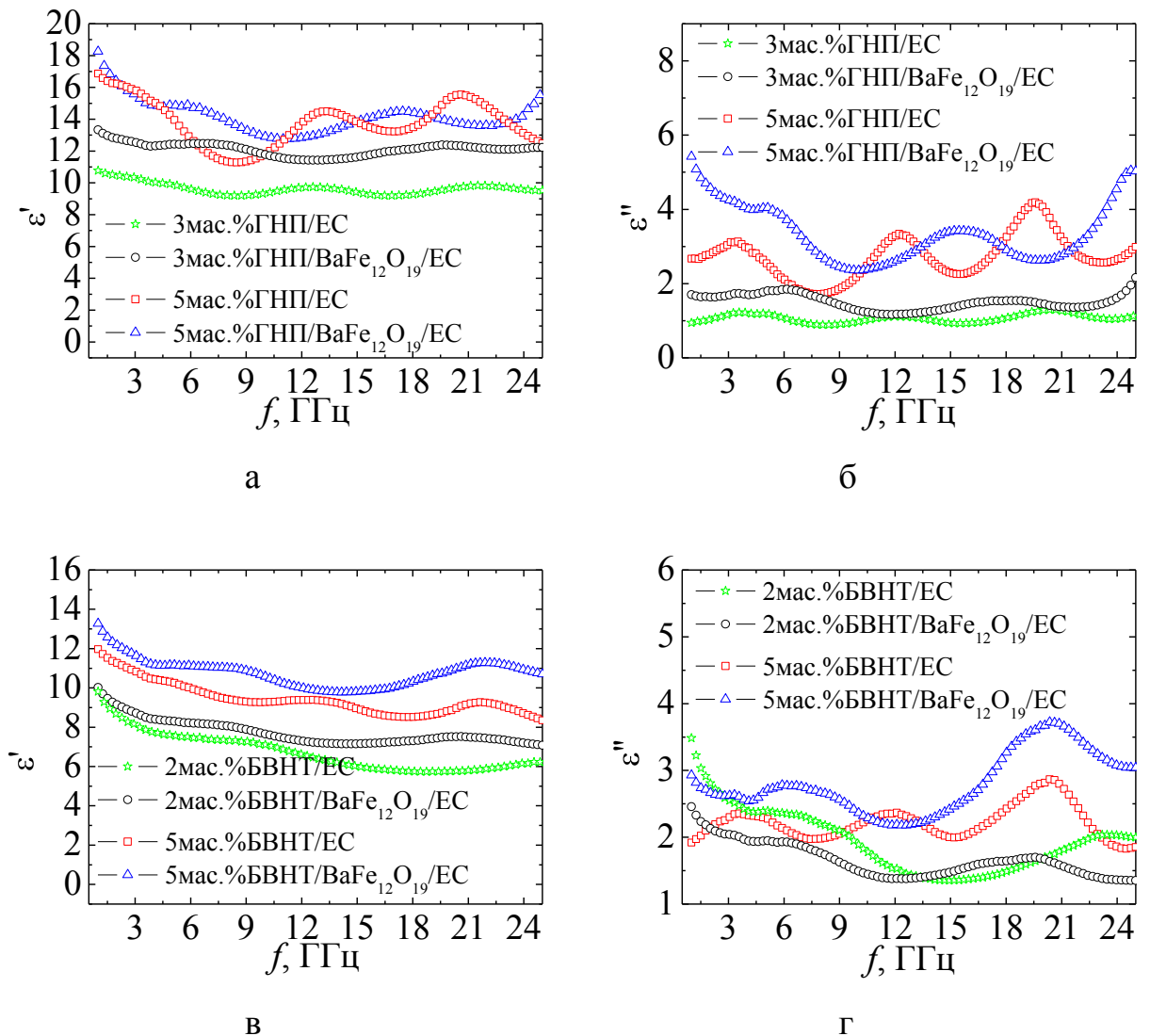


Рис. 4.10. Частотна залежність дійсної (а) та уявної (б) частин ε для КМ 3 мас. % ГНП/ЕС, 5 мас. % ГНП/ЕС, 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та дійсної (в) та уявної (г) частин діелектричної проникності (ε' та ε'') для КМ 2 мас. % БВНТ/ЕС, 5 мас. % БВНТ/ЕС, 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /-ЕС.

Як видно з рис. 4.10, максимальні значення ε' спостерігаються для композиту 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, а мінімальні значення ε'

відповідають композиту 2 мас. % БВНТ/ЕС. Дійсна частина комплексної діелектричної проникності більшою мірою пов'язана з величиною поляризації, що виникає в матеріалі, і вона визначає здатність матеріалу накопичувати енергію, тоді як уявна частина діелектричної проникності залежить від діелектричних та магнітних втрат в матеріалі.

В КМ, складові частини яких задовольняють умову $\varepsilon_1'\sigma_2 \neq \varepsilon_2'\sigma_1$, при дії електричного поля (взаємодія з падаючим ЕМВ) відбувається накопичення зарядів на міжфазних границях. При цьому ізольовані частинки провідного наповнювача розглядають як штучні диполі, що зазнають поляризації в електричному полі. У КМ з ГНП площа міжфазних границь збільшена за рахунок форми частинок наповнювача (пласкі диски, 2D-структура), тому збільшується кількість зарядів, що можуть накопичитися на міжфазних границях. Таким чином, за рахунок сильної міжфазної поляризації у КМ ГНП/ЕС виникає висока діелектрична проникність [152]. Крім того, як зазначають автори робіт [153, 154], значення діелектричної проникності вуглець/полімерного КМ, крім відсоткового вмісту наповнювача, суттєво залежить від фактору деполізації частинок наповнювача, що, як було показано в Розділі 3, залежить від геометричної форми частинки. Зі згаданих вище літературних даних відомо, що значення ефективної діелектричної проникності композиту може сягати високих значень $((2\div 3)\times 10^3)$ в широкому діапазоні частот падаючого ЕМВ (до 10 ГГц), якщо аспектне співвідношення частинок наповнювача знаходиться в інтервалі 100÷500.

Проведений в [155] в рамках моделі Максвелла–Гарнетта розрахунок концентраційних залежностей величин діелектричної проникності для композитів із пластинчастими наповнювачами (графітові нанопластинки) з різними величинами аспектного співвідношення p показав, що при збільшенні величини p наповнювача дійсна та уявна частини діелектричної проникності значно зростають внаслідок збільшення поляризованості так званих «штучних диполів».

Тому варто було б очікувати, що для КМ БВНТ/ЕС, в яких p нанотрубок складає $(0,33 \div 1) \times 10^3$, значення ε' будуть вище, ніж в КМ ГНП/ЕС (p для частинок ГНП $(0,8 \div 3,3) \times 10^2$, див. табл.3.1). Однак, підвищена схильність БВНТ до агломерації, їх неповне диспергування на окремі вуглецеві наночастинки під дією УЗ в процесі формування КМ призводять до падіння ефективного значення p наповнювача.

Як показано в [156], магнітні проникності μ_r' та μ_r'' для КМ з $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в області високих частот складають $1.11 \div 1.12$ та $0.035 \div 0.04$, відповідно, та зростають з підвищенням частоти падаючого ЕМВ. Як видно з рис. 4.11, наявність немагнітних нановуглецевих частинок ГНП або ВНТ в композитах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ЕС}$ практично не змінює (навіть дещо зменшує) реальну та уявну частини магнітної проникності досліджених композитів. Відмітимо, що магнітні матеріали генерують магнітні втрати за рахунок процесів намагнічування та розмагнічування і їх інтенсивність залежить від частоти ЕМВ, уявна частина магнітної проникності μ_r'' визначає магнітні втрати в КМ.

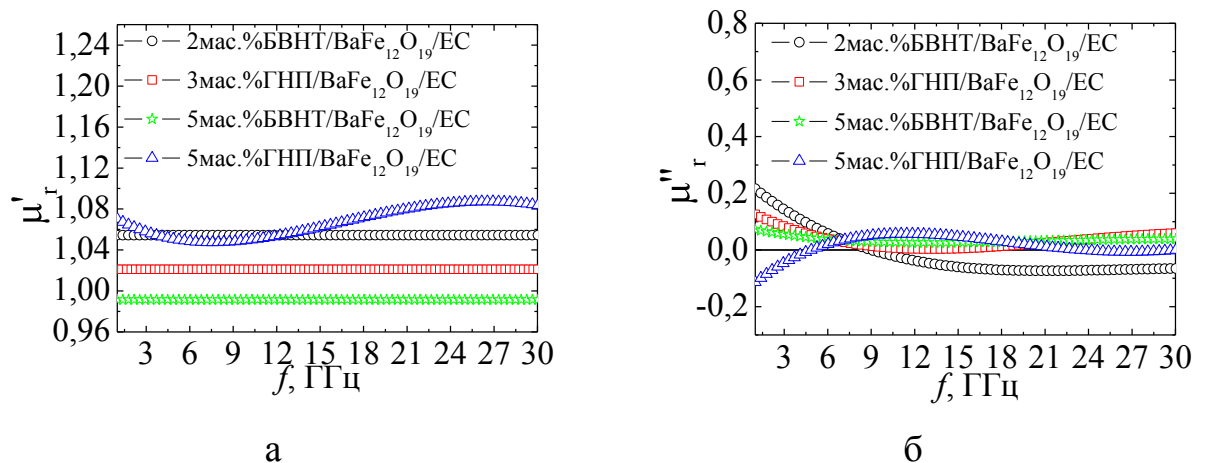


Рис. 4.11. Частотна залежність дійсної (а) та уявної (б) частин магнітної проникності (μ_r' та μ_r'') для композитів 3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ЕС}$, 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ЕС}$ та 2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ЕС}$, 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ЕС}$.

На рис. 4.12 наведено частотну залежність діелектричної проникності для КМ 2 мас. %-, 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ЕС}$ та 3 мас. %-, 5 мас. % -

ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$, отриманих при використанні магнітного поля в процесі виготовлення, віднесена до значення діелектричної проникності відповідних КМ, отриманих без прикладання магнітного поля. Як видно з рис. 4.12, впорядкування наповнювачів магнітним полем в процесі виготовлення знижує діелектричну проникність цих КМ і призводить до виникнення анізотропії діелектричної проникності композиту. Виявлено, що для КМ ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ ефект анізотропії ϵ , який виникає у КМ, виготовлених під дією магнітного поля, більш значимий, ніж для КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$. Крім того, на відміну від КМ з нанотрубками, анізотропія діелектричної проникності зберігається і при високому вмісті ГНП в КМ.

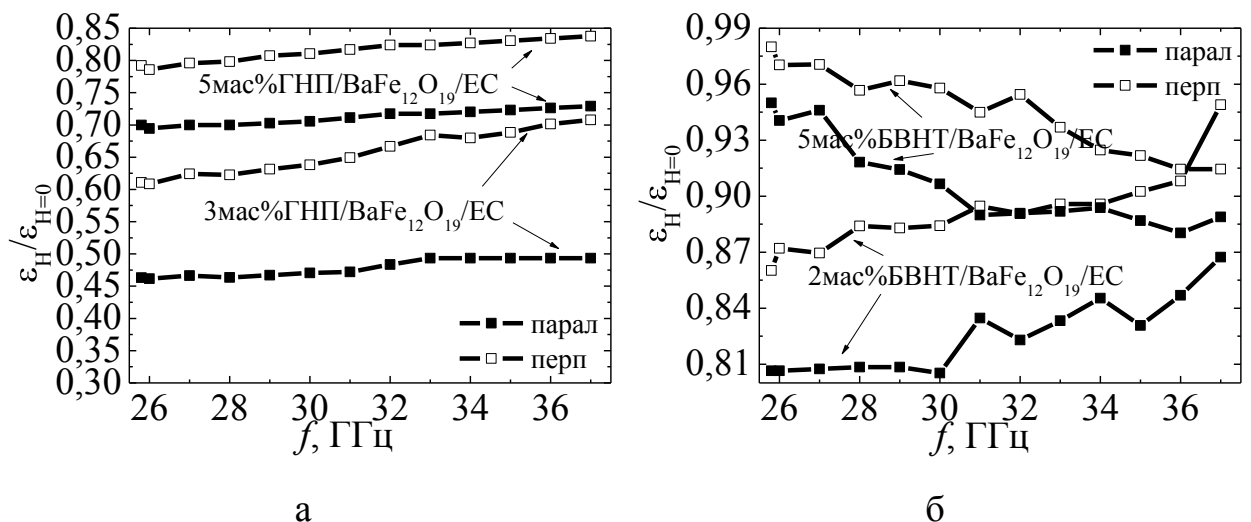


Рис 4.12. Частотна залежність відносної зміни діелектричної проникності для композитів БВНТ(ГНП)/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$, отриманих при використанні магнітного поля в процесі виготовлення.

Як було показано в пункті 4.1., для трикомпонентних КМ ГНП/- та БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$, що були поміщені у магнітне поле в процесі виготовлення, рівномірність розподілу глобул $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в об'ємі зразка дещо порушується, а також спостерігається переважна орієнтація агломератів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ довгими осями по напрямку прикладання зовнішнього магнітного поля в процесі їх виготовлення. При цьому агломерати частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та вуглецевих наночастинок подрібнюються (див. рис. 4.2.) що, з нашої точки зору, є причиною зменшення величини діелектричної проникності в КМ,

отриманих в присутності магнітного поля. Більш ефективно формування впорядкованих ланцюгів з частинок ГНП та глобул $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ під дією магнітного поля, як чітко спостерігається на рис. 4.2., для КМ ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС як при вмісті ГНП 3 мас. %, так і при вмісті ГНП 5 мас. %, зумовлює значну анізотропію ε' в порівнянні з КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС.

4.5. Дослідження характеристик екранування електромагнітного випромінювання епоксидними композитами з різними типами вуглецевих наповнювачів.

Для виявлення можливості керування ефективністю екранування ЕМВ шляхом формування композитів з двокомпонентним наповнювачем під дією магнітного поля були проведені порівняльні дослідження частотних залежностей коефіцієнтів відбиття та ослаблення ЕМВ для композитів з різними типами вуглецевого наповнювача (ГНП, БВНТ) та з різним вмістом наповнювача. Виміри проведено в діапазоні частот 37-54 ГГц, товщина зразків складала 2,6 мм.

На рис. 4.13 а наведено частотні залежності коефіцієнту ослаблення ЕМВ та втрат на відбивання ЕМВ (RL) (4.13 б) для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, отриманих як при дії магнітного поля в процесі їх полімеризації, так і без дії магнітного поля. Виміри здійснено для двох варіантів розташування зразка у хвилеводі: вектор E ЕМВ направлений паралельно до напрямку прикладеного в процесі полімеризації зразка магнітного поля ($E \parallel H_0$) та перпендикулярно ($E \perp H_0$).

Як видно з рис 4.13 а, в КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, що містять 30 мас. % частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та були отримані у відсутності магнітного поля, навіть при товщині зразка 2,6 мм ефективність ослаблення ЕМВ невелика і поступово зменшується від 5.3 до 1.2 дБ при збільшенні частоти ЕМВ. Для зразків $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, отриманих в присутності магнітного поля, ефективність екранування стає незалежною від частоти ЕМВ та не змінюється суттєво при зміні співвідношення напрямків вектора E ЕМВ та напрямку прикладеного в процесі полімеризації зразка магнітного поля.

Як видно з рис. 4.13 б, для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$, який був отриманий без дії магнітного поля, крива $RL(f)$ монотонна та слабо залежить від частоти для всього дослідженого діапазону ЕМВ. Відсутність адсорбційного піку на залежності $RL(f)$ свідчить про випадкове, неорієнтоване розташування магнітних моментів гексагональних частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, які мають вісь легкого намагнічування відносно магнітної компоненти ЕМВ, тому явище природного феромагнітного резонансу змазане та проявляється у широкому спектрі частот. При дії магнітного поля в процесі виготовлення КМ частинки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ повертаються, орієнтуючись осями легкого намагнічування по напрямку силових ліній магнітного поля. На залежності $RL(f)$ для зразка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$, виготовленого під дією магнітного поля, це відображається у вигляді появи мінімуму у діапазоні частот 44-53 ГГц. Спостережений пік поглинання в області високих частот може бути пов'язаний з проявом природного феромагнітного резонансу частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [157].

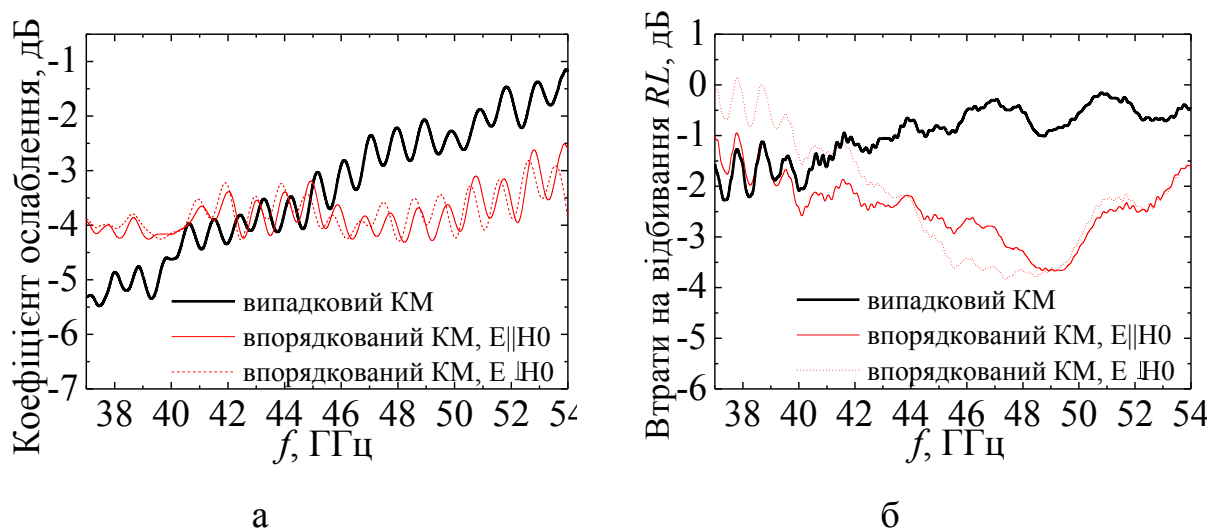


Рис 4.13. Частотна залежність коефіцієнту ослаблення ЕМВ (а) та втрат на відбивання (RL) ЕМВ (б) КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з випадковим та з впорядкованим розподілом наповнювача. Напрямок вектора \mathbf{E} ЕМВ паралельно до осі намагнічення зразків ($\mathbf{E} \parallel H_0$) або перпендикулярно ($\mathbf{E} \perp H_0$).

Було проведено дослідження дії зовнішнього магнітного поля 0-1.75 Тл на величину та характер залежності $RL(f)$. На рис. 4.14 наведено залежність резонансної частоти (частоти мінімуму на залежності $RL(f)$) від значень

прикладеного зовнішнього магнітного поля для композиту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з впорядкованим розподілом наповнювача. Виміри також здійснено для двох варіантів розташування зразка у хвилеводі.

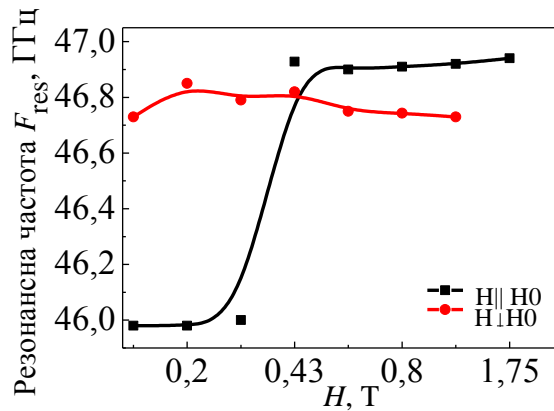


Рис. 4.14. Залежність резонансної частоти від напруженості магнітного поля для композиту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ з впорядкованим розподілом наповнювача. Співвідношення між осями намагнічення зразка та віссю прикладання зовнішнього магнітного поля $\mathbf{H} \parallel H_0$ або $\mathbf{H} \perp H_0$.

Як видно з рис. 4.14, якщо вісь намагнічування зразка (напрямок орієнтації гексаферитових частинок) і вектор напруженості прикладеного зовнішнього магнітного поля перпендикулярні, то частота практично не залежить від величини поля. А для випадку співнаправленості цих осей спостерігається залежність частоти від величини прикладеного поля. З графіка видно, що частота природного феромагнітного резонансу при цьому для полів менше 0,3 Тл складає 46 ГГц, а вище 0,3 Тл – 46,9 ГГц.

На рис. 4.15 наведено частотні залежності коефіцієнту ослаблення ЕМВ SE_T (а, б), а також втрат на відбиття (RL) (в, г) для КМ БВНТ/ЕС, ГНП/ЕС, БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}$ в частотному діапазоні 36-55 ГГц. Як впливає з рисунків, із збільшенням концентрації ГНП / БВНТ в КМ зростає ефективність екранування ЕМВ, причому, як видно із рис. 4.15 (а, б), спостерігається незначне зростання SE_T з ростом частоти ЕМВ. Додавання в КМ частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ призводить до підвищення характеристик екранування ЕМВ.

На рис. 4.16 представлені дані, що характеризують співвідношення між коефіцієнтами A , R та T для досліджуваних в Розділі 4 КМ. Очевидно, що співвідношення між коефіцієнтами A , R та T залежить як від характеристик самого матеріалу екрану, так і від його товщини l . Розрахунки проведено за експериментальними даними, виміряними при товщині екрану 2,6 мм.

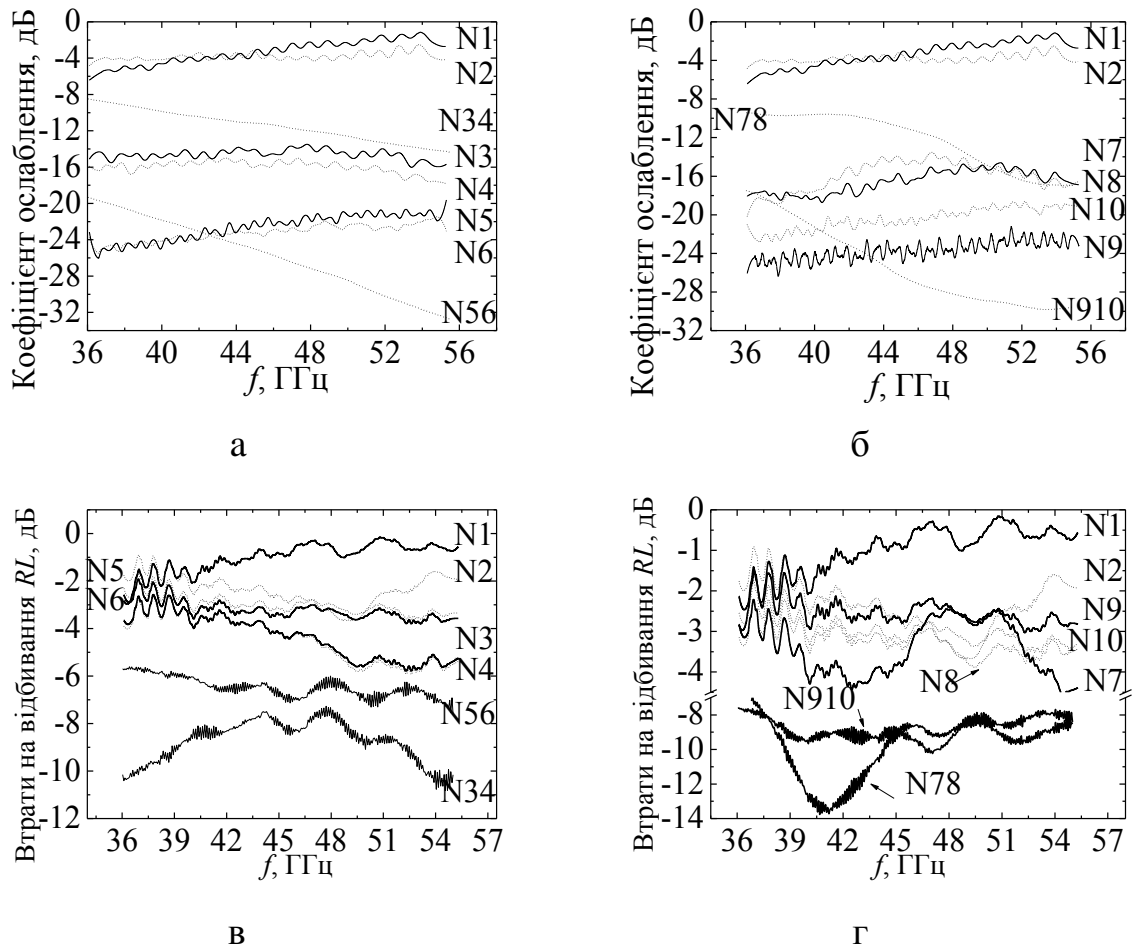


Рис 4.15. Частотна залежність коефіцієнту проходження ЕМВ для КМ 0-5 мас.% БВНТ/- (а) та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (б) та втрат на відбиття (RL) для КМ 0-5 мас. % БВНТ/- (в) та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС (г). Позначення зразків розшифровано в табл. 4.1. Співвідношення між віссю намагніченості зразків та напрямком вектора E ЕМВ $E \parallel H_0$. Товщина зразків складала 2.6 мм.

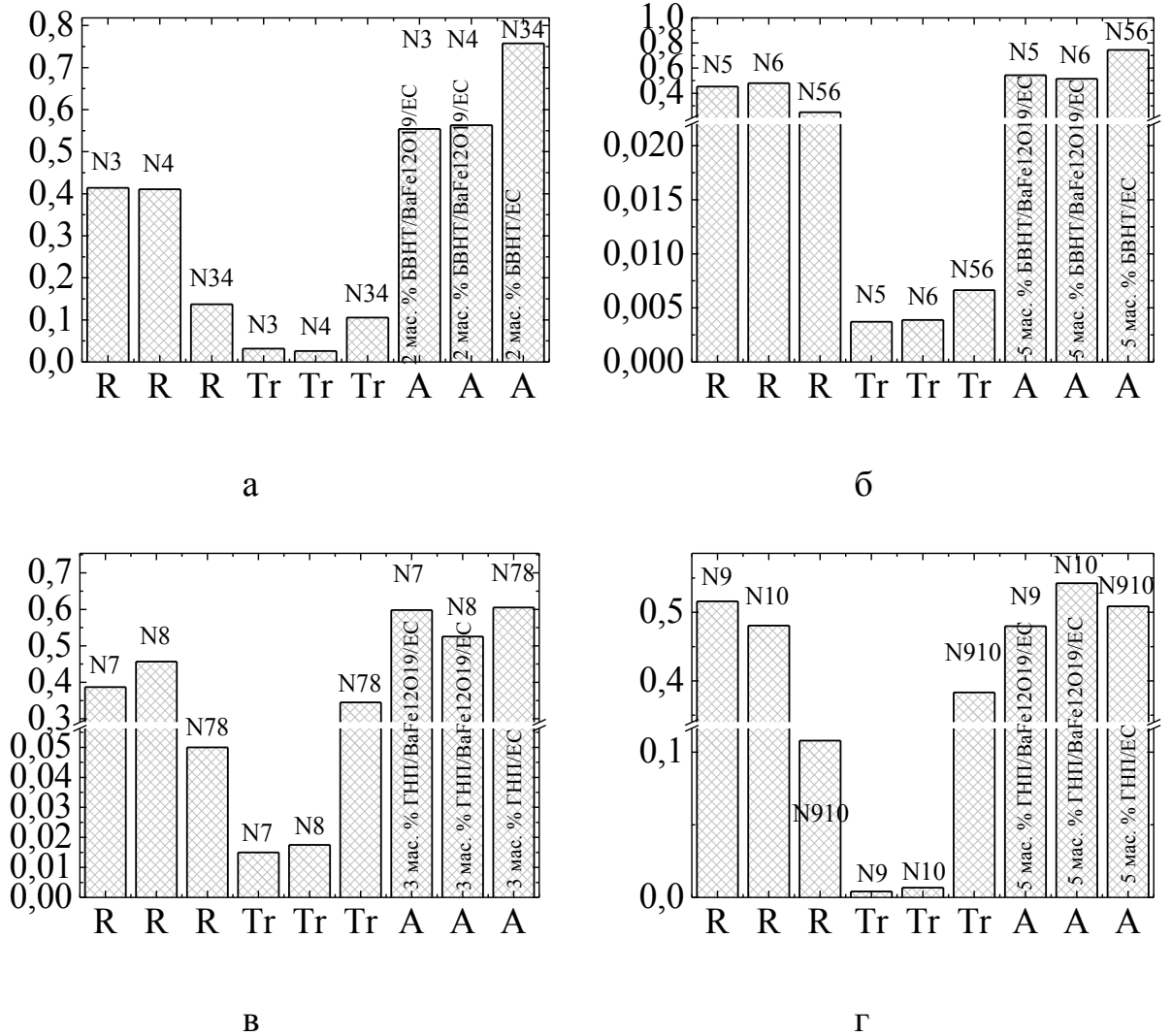


Рис 4.16. Діаграми розподілу коефіцієнтів відбивання (*R*), пропускання (*Tr*), поглинання (*A*) ЕМВ для КМ 2 мас. % БВНТ/ЕС та 2 мас. % БВНТ/ВаFe₁₂O₁₉/ЕС (а); 5 мас. % БВНТ/ЕС та 5 мас. % БВНТ/ВаFe₁₂O₁₉/ЕС (б); 3 мас. % ГНП/ЕС та 3 мас. % ГНП/ВаFe₁₂O₁₉/ЕС (в); 5 мас. % ГНП/ЕС та 5 мас. % ГНП/ВаFe₁₂O₁₉/ЕС (г). Позначення зразків розшифровано в табл. 4.1.

Аналіз діаграм, представлених на рис. 4.16, показав, що морфологічні особливості вуглецевого наповнювача впливають на співвідношення між коефіцієнтами A , R та їх зміну як з ростом концентрації вуглецевого наповнювача так і при додаванні другого наповнювача (а саме, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$): при збільшенні концентрації ГНП в КМ спостерігається зменшення значення R/A , в той час як при використанні в якості вуглецевого наповнювача БВНТ значення відношення R/A хоча і залишаються менше одиниці, але збільшуються з ростом концентрації БВНТ / ГНП в КМ. В той же час необхідно зазначити, що коефіцієнт A , який визначається на основі рівняння балансу енергії, не зовсім коректно описує поглинальну здатність самого матеріалу екрану, оскільки є величиною, залежною від коефіцієнту відбиття ЕМВ і товщини екрану l . При порівнянні властивостей різних матеріалів більш доцільно використовувати коефіцієнт поглинання ЕМВ α , який можна знайти із виразу $k_z = k_0 \sqrt{\varepsilon^* \mu^*} = \alpha + i\beta$, який є характеристикою, незалежною від коефіцієнту відбиття ЕМВ і товщини екрану l , і визначає співвідношення між ЕМВ, що увійшло в матеріал, і частиною ЕМВ, що поглинається в матеріалі на одиницю товщини матеріалу.

$$\text{У випадку немагнітних матеріалів } \alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sqrt{\varepsilon'} \cdot \sqrt{0.5 \cdot \sqrt{(1 + \text{tg}^2 \delta)} - 1} .$$

Для магнітних матеріалів (матеріали, для яких комплексна магнітна проникність середовища $\mu^* = \mu' - i\mu''$ відмінна від 1), вираз для α набуває виду:

$$\alpha = k_0 \sqrt{(\varepsilon' \mu' - \varepsilon'' \mu'')^2 + (-\varepsilon' \mu'' - \varepsilon'' \mu')^2} \text{Cos}\left(\frac{1}{2} \arctg\left(\frac{-\varepsilon' \mu'' - \varepsilon'' \mu'}{\varepsilon' \mu' - \varepsilon'' \mu''}\right) + \pi k\right), k = 0..1$$

В таблиці 4.4 наведені дані з електропровідності цих композитів в залежності від вмісту вуглецевої та діелектричної компонентів і характеристики екранування ЕМВ (ε' , ε'' , $\text{tg} \delta$, μ' , μ''), а також представлено розраховані значення коефіцієнту поглинання ЕМВ композитами α . Значення представлено для частоти падаючого ЕМВ 20 ГГц.

Таблиця 4.4

Порівняння фізичних характеристик композитів 0-5 мас. % БВНТ/- та ГНП/ЕС та 0-5 мас. % БВНТ/- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС*.

Позначення	Склад композиту	σ , См/м	ε'	ε''	$\text{tg } \delta$	μ'	μ''	α , 1/м
N3	2 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	9.34×10^{-3}	9,15	2,13	0,23	1,05	-0,07	146,5
N34	2 мас. % БВНТ/ЕС	$4,12 \cdot 10^{-4}$	8,64	2,81	0,33	-	-	197,4
N5	5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	4.27×10^{-1}	12,19	2,67	0,22	0,99	0,03	159,0
N56	5 мас. % БВНТ/ЕС	1.10×10^{-3}	11,27	2,16	0,19	-	-	133,9
N7	3 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	3.90×10^{-5}	12,34	1,64	0,13	1,02	0,02	97,2
N78	3 мас. % ГНП/ЕС	$4,70 \cdot 10^{-8}$	9,63	1,05	0,11	-	-	71,0
N9	5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС	3.35×10^{-1}	16,36	4,58	0,28	1,08	0,02	234,7
N910	5 мас. % ГНП/ЕС	1.04×10^{-3}	16,23	2,83	0,18	-	-	146,7

П р и м і т к а.

*Розрахунок α при значеннях $\mu' = 1$, $\mu'' = 0$.

Підвищення ε' зі зростанням концентрації вуглецевого наповнювача призводить до підвищення коефіцієнту поглинання ЕМВ α , причому при використанні в якості наповнювача частинок ГНП цей ефект більш значний: $\alpha_{5 \text{ мас. \% БВНТ/BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}}/\alpha_{2 \text{ мас. \% БВНТ/BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}}=1,1$ в той час як для $\alpha_{5 \text{ мас. \% ГНП/BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}}/\alpha_{3 \text{ мас. \% ГНП/BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}}=2,4$. Додавання магнітних частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ призводить до підвищення затухання ЕМВ в КМ, що проявляється у збільшенні коефіцієнту поглинання ЕМВ в КМ за рахунок взаємодії ЕМВ з магнітними частинками $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: $\alpha_{5 \text{ мас. \% БВНТ/BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}}/\alpha_{5 \text{ мас. \% БВНТ/EC}}=1,2$ в той час як для $\alpha_{5 \text{ мас. \% ГНП/BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{EC}}/\alpha_{5 \text{ мас. \% ГНП/EC}}=1,6$.

4.6. Висновок до розділу

1. Розроблено метод виготовлення вуглець/полімерних КМ з рівномірно розподіленням та з орієнтованим за допомогою магнітного поля розподілом непровідної компоненти наповнювача $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в епоксидній матриці.
2. Було виготовлено чотири типи вуглець/полімерних КМ з рівномірно розподіленням та з орієнтованим за допомогою магнітного поля розподілом непровідної компоненти наповнювача $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в епоксидній матриці: БВНТ/ЕС, ГНП/ЕС, БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС і ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС.
3. Показано, що в результаті впливу магнітного поля під час полімеризації КМ відбувається формування орієнтованих вздовж напрямку прикладеного магнітного поля внаслідок їх переміщення по напрямку силових ліній неперервних ланцюгів з частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, об'єднаних у глобули, де самі наночастинки гексафериту лишаються розупорядкованими.
4. Додавання наночастинок непровідного гексафериту барію $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в КМ БВНТ/ЕС, ГНП/ЕС призводить до різкого (на 2-4 порядки) зростання σ трикомпонентних КМ в порівнянні з двокомпонентними, де єдиним типом наповнювача були вуглецеві наночастинки. Спостережений ефект більш виражений для КМ з нижчим вмістом БВНТ або ГНП в епоксидній матриці, що пов'язано з ускладненням трансформацій в провідній нанокарбоновій сітці при зростанні в'язкості композитного розчину, а також достатньою кількістю провідних ланцюгів у КМ, де вже відбувся перколяційний перехід.

5. Показано, що формування КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС під впливом магнітного поля веде не лише до орієнтування магнітних наночастинок, але і переформування провідних ланцюгів з вуглецевих наночастинок, що може бути зумовлено переміщенням наночастинок гексафериту барію $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ під впливом магнітного поля що, в свою чергу, призводить до підвищення електропровідності в таких композитах в 3–12 разів в порівнянні з композитними системами з рівномірним розподілом наповнювача. Ефект спадає з підвищенням вмісту вуглецевого наповнювача в композиті та більш виражений для композитів з ГНП.

6. Досліджено вплив структурного розподілу наповнювачів у даних КМ на їх ефективність екранування ЕМВ та електродинамічні властивості в діапазоні частот 36-55,5 ГГц. Для композитної системи $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, отриманої під впливом магнітного поля, виявлено максимум поглинання ЕМВ на частотній залежності коефіцієнта втрат на відбивання в діапазоні частот 44-53 ГГц, поява якого пов'язана з природнім феромагнітним резонансом частинок гексафериту барію в цій області частот. Дослідження частотної залежності коефіцієнта втрат на відбивання в зовнішньому магнітному полі 0-1.75 Тл для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС виявили різке зростання резонансної частоти в діапазоні 0,2-0,43 Тл для паралельної орієнтації зовнішнього магнітного поля та осі легкого намагнічення частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В той же час, при перпендикулярній орієнтації зовнішнього магнітного поля та осі легкого намагнічення частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ частота лишається практично сталою. Додавання частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в КМ призводить до підвищення значень дійсної частини діелектричної проникності системи.

7. На основі дослідження залежності $M(B)$ показано, що для КМ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, БВНТ/- та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з випадковим розподілом наповнювачів спостерігається зростання H_C в порівнянні з порошком $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ від 0.09 Тл до 0.4 Тл, що пов'язане із змінами хімічного зв'язку між поверхнями магнітних частинок внаслідок їх інкапсуляції у полімерній оболонці. Заключення частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ у полімерну оболонку призводить

до змін поверхневої анізотропії, анізотропії форми та міжфазної взаємодії.

8. Виявлено анізотропію магнітних властивостей в КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, що виготовлені під дією магнітного поля: намагніченість у напрямку, паралельному до силових ліній магнітного поля, вище, ніж у перпендикулярному напрямку. При підвищенні вмісту вуглецевого наповнювача анізотропія намагніченості спадає для КМ, що виготовлені під дією магнітного поля. Але анізотропія намагніченості зумовлена формуванням кластерів з $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ під дією магнітного поля, а не поворотом окремих частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для випадку комбінування наповнювачів з пластинчатою структурою ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та ГНП) анізотропія намагніченості спадає сильніше в порівнянні з КМ, де скомбіновано ланцюгову та пластинчасту структуру наповнювачів ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та БВНТ).

9. На основі дослідження частотних залежностей діелектричної проникності КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС з рівномірно розподіленим та з орієнтованим за допомогою магнітного поля структурним розподілом наповнювачів виявлено, що впорядкування наповнювачів магнітним полем в процесі виготовлення знижує ϵ цих КМ і призводить до виникнення анізотропії діелектричної проникності композиту. Виявлено, що для композитів ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС ефект анізотропії ϵ , який виникає у КМ, виготовлених під дією магнітного поля, більш значимий, ніж для КМ БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС. Крім того, на відміну від КМ з БВНТ, анізотропія діелектричної проникності зберігається і при високому вмісті ГНП в КМ.

10. Показано, що комбінування двох типів наповнювачів, таких, як електропровідні нановуглецеві частинки та магнітні наночастинки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в КМ на основі епоксидної смоли дозволяє отримувати матеріали з контрольованими екрануючими властивостями (поглинання та відбивання ЕМВ) в широкому (26-54 ГГц) діапазоні частот та підвищити мікрохвильове поглинання КМ за рахунок узгодження діелектричних та магнітних втрат.

Оригінальні результати, наведені в Розділі 4, опубліковані автором у роботах [110, 133, 134, 158].

РОЗДІЛ 5.

МІЖФАЗНА ВЗАЄМОДІЯ ЯК ЧИННИК ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕР/ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ

Незважаючи на різноманітність форм, вуглецеві матеріали виділяються серед інших можливих наповнювачів для електропровідних КМ високою схильністю до агломерації за рахунок Ван-дер-Ваальсових взаємодій, що перешкоджають рівномірному розподілу вуглецевого наповнювача в полімерній матриці. Таким чином, збільшується значення перколяційного порогу та знижуються механічні властивості КМ внаслідок погіршення міжфазної адгезії компонент матеріалу та накопичення механічних напруг в точках агломерації наповнювача. Серед методів, запропонованих для підвищення поверхневої активності вуглецевого наповнювача та кращого зшивання з полімером пропонують хімічну функціоналізацію вуглецевих частинок, що забезпечує необхідну кількість функціональних груп (ФГ) на поверхні вуглецю для рівномірного розподілу та взаємодії з полімерною матрицею. Альтернативним методом внесення додаткових ФГ на поверхню вуглецю та очищення поверхні від ізолюючих забруднень є обробка УФ.

В цьому розділі наведено результати дослідження теплових, електричних та електродинамічних властивостей композитів ГНП/ЕС з різною морфологією та поверхневою модифікацією ГНП. Для цього при виготовленні композитів використано ГНП, отримані шляхом УЗ диспергування ТРГ в різних рідинних середовищах: воді, ізопропіловому спирті, ацетоні та оброблених ультрафіолетом різної тривалості експозиції.

5.1. Вплив типу рідинного середовища при ультразвуковому диспергуванні ТРГ на структурно-морфологічний стан ГНП

За методикою, описаною в пункті 2.1. Розділу 2, шляхом УЗ диспергування ТРГ в воді, ізопропіловому спирті або в ацетоні було виготовлено ГНП. Процес УЗ диспергування у відповідних рідинних середовищах відбувався до руйнування черв'ячної поруватої структури ТРГ на окремі луски ГНП, товщина та діаметр яких, як було виявлено, залежать

від типу диспергуючої рідини та часу УЗ обробки. Фотографії, отримані в результаті дослідження морфології отриманих ГНП методом оптичної мікроскопії, наведено на рис. 5.1.

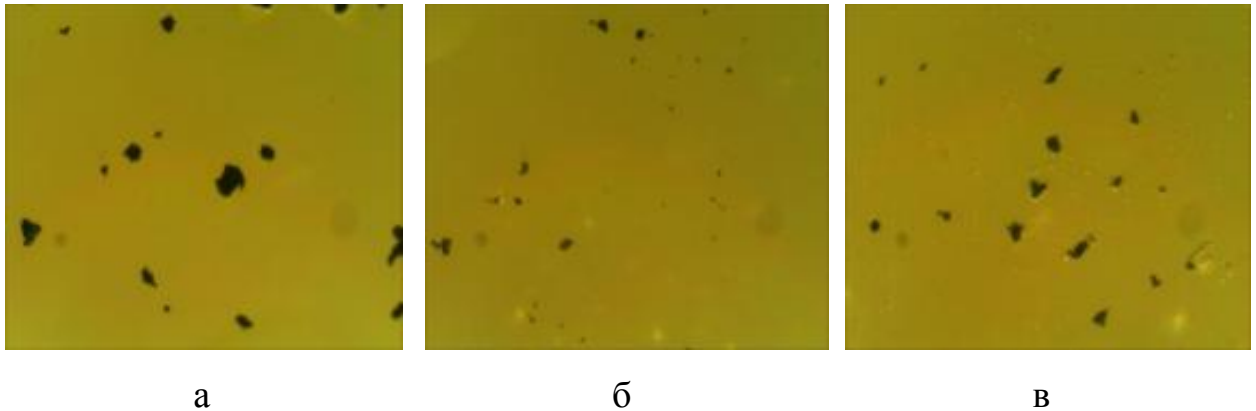


Рис. 5.1. Оптичні (740x740 мкм) зображення ГНП, отриманих шляхом УЗД в різних рідинних середовищах: а) вода; б) ізопропіловий спирт; в) ацетон.

Відмітимо, що для руйнації черв'ячної структури ТРГ у воді потрібен значно більший час, ніж для отримання ГНП у спирті або в ацетоні [132]. В таблиці 5.1 зведено дані, що відображають морфологію отриманих ГНП залежно від середовища УЗ диспергування. Оцінки було зроблено після аналізу СЕМ-зображень ГНП, зроблених в процесі їх отримання: на рис. 5.2 наведено СЕМ-зображення ГНП, отриманих після 20 год диспергування ТРГ в воді (рис. 5.2 а), після 1.5 год диспергування в ізопропіловому спирті (рис. 5.2 б), та після 3 год диспергування в ацетоні (рис. 5.2 в).

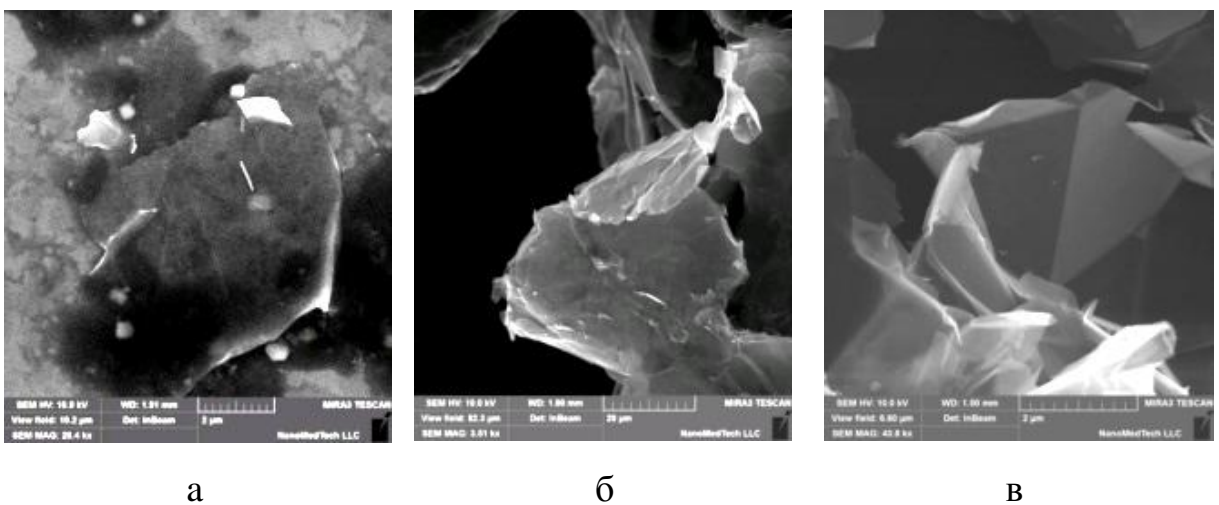


Рис. 5.2. СЕМ-зображення ГНП, отриманих в різних рідинних середовищах: а) вода; б) ізопропіловий спирт; в) ацетон.

При диспергуванні у ізопропіловому спирті вже в перші півгодини обробки ТРГ ультразвуком було помічено співіснування значної кількості мілких частинок ГНП разом з непошкодженими частинками ТРГ, кількість яких швидко зростала з плином часу обробки. У випадку використання ацетону оптимальним часом УЗ обробки було 3 год дії ультразвуку з параметрами 50 Вт та 40 кГц [159].

Для більш детального дослідження морфології ГНП, отриманих із ТРГ методом УЗД, а саме, з метою оцінки їх товщини, було взято вуглецеві частинки із суспензії диспергованої суміші ТРГ з рідиною та проведені їх дослідження з використанням атомно-силового мікроскопа. Проводився порівняльний аналіз розмірів частинок ТРГ, отриманих при максимальній тривалості впливу УЗ в різних середовищах – 1.5 години УЗД ТРГ в спирті, 3 години УЗД ТРГ в ацетоні і 20 годин УЗД ТРГ у воді. Сканування проводилось з ділянок зразків площею $1 \times 1 \text{ мкм}^2$. В результаті дослідження були отримані АСМ-знімки частинок, далі перетворені в 3D-картинки, а також гістограми розподілу ГНП за товщиною (наведені на рис. 5.3).

Таблиця 5.1

Морфологія ГНП залежно від середовища УЗ диспергування ТРГ

Умовне позначення отриманих частинок	Тип рідинного середовища УЗ диспергування	Час диспергування	Латеральні розміри частинок ГНП	Товщина ГНП	Максимум кривої розподілу ГНП за товщиною	Аспектне співвідношення отриманих ГНП
ГНП 1	вода	20 год	100-1500 мкм, окремі ГНП мають діаметр 1-3 мкм	25-100 нм	50 нм	$\sim 10^3 \div 10^4$
ГНП 2	ізопропіловий спирт	1.5 год	20-50 мкм	22-36 нм	32 нм	$\sim 10^3$
ГНП 3	ацетон	3 год	1-3 мкм, окремі ГНП мають діаметр 5-10 мкм	15-45 нм	30 нм	$\sim 10^2$

Таким чином, ГНП, отримані в воді, мають найбільший розподіл по товщині та латеральних розмірах, що відображається у широкому розкиді значень їх аспектного співвідношення, та вищому його значенні в порівнянні з ГНП, отриманими в ацетоні або в ізопропіловому спирті. Але час отримання ГНП шляхом УЗ розбивання ТРГ у воді значно вищий за оптимальний час УЗ обробки ТРГ в інших використаних рідинах.

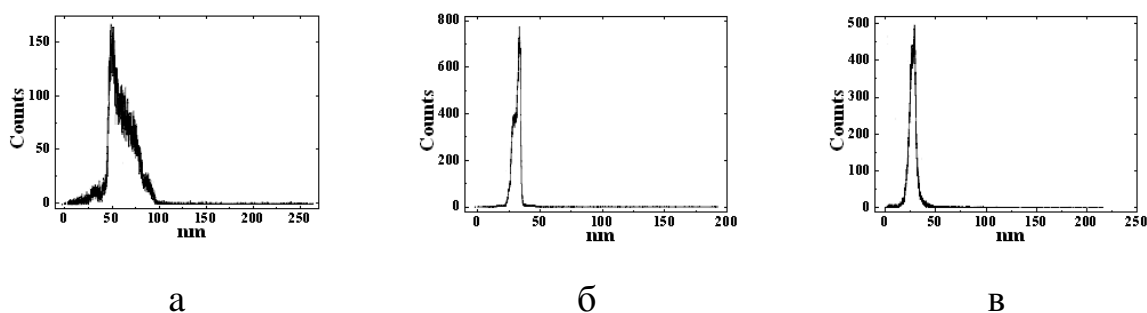


Рис. 5.3. Гістограми розподілу ГНП, отриманих в різних середовищах УЗД, за товщиною: а) в воді; б) в ізопропіловому спирті; в) в ацетоні.

На рис. 5.4 наведено спектри комбінаційного розсіювання вихідних ГНП, отриманих шляхом УЗД ТРГ в різних рідинах, та опромінених 20 хв ультрафіолетом. Спектри комбінаційного розсіювання на рис. 5.4 містять три основні піки: *G*-лінія, головна плоскопаралельна коливальна мода ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$); $2D$ ($\sim 2640 \text{ cm}^{-1}$) гармоніка другого порядку різних плоскопаралельних вібрацій; та обумовлена невпорядкованою частиною *D*-мода ($\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$). Внаслідок послаблення взаємодії між *AB* шарами графену у ГНП, *G*-мода трохи зсувається в червону область (див. табл. 5.2) в порівнянні з її розташуванням для графіту (1581 cm^{-1} у високоорієнтованому піролітичному графіті (ВОПГ)) [160]. Варто відмітити, що цей зсув залежить не від типу диспергуючого середовища, а від параметрів термоексfolіації інтеркальованого графіту. Більш слабка взаємодія між шарами також проявляється у вищому значенні відношення інтегральних інтенсивностей піків A_{2D}/A_G . [161]. Значення цього відношення коливається від 2.45 до 3.9, але лишається значно вищим, ніж літературні дані для ВОПГ (1.8).

Для всіх досліджених методом раманівської спектроскопії зразків було виявлено слабкий *D*-пік. Густина дефектів була оцінена з використанням

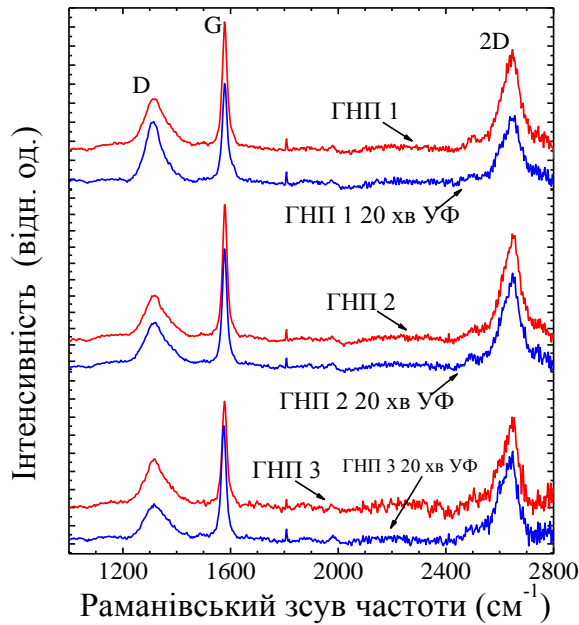


Рис. 5.4. Спектри (відбиття) комбінаційного розсіювання для ГНП, отриманих шляхом УЗД ТРГ в різних рідинних середовищах: вода (ГНП 1); ізопропіловий спирт (ГНП 2); ацетон (ГНП 3) для 0 хв. та 20 хв. обробки УФ. моделі для графіту з точковими дефектами [162-164]. Використовуючи напівемпіричну формулу [165]:

$$n_D(\text{cm}^{-2}) = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right), \quad (5.1)$$

де λ_L – довжина хвилі випромінювання лазера (в нм), було оцінено концентрацію дефектів n_D (в cm^{-2}) у досліджених ГНП. Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання виявив, що:

- Концентрація дефектів зросла після обробки ультрафіолетом ($3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) в ГНП, отриманих у воді (зразки ГНП1).
- Для ГНП, отриманих в ацетоні (зразки ГНП3), концентрація дефектів зменшилась.
- Для ГНП, отриманих в ізопропіловому спирті (зразки ГНП2), n_D була найнижчою ($1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), і зросла дуже слабо після обробки УФ.

Аналізуючи дані, наведені в табл. 5.2, бачимо, що кількість дефектів кристалічної структури отриманих ГНП залежить від середовища УЗ диспергування та УФ опромінення.

Таблиця 5.2.

Параметри головних раманівських піків та концентрація дефектів для ГНП, отриманих в різних середовищах диспергування: вода (ГНП 1); ізопропіловий спирт (ГНП 2); ацетон (ГНП 3) для 0 хв та 20 хв УФ опромінення.

	$\tilde{\nu}_D$ (см ⁻¹)	$\tilde{\nu}_G$	$\tilde{\nu}_{2D}$	I_D/I_G	A_{2D}/A_G	n_D (см ⁻²)
ГНП 1	1320±3	1578.8±0.4	2641±1	0.392±0.027	3.59±0.16	1.86x10 ¹⁰
ГНП 1 / 20 хв УФ	1315.2±1	1579.3±0.3	2643±1	0.645±0.060	2.70±0.07	3.06x10 ¹⁰
ГНП 2	1320±2	1579.1±0.2	2644±1	0.324±0.027	3.11±0.08	1.54x10 ¹⁰
ГНП 2/ 20 хв УФ	1323±3	1578.3±0.4	2641±1	0.352±0.049	3.91±0.19	1.67x10 ¹⁰
ГНП 3	1320±2	1577.8±0.4	2638±1	0.548±0.071	2.45±0.11	2.60x10 ¹⁰
ГНП 3/ 20 хв УФ	1320±2	1575.0±0.2	2633±1	0.358±0.037	2.65±0.08	1.70x10 ¹⁰

Таким чином, УЗД ТРГ в різних рідинних середовищах призводить до отримання ГНП з різними характерними розмірами і різною дефектною структурою. А аспектне співвідношення наповнювача – це один з визначальних параметрів для прогнозування електричних властивостей КМ.

5.2. Вплив диспергуючого середовища та обробки ультрафіолетом на функціональний склад поверхні графітових нанопластинок

Процес УЗД ТРГ в ацетоні, ізопропіловому спирті та воді супроводжується формуванням різних ФГ на поверхні ГНП. Даний процес можна розглядати як нековалентну функціалізацію, під час якої формуються гідрофобні взаємодії або водневі зв'язки між атомами вуглецю та функціональними групами. Завдяки частковій іонізації оксигеновмісних груп на поверхні вуглецю створюється надлишок негативного заряду, що сприяє відштовхуванню карбонових атомів для стабілізації системи. Значною перевагою нековалентної функціалізації є те, що sp^2 -структура графену в

такому процесі не руйнується, тобто, зберігаються унікальні фізичні властивості вихідного наповнювача композитного матеріалу.

Для виявлення можливої хімічної функціоналізації частинок в результаті обробки їх ультрафіолетом, було проведено дослідження ГНП до і після обробки за допомогою інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії.

На рис. 5.5 а наведено спектри поглинання ІЧ випромінювання вихідного ТРГ та ГНП, отриманих УЗД ТРГ в різних рідинних середовищах.

Аналіз рис. 5.5 а показує наступне. Спектр ІЧ поглинання ГНП, отриманих шляхом УЗД в воді, подібний до спектру ГНП, отриманих в ізопропіловому спирті, відмінності виявляються в області $(3100\div 3400)$ cm^{-1} , де в ГНП з'являється широкий двогорбий пік поглинання, що відповідає за коливання ОН-групи. На всіх спектрах присутні піки низької інтенсивності, що відповідають за зв'язки гідрогену з sp^2 - та sp^3 -гібридизованими атомами вуглецю графітового остову: зв'язок $C_{sp^2}\text{-H}$ проявляється близько 2926 cm^{-1} ; зв'язок $C_{sp^3}\text{-H}$ – близько 2852 cm^{-1} ; валентним коливанням кратного $\text{C}=\text{C}$ зв'язку відповідає пік поглинання на частоті 1564 cm^{-1} . Для ТРГ, як і для ГНП, отриманих в різних рідинних середовищах, смуга валентних коливань $>\text{C}=\text{O}$ зв'язку в карбонільній групі спостерігається в діапазоні $(1700\div 1650)$ cm^{-1} , а смуги на 1277 cm^{-1} та 1092 cm^{-1} виникають за рахунок коливань $\text{C}-\text{O}$ групи в етерах та спиртах.

Спектр ІЧ поглинання ГНП, отриманих шляхом УЗД в ацетоні, відрізняється наявністю двох піків, що відображають коливання ОН-групи: на 3445 cm^{-1} – вільна гідроксильна група, або вода, а на 3152 cm^{-1} – зв'язана ОН-група в спиртах або карбоновій кислоті, а також наявністю двох високоінтенсивних піків, що відповідають деформаційним коливанням ОН-групи в околі $(1400\div 1390)$ cm^{-1} та $\text{C}-\text{O}$ коливанням на 1277 cm^{-1} .

Спектри ІЧ поглинання ГНП, отриманих в воді, ГНП, отриманих в ізопропіловому спирті, та ГНП, отриманих в ацетоні, разом із спектрами відповідних ГНП, опромінених УФ 30 хв, представлені на рис. 5.5 б, в г відповідно. Значних якісних змін в даних спектрах ІЧ поглинання не

зафіксовано, але відмічається перерозподіл інтенсивностей піків поглинання ФГ на поверхні оброблених УФ ГНП в порівнянні з вихідними.

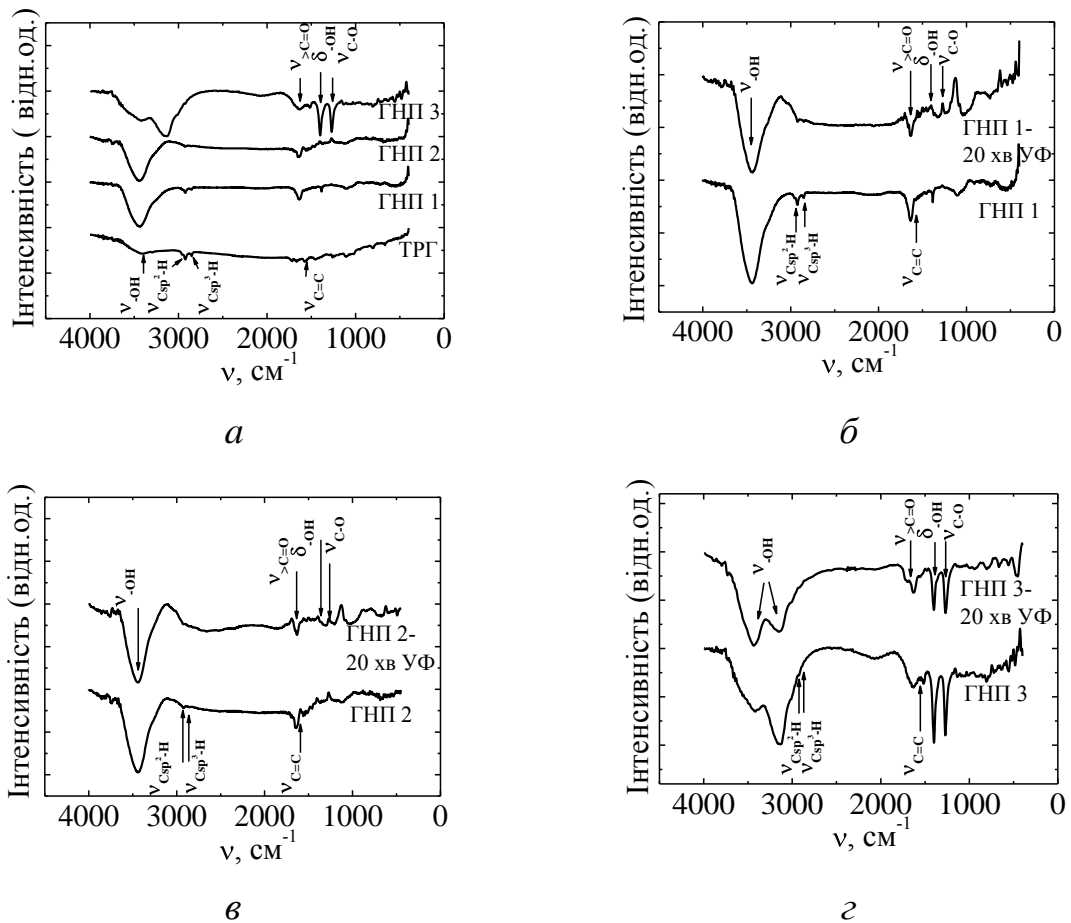


Рис. 5.5. Спектри поглинання ІЧ випромінювання для: а) вихідного ТРГ та ГНП, отриманих УЗД в різних рідинних середовищах; б) ГНП, отриманих УЗД в воді та опромінених УФ (0 хв, 30 хв); в) ГНП, отриманих УЗД в ізопропіловому спирті та опромінених УФ (0 хв, 30 хв); г) ГНП, отриманих УЗД в ацетоні та опромінених УФ (0 хв, 30 хв)

З метою більш детального аналізу впливу УФ обробки на стан поверхні ГНП, отриманих УЗД в різних середовищах, було проаналізовано зміни інтенсивностей поглинання ІЧ випромінювання різними ФГ для різних зразків ГНП. Треба відмітити, що, так як значення інтенсивностей спектрів ІЧ поглинання виміряно у відносних одиницях, то порівняти значення піків інтенсивностей різних ФГ різних зразків ГНП між собою неможливо. Тому, виникає потреба ввести певний критерій для порівняння інтенсивностей піків та визначити які саме ФГ переважають в кожному дослідженому зразку ГНП. Для

цього інтенсивність піку поглинання, що відповідає коливанням аліфатичного зв'язку C_{sp}^2-H , була обрана за 100%. Цей аліфатичний зв'язок виникає на границях кристалітів вуглецевих матеріалів. Так як розмір кристалітів суттєво не змінюється внаслідок обробки ГНП УФ, доцільно припустити, що кількість аліфатичних зв'язків C_{sp}^2-H також лишається незмінною. Таке припущення було зроблено, опираючись на результати спектроскопії комбінаційного розсіяння для ГНП (див. табл. 5.1). Таким чином, було розраховано нормовані значення піків інтенсивностей у спектрах ІЧ поглинання різних ФГ на поверхні ГНП, отриманих УЗД ТРГ в різних рідинних середовищах, та опромінених УФ 30 хв. Результати перерахунку представлено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Відносний вміст (відносно інтенсивності лінії C_{sp}^2-H) функціональних груп на поверхні ГНП, отриманих УЗ диспергуванням ТРГ в різних середовищах та опромінених 0 або 30 хв ультрафіолетом

ТРГ	ГНП, отримані УЗД в воді		ГНП, отримані УЗД в ізопропіловому спирті		ГНП, отримані УЗД в ацетоні		ФГ та відповідні їм довжини хвиль (в cm^{-1})
	вихідні	Після 30 хв обробки УФ	вихідні	Після 30 хв обробки УФ	вихідні	Після 30 хв обробки УФ	
141,6	3,4	89,5	3,8	85,7	48,7	79,7	~3438 (-ОН)
100	100	100	100	100	100	100	~2926 (C_{sp}^2-H)
126,1	108,9	100	101,3	99,4	120,9	102,5	~2852 (C_{sp}^3-H)
85,7	81,0	97,2	70,9	97,4	83,4	98,2	~1650 (>C=O)
86,6	105,7	100,2	97,9	100,4	93,45	104,5	~1564 (C=C)
108,2	105,0	103,3	114,3	101,5	4,6	92,	~1403 δ_{-OH}
116,4	123,1	103,5	122,3	101,3	15,5	91,1	~1277 (C-O) в спиртах
118,8	112,8	109,1	108,9	104,6	98,4	107,4	~1092 (C-O) в етерах

Аналіз перерахованих інтенсивностей піків поглинання ІЧ випромінювання досліджених зразків ГНП, внесених до табл. 5.3, показав, що опромінення УФ призводить до збільшення вмісту на поверхні ГНП кисневмісних ФГ, серед яких етери, гідроксильні, карбоксильні та карбонільні групи. Для ГНП, отриманих УЗД в ацетоні, функціоналізація поверхні відрізняється ще й проявом валентних коливань С=О зв'язку в групі СООН близько 1725 см^{-1} . А також, відмічено, що УФ обробка ГНП значно знижує інтенсивність смуг поглинання зв'язками C_{sp^2} -Н на 2926 см^{-1} та C_{sp^3} -Н на 2852 см^{-1} . Крім того, для ГНП, отриманих УЗД в воді, спостережено інверсію С=С зв'язку. Такі зміни можна пояснити очищенням поверхні ГНП від органічних та слабо зв'язаних речовин, що стимулюється озонолізом. До такого висновку, зокрема, дійшли автори роботи [166], які відмічають очищення границь між базисними площинами графіту внаслідок обробки його ультрафіолетом.

Таким чином, шляхом застосування різних рідин при УЗД ТРГ та шляхом УФ опромінення ГНП можливо змінювати функціональний склад поверхні ГНП, що впливає на міжфазні взаємодії в КМ ГНП/епоксидна смола, що є чинником електричних властивостей в композитах.

5.3. Морфологія композитних матеріалів ГНП/епоксидна смола

За методикою, описаною в пункті 2.2.1. Розділу 2 були виготовлені композитні зразки ГНП/ЕС з використанням ГНП, виготовлених шляхом УЗ диспергування ТРГ в різних рідинних середовищах, та опромінених УФ різний час. Для оцінки розподілу ГНП в епоксидній матриці були досліджені оптичні зображення тонких зрізів композитних зразків ГНП/ЕС з фіксованим вмістом ГНП (а саме, 5 мас. %). На рис. 5.6 представлено оптичні зображення композитних зразків 5 мас. % ГНП/ЕС, де ГНП були отримані шляхом УЗ диспергування ТРГ в а) ацетоні; б) воді; в) ізопропіловому спирті без УФ опромінення; г) ізопропіловому спирті після 20 хв УФ опромінення ГНП.

Проаналізувавши наведені оптичні зображення, можна зробити висновок, що у випадку використання в ролі наповнювача ГНП, отриманих

шляхом УЗ диспергування в воді та ацетоні, виготовлені композитні зразки характеризуються більш рівномірним розподілом ГНП в полімерній матриці та спостерігається утворення неперервного кластеру ГНП для дослідженого композиту (рис. 5.6 а б).

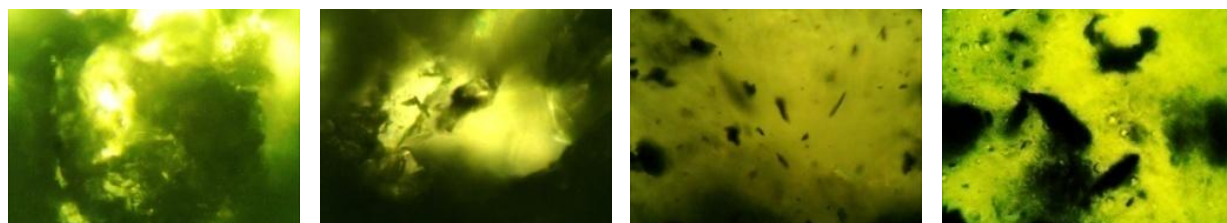


Рис. 5.6. Оптичні зображення композитних зразків 5 мас. % ГНП/ЕС, де ГНП були отримані шляхом УЗ диспергування ТРГ в а) ацетоні; б) воді; в) ізопропіловому спирті без УФ опромінення; г) ізопропіловому спирті після 20 хв УФ опромінення ГНП. Збільшення 40х.

У випадку ж використання ГНП, отриманих шляхом УЗД в ізопропіловому спирті, на зрізах зразків видно великомасштабні нерівномірно розподілені кластери наповнювача, що слабо взаємодіють з полімерною матрицею (рис. 5.6 в). Але після 20 хв опромінення УФ розподіл ГНП в полімерній матриці став більш рівномірним (рис. 5.6 г). Таким чином, внаслідок попередньої дії УФ опромінення на наповнювач, в композитному матеріалі формуються сильніші зв'язки між ГНП та епоксидною матрицею. Крім того, розподіл опромінених ультрафіолетом ГНП в полімерній матриці є більш рівномірним, що сприяє формуванню провідних ланцюгів ГНП в КМ.

5.4. Електричні властивості композитних матеріалів ГНП/епоксидна смола в залежності від середовища УЗ диспергування та часу УФ опромінення вихідних ГНП

З метою встановлення впливу УФ обробки вуглецевого наповнювача на електричні властивості КМ ГНП/епоксидна смола було проведено дослідження характеру концентраційних залежностей електроопору зразків ГНП/ЕС та зміни їх електроопору при використанні опроміненого або неопроміненого ультрафіолетом наповнювача. Для дослідження залежності електричних властивостей отриманих КМ від середовища УЗД наповнювача

було обрано зразки ГНП/ЕС з фіксованим вмістом ГНП (а саме, 5 мас. %). Як відомо [167, 168], на електропровідність полімерних композитів з нановуглецевими наповнювачами впливає декілька факторів: вміст провідного наповнювача, величина притаманної частинкам наповнювача електропровідності, аспектне співвідношення наповнювача, міжфазні взаємодії між наповнювачем та полімерною матрицею та характер розподілу наповнювача в композиті. Як показали дослідження спектрів комбінаційного розсіювання різних типів наповнювачів, розмір кристалітів ГНП особливо не міняється внаслідок опромінення УФ, хоча дефектна структура частинок та функціональний склад їх поверхні залежить від обробки ультрафіолетом та середовища УЗ диспергування ТРГ. Отже, у даному випадку, основними факторами, що визначають електропровідність КМ ГНП/ЕС є аспектне співвідношення частинок наповнювача, міжфазні взаємодії та рівномірність розподілу ГНП в епоксидній матриці. На рис. 5.7 наведено залежність електропровідності КМ 5 мас. % ГНП/ЕС від часу опромінення ГНП ультрафіолетом. Найвищі значення σ виявлено в КМ, де в ролі наповнювача було використано ГНП1, отримані диспергуванням ТРГ у воді (аспектне співвідношення цих ГНП 10^4). Не дивлячись на низьке аспектне співвідношення (10^2) для ГНП3, виготовлених УЗД ТРГ в ацетоні, ці частинки характеризуються більш високим вмістом ФГ на поверхні частинок (піки C=O, O-H, C-O в спектрі ІЧ поглинання), що сприяє більш ефективній адгезії на міжфазних границях та перешкоджає агломерації ГНП. Тому, як результат, σ КМ, виготовленого з ГНП3, є порівнянною (лише в 3 рази менше) з σ КМ, де в ролі наповнювача використано ГНП1, виготовлені диспергуванням ТРГ у воді. Низька (1.85×10^{-6} См/м) електропровідність композиту 5 мас. % ГНП/ЕС у випадку наповнювача ГНП2, виготовлених диспергуванням ТРГ в ізопропіловому спирті, ймовірно, зумовлена високим ступенем агломерації таких ГНП в полімерній матриці, що перешкоджає формуванню провідного кластера навіть при досить високому вмісту наповнювача.

Аналізуючи залежність нормованої електропровідності σ/σ_0 (σ_0 – електропровідність відповідного КМ ГНП/ЕС без обробки наповнювача УФ) КМ 5 мас. % ГНП/ЕС від часу експозиції ГНП під УФ, видно, що, взагалі кажучи, електропровідність досліджених композитів зростає зі збільшенням часу обробки УФ, досягаючи максимуму на рівні 20 хв опромінення.

Використання опроміненого УФ наповнювача викликає найбільш значні зміни електропровідності, а саме, її зростання, в композиті 5 мас. % ГНП/ЕС, де наповнювачем слугували ГНП2, виготовлені диспергуванням ТРГ в ізопропіловому спирті. Відмітимо, що цей композит мав найменшу електропровідність при використанні неопроміненого наповнювача.

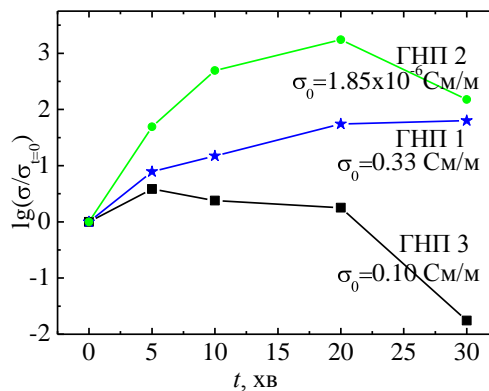


Рис. 5.7. Нормована електропровідність (відносно відповідної σ КМ ГНП/ЕС без УФ опромінення наповнювача) КМ 5 мас. % ГНП/ЕС (ГНП, отримані УЗД в різних середовищах) як функція часу опромінення наповнювача.

Зважаючи на зміни в спектрі ІЧ поглинання ГНП, виготовлених при диспергуванні ТРГ як у воді, так і в ізопропіловому спирті, при їх обробці ультрафіолетом відбувається видалення поверхневих (органічних) забруднень та слабо зв'язаних речовин з поверхні ГНП, що сприяє формуванню більш розвинутої провідної сітки в композитах із цими наповнювачами. Органічні забруднення та слабо зв'язані речовини на поверхні не лише знижують адгезію між ГНП та ЕС, але й збільшують контактний електроопір між частинками, так як є діелектриками. А загальна σ КМ, зокрема, визначається контактним електроопором між вуглецевими частинками, поєднаними в електропровідний ланцюг [169, 170]. У випадку

наповнювача ГНП, виготовлених диспергуванням в ізопропіловому спирті, вплив контактного електроопору на загальну σ КМ є найбільшим, так як за рахунок меншого розміру частинок в електропровідних ланцюгах такого КМ міститься більше ГНП, отже, більше контактів. Тому для цього композиту відмічається максимальне підвищення σ після обробки УФ відносно σ композиту без обробленого ультрафіолетом вуглецевого наповнювача.

Дослідження впливу УФ обробки вуглецевого наповнювача на характер концентраційної залежності σ КМ ГНП/ЕС було проведено для композитів, де в якості наповнювача використано ГНПЗ, виготовлені диспергуванням ТРГ в ацетоні. На рис. 5.8 наведена концентраційна залежність електропровідності КМ ГНП/ЕС у випадках використання як наповнювача ГНПЗ, виготовлених диспергуванням ТРГ в ацетоні та опромінених УФ 0 хв та 20 хв. σ обох композитів виявляє перколяційну поведінку, поріг перколяції складає $\varphi_{кр}=0.021$ об. ч. для випадку неопромінених ГНП та зменшується на 0.005 об. ч. при використанні опромінених УФ ГНП, складаючи $\varphi_{кр}=0.016$ об. ч. Отже, при одному й тому ж вмісті ГНП в КМ його σ має вище значення, якщо ГНП були попередньо опромінені ультрафіолетом 20 хв.

Використовуючи скейлінгову залежність $lg \sigma \sim lg (\varphi - \varphi_{кр})$, для композитів ГНП/ЕС було визначено критичний індекс t та параметр σ_n , що пов'язаний з електропровідністю наповнювача. Результати розрахунку внесено до табл. 5.4 та за ними ж розраховано за рівнянням (3.10) теоретичні залежності електропровідності від концентрації наповнювача, внесені на рис. 5.8.

Таблиця 5.4

Розраховані параметри перколяційних кривих композитів ГНП/ЕС

Композит	$\varphi_{кр}$, об. %	σ_n , См/м	t
ГНП/ЕС	2.10	$3.70 \cdot 10^5$	3.66
ГНП(20 хв УФ)/ЕС	1.60	$1.00 \cdot 10^7$	4.44

Знайдені значення критичного індексу t в 1.8-2.2 рази перевищують теоретично розраховане значення $t=2$ для ідеальних тривимірних наповнених систем. Така ж поведінка критичного індексу t спостерігалась в літературних

даних для провідних композитів PANI-PETG [171] та PANI-CA [172]. Поясненням цьому може бути те, що класична теорія перколяції, виражена рівнянням (3.10), не враховує таких особливостей, як морфологія наповнювача, взаємодія його з полімерною матрицею, контактний електроопір між частинками наповнювача, особливості процесу виготовлення, що можуть впливати на просторовий розподіл наповнювача в композиті. Показано, що критичний параметр t може знаходитись в діапазоні $1 < t < 6.27$ у випадках різних типів вуглецевого наповнювача. [173-177]. Крім того, високе значення індексу t може свідчити про співіснування різних механізмів електротранспорту в композиті. Як видно з оцінених в табл. 5.4 значень σ_H , вони значно відрізняються від питомої провідності ГНП, що, як показано в роботі [169], може бути пов'язано як з провідністю самих частинок наповнювача, так і з характером їх контактування один з одним.

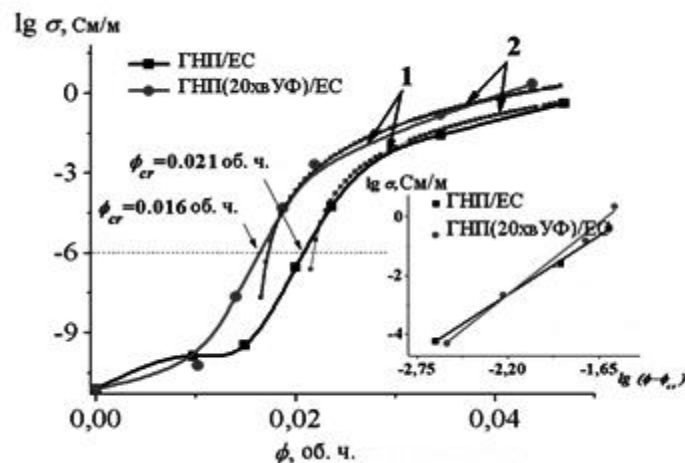


Рис. 5.8. Концентраційна залежність електропровідності композитів ГНП/ЕС. На вставці скейлінгова залежність ($\lg \sigma$ як функція $\lg (\varphi - \varphi_{кр})$) для визначення параметрів рівняння (3.10). 1 – експериментальні криві; 2 розраховані за рівнянням (5.2) криві.

Така нехарактерна поведінка перколяційних параметрів в досліджених композитах, а саме, більш високі значення критичної експоненти в композитах ГНП/ЕС, де наповнювач був опромінений УФ, може бути пояснена в рамках моделі, представленій в [178]. В даному випадку, реальне значення критичної експоненти t можна представити наступним чином [179]:

$$\bar{t} = t + \frac{a}{l} \left(1 - \frac{l}{a} \right) \quad (5.2)$$

де l – коефіцієнт, що залежить від ширини тунельного прошарку, a – середня відстань між двома частинками наповнювача.

Тоді, згідно даних Табл. 5.4, зменшення параметру t в КМ, де ГНП були опромінені ультрафіолетом, за формулою (5.2), пов'язане зі зменшенням ширини тунельного прошарку в цих композитах, так як значне зменшення $\varphi_{кр}$, в КМ ГНП(20 хв УФ)/ЕС опосередковано свідчить про те, що середня відстань між частинками наповнювача в цих КМ також зменшується.

Таким чином, класична перколяційна модель, в рамках якої зміна провідності композиту при підвищенні вмісту наповнювача зумовлена лише зростанням кількості провідних ланцюжків $N_{chair_in_CM}^*$, не зовсім адекватно описує концентраційну залежність електропровідності композитів.

Для більш точного опису експериментальної залежності електропровідності в класичну теорію перколяції вводять додаткові параметри. В роботі [180] запропонована модель ефективного електроопору, що враховує контактний опір між частинками наповнювача. Згідно цієї моделі, електроопір композиту з дископодібними частинками наповнювача записується як:

$$R_{KM_ГНП} = \frac{N_{ГНП_в_ланц}}{N_{ланц_в_KM}^*} \cdot (r_{ГНП} + R_{\kappa}) = \frac{\gamma^2 \pi \cdot z}{4F} \left(\frac{F - \varphi_{кр}}{\varphi - \varphi_{кр}} \right)^t \cdot (r_{ГНП} + R_{\kappa}) \quad (5.3)$$

де F – фактор пакування (для ГНП $F=0.05$), $r_{ГНП}$ – електроопір дископодібної частинки наповнювача ($r \approx \rho/h$), h та d – товщина та діаметр дископодібної частинки, відповідно. R_{κ} – контактний електроопір між частинками наповнювача. $N_{ланц_в_KM}^*$ – кількість поєднаних в паралель ланцюгів ГНП, що проводять електричний струм і, відповідно, пропорційні числу частинок, що беруть участь в електротранспорті. γ – фактор, що приймає значення від 1 до 2. Електроопір ланцюга ГНП $R_{ланц}$ пропорційний кількості частинок

наповнювача в одному ланцюзі $N_{ГНП_в_ланц}$ ($N=(b \cdot \gamma)/l=\gamma/l$), де b – довжина зрака (1 см).

В цій моделі враховано не лише критичну концентрацію, фактор упаковки та електроопір наповнювача, але й морфологію частинок наповнювача у вигляді аспектного співвідношення ГНП, $p=d/h$. З метою аналізу впливу попереднього опромінення наповнювача ультрафіолетом на електричні властивості КМ ГНП/ЕС, для досліджених композитів в рамках даної моделі було здійснено розрахунки залежності кількості провідних ланцюгів та контактного електроопору.

На рис. 5.9 наведено залежність кількості провідних вуглецевих ланцюгів $N_{ланц_в_КМ}^*$ та контактного електроопору R_k від вмісту ГНП в композиті для двох випадків: опроміненого ультрафіолетом та неопроміненого наповнювача, розраховані в рамках моделі ефективного електроопору.

Зі збільшенням вмісту наповнювача кількість провідних ланцюгів в КМ ГНП/ЕС із вихідними ГНП зростає від $3.11 \times 10^3 \text{ см}^{-3}$ (для 0.0236 об. ч. ГНП) до $1.40 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ (для 0.0469 об. ч. ГНП). В той же час, величина контактного електроопору R_k зменшується з підвищенням вмісту ГНП в матриці, що пов'язано з зменшенням товщини полімерного прошарку між частинками та підвищенням ймовірності формування провідних ланцюгів. Щодо КМ ГНП/ЕС, де в якості наповнювача використано опромінені УФ 20 хв ГНП, залежність $N_{ланц_в_КМ}^*$ від вмісту ГНП також має зростаючий характер, причому для одного й того ж вмісту ГНП значення $N_{ланц_в_КМ}^*$ вищі за відповідні значення для неопроміненних частинок. R_k для ГНП/ЕС з опроміненними ГНП також спадає з ростом концентрації наповнювача в КМ, причому більш різко. Зменшення R_k для ГНП(20 хв УФ)/ЕС в порівнянні з R_k для ГНП/ЕС поязане, в першу чергу, зі зменшенням товщини полімерного прошарку на що вказує збільшення значення критичної експоненти t в них.

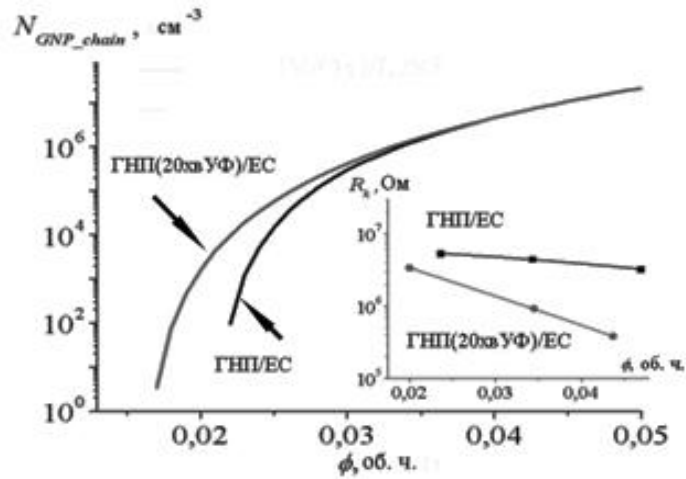


Рис. 5.9. Розраховані за рівнянням (5.3) кількість провідних вуглецевих ланцюгів $N_{\text{ланц}_в_КМ}^*$ в КМ ГНП/ЕС та контактний електроопір R_k (на вставці).

Таким чином, певне очищення поверхні ГНП внаслідок дії ультрафіолету, окрім наведених вище результатів досліджень методами інфрачервоної спектроскопії та комбінаційного розсіяння світла, проявляється у зниженні контактного електроопору R_k між частинками ГНП у провідних ланцюгах внаслідок усунення ізолюючих зв'язків на їх поверхнях під дією ультрафіолету.

5.5. Температурна залежність електроопору композитів ГНП/ЕС з модифікованою міжфазною взаємодією.

Температурні залежності електроопору композитів ГНП/ЕС з вихідними та з опроміненими 20 хв ультрафіолетом ГНП, виготовленими диспергуванням 3 год ТРГ в ацетоні, було досліджено в діапазоні температур 6-300 К. На рис. 5.10 наведені нормовані (на ρ при $T=6$ К) температурні залежності електроопору композитів ГНП/ЕС.

Як видно з рис. 5.10, на температурних залежностях електричного опору композитів спостерігається мінімум. Значення цього мінімуму зменшується із збільшенням концентрації ГНП в КМ. Найбільш чітко виражена температурна залежність електричного опору спостерігається для КМ ГНП/ЕС з концентрацією ГНП 0,023 об. ч. та 0,034 об. ч., а також для КМ ГНП/ЕС з вмістом ГНП 0,023 об. ч., де наповнювач був підданий дії УФ опромінення.

Цей мінімум на температурних залежностях електроопору спостерігається для трьох зазначених КМ майже при однаковій температурі, близько 130 К.

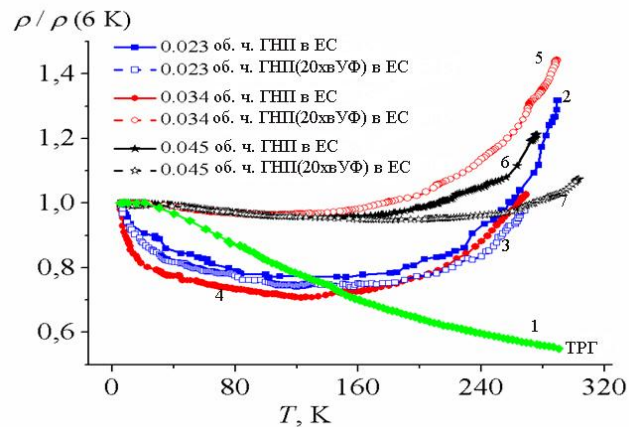


Рис. 5.10. Нормовані температурні залежності електроопору для композитів ГНП/ЕС різного вмісту ГНП, попередньо опромінених ультрафіолетом (криві 3, 5, 7) та без опромінення (криві 2, 4, 6). Також наведена температурна залежність електроопору пресованого порошку ТРГ (крива 1).

Аналіз температурних залежностей електроопору показує, що досліджувані композити ГНП/ЕС характеризуються, як від'ємним, так і додатнім температурним коефіцієнтом опору (ТКО): $TКО_{KM} = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$. Для композитів з дископодібними частинками, які утворюють ланцюгову структуру, спостерігається поєднання від'ємного ТКО і додатнього ТКО після певної температури перегину T_m . Для композитів ГНП/ЕС спостерігаємо (див. рис. 5.10) поступове ослаблення температурної залежності та зменшення значення електроопору із збільшенням вмісту наповнювача в композитному матеріалі. Для композитів ГНП(20 хв УФ)/ЕС спостерігається зменшення значення питомого опору по всій області температур.

В рамках моделі ефективного електроопору [169] показано (див. вираз (5.3)), що температурна залежність електроопору композитів визначається зміною із температурою трьох параметрів:

- електроопору дископодібної частинки наповнювача $r_{ГНП}$ – ця величина зменшується внаслідок зростання концентрації носіїв заряду в

матеріалі з підвищенням температури при переважно температуронезалежному розсіюванні носіїв заряду на границях зерен кристалітів;

- контактного електроопору R_k між провідними частинками;
- кількості провідних вуглецевих ланцюгів $N_{\text{ланц}_в_КМ}^*$.

В залежності від того, який із цих трьох температурно-залежних процесів є переважаючим, маємо або додатний, або від'ємний температурний коефіцієнт електроопору ТКО.

Відомо, що контактний опір між частинками наповнювача R_k визначається як сума електроопору за рахунок опору прямих контактів R_{np} та тунельного електроопору $R_{\text{тун}}$ [180]:

$$R_k(T) = R(T) + R_{\text{тун}}(T), \quad (5.4)$$

$$R_{np}(T) \propto \frac{\rho_n(T)}{2 \cdot a}, \quad (5.5)$$

$$R_{\text{тун}}(T) = R_0 \cdot \exp\left(\frac{T_1}{T_0 + T}\right) \cdot \exp(A \cdot \delta(T)) \quad (5.6)$$

де товщина полімерного прошарку δ зростає при терморозширенні полімеру за законом $\delta(T) = \delta_0 \cdot (1 + \alpha_{T(p)} T)$ (коефіцієнт температурного розширення $\alpha_{T(\text{полімер})} \approx 1,4 \cdot 10^{-4}$ 1/К [181] для епоксидної смоли, $\alpha_{T(\text{наповн})} \approx 2,8 \cdot 10^{-5}$ – для природного графіту [182]), збільшуючи тунельний електроопір $R_{\text{тун}}$; R_0 , T_1 , T_0 та A - температуронезалежні параметри, множник $\exp(T_1/(T_0+T))$ визначає температурну залежність електроопору внаслідок зміни провідності вуглецевого матеріалу, множник $\exp(A \cdot \delta(T))$ – визначає температурну залежність електроопору згідно з природою контакту між частинками наповнювача (площа контакту a , прошарок δ між частинками наповнювача); ρ_n – електроопір вуглецю.

Як було зазначено в роботі [180], тунелювання є найбільш відомим механізмом для інтерпретації провідності у композитах нановуглець-

епоксидна смола біля порогу перколяції. Зміна електроопору при низьких температурах від гелієвої до 130 K складає 10-30 % для зразків ГНП/ЕС, де використані як опромінені ультрафіолетом, так і неопромінені ГНП з концентраціями 0,045 об. ч., що корелює з видом температурної залежності самого матеріалу. Це дає змогу вважати, що основний вклад в температурну залежність питомого опору при низьких температурах в композит вносить температурна залежність електроопору за рахунок зміни опору прямих контактів R_{np} (див. вираз 5.4). У разі прямого контакту між частинками вуглецю контактний опір між частинками R_k залежить від питомого електроопору нановуглецю ρ і площі контакту a [180]: $R_k = \rho/2a$ при $a \gg l$ (Холм контакт) і $R_k = (\rho/2a) \cdot (l/2a)$ при $a \ll l$ (Шарвін контакт), де a – радіус плями контакту, l – ефективна довжина пробігу носіїв заряду.

При зростанні температури вище 130 K спостерігаються зміни контактного опору R_k , які пов'язані із співвідношенням між коефіцієнтами лінійного термічного розширення графіту α_{gp} і полімеру $\alpha_{пол}$. Якщо $\alpha_{пол} > \alpha_{gp}$, то при збільшенні температури, тобто нагріванні, спостерігається зменшення площі контакту (зменшується радіус контактної плями a), а також між окремими частинками порушується безпосередній контакт і збільшується товщина полімерного прошарку δ . Це призводить до збільшення тунельного електроопору $R_{тун.}$, яке перевищує зменшення прямих контактів електроопору R_{np} за рахунок зростання електроопору самого матеріалу та спостерігається додатний температурний коефіцієнт опору. Починаючи з концентрації наповнювача 0.034 об. ч. ГНП в композиті ГНП/ЕС, де ГНП були попередньо опромінені ультрафіолетом, роль прямих контактів R_{np} в контактному опорі R_k між частинками зростає, тому що частинки знаходяться щільніше один біля одного і при термічному розширенні полімеру при зростанні температури збільшення полімерного прошарку несуттєво впливає на зміну кількості електропровідних ланцюгів. Вплив зміни відстані між частинками δ при зростанні температури за рахунок множника $\exp(A \cdot \delta(T))$ в таких композитах настає при значно вищих температурах.

5.6. Діелектричні властивості композитів ГНП/ЕС з модифікованою міжфазною взаємодією.

За методикою, описаною в Додатку Г, було досліджено частотну залежність комплексної діелектричної проникності та тангенсу діелектричних втрат КМ ГНП/ЕС з фіксованим вмістом ГНП (а саме, 5 мас. %) для випадків, коли наповнювач було виготовлено шляхом УЗД ТРГ у різних рідинних середовищах, в області низьких частот (0,2–2 МГц).

Частотна залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності ε' для композитів ГНП/ЕС, де в якості наповнювачів використано частинки ГНП1, ГНП2, ГНП3 (див. табл. 5.1), представлена на рис. 5.11 а. Як видно з рис 5.11 а, ε' практично не змінюється зі зростанням частоти ЕМВ, в той час як тангенс кута діелектричних втрат (рис. 5.11 в) зростає для усіх досліджуваних зразків при підвищенні частоти ЕМВ. Причому, найбільше значення ε' спостерігається для композитів, де в ролі наповнювача було використано ГНП1, отримані диспергуванням ТРГ у воді, які мають найвище значення аспектного співвідношення ($\sim 10^4$).

Якісно така поведінка ε' може бути пояснена в рамках моделі Максвелла-Гарнетта [183, 184], де враховано діелектричну проникність компонентів композиту, а також об'ємний вміст і форму частинок електропровідного наповнювача композиту. В рамках моделі Максвелла-Гарнета діелектрична проникність КМ з ізотропно розподіленим наповнювачем описується наступним виразом:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_p + \varepsilon_p \frac{\frac{\phi}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_p}{\varepsilon_p + N_j \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_p}{3} \right)}}{1 - \frac{\phi}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p + N_j \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_p}{3} \right)}}, \quad (5.7)$$

де ε_{eff} – ефективна діелектрична проникність КМ, 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 .

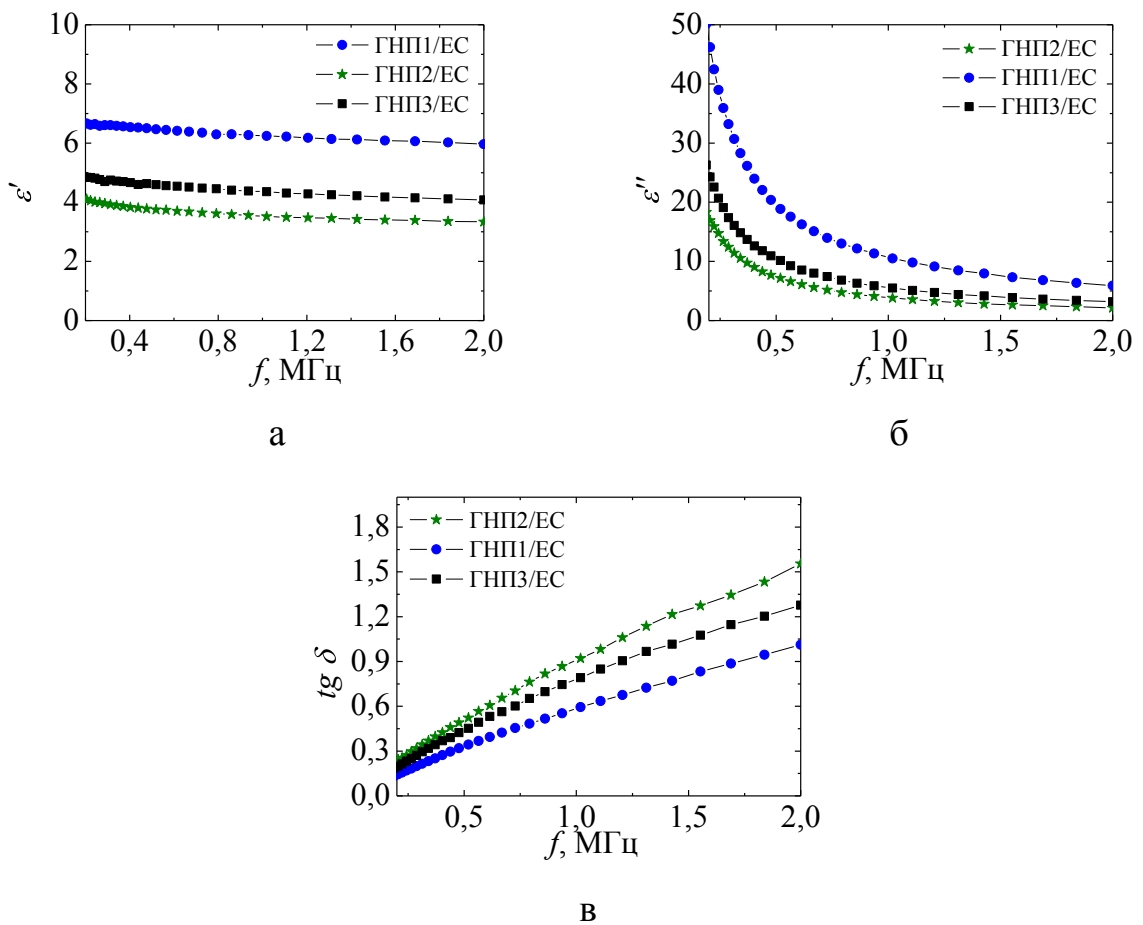


Рис. 5.11. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності (а), уявної частини діелектричної проникності (б) та тангенсу діелектричних втрат (в) для КМ 5 мас. % ГНП/ЕС (ГНП, отримані УЗД ТРГ у воді, ізопропиловому спирті, ацетоні).

Однак, як видно з результатів, приведених на рис. 5.11, діелектрична проникність КМ з використанням в ролі наповнювача ГНП3, для яких p складає 10^2 , перевищує значення діелектричної проникності КМ з використанням в ролі наповнювача ГНП2, для яких p складає 10^3 . Це означає, що, окрім аспектного співвідношення наповнювача, є й інші важливі фактори, що визначають діелектричну проникність КМ.

Як показали дослідження [185], серед факторів, що визначають величину ε_{eff} в КМ ГНП/ЕС, особливу увагу варто приділяти рівномірності розподілу ГНП в епоксидній матриці та рівню міжфазної взаємодії,

зумовленої наявністю «міжфазної» області на межі наповнювача та полімеру [186-188]. Композитна система, в якій умовно виділено фази наповнювача, матриці та міжфазної області, проілюстрована на рис. 5.12.

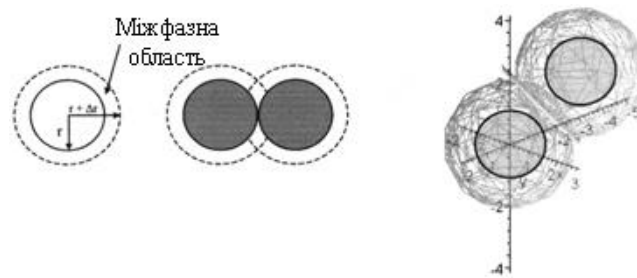


Рис. 5.12. Схематичне зображення міжфазної області навколо частинок наповнювача в композиті [189].

Міжфазна область утворена з молекул полімеру, які зв'язані або певним чином орієнтовані на границі матриця-наповнювач. Цю межу розділу фаз умовно називають "міжфазною областю", характеристики якої видозмінені внаслідок того, що частинки наповнювача обмежують рухливість молекул полімеру в матриці. У об'ємі композиту полімерні ланцюжки у фазі матриці приймають випадкові орієнтаційні конфігурації, так як там полімерні ланцюги та бічні групи є відносно вільними для переміщення – розтягування, скручування та закручування, що забезпечує мінімізацію їх конформаційної енергії та максимізацію їх внутрішньої ентропії [189].

Однак, в разі зв'язування з молекулами наповнювача, молекули полімеру обмежені в русі. Зміна ε полімеру в міжфазній області пропорційна зменшенню або збільшенню дипольної поляризації [189].

Згідно моделі, що враховує об'ємну частку міжфазної області (*Interphase Power Law model*), що заснована на розширенні загальної моделі степеневого закону, композитні системи, де є фази наповнювача, матриці, та міжфазної області, можна розглядати як особливі трьохкомпонентні композитні системи, що складаються з двох основних компонентів (матриця та наповнювач) та міжфазної області, властивості якої є похідною від характеристик наповнювача та компонентів матриці [186, 190].

Діелектрична проникність композитів, які містять міжфазну область,

описується виразом:

$$\varepsilon_c^\beta = \varphi_f \varepsilon_f^\beta + \varphi_i \varepsilon_i^\beta + \varphi_m \varepsilon_m^\beta \quad (5.8)$$

де φ_f , φ_i та φ_m визначають об'ємну частку наповнювача, міжфазної області та матриці в КМ, відповідно, ε_c , ε_f , ε_i та ε_m являються комплексними діелектричними проникностями наповнювача, міжфазної області та матриці в КМ, відповідно. Для наповнювачів у формі тонких дисків значення $\beta \cong 0.3$ [185]. Об'ємна частка наповнювача, φ_f , - це відома величина для кожного композиту. Об'ємна частка матричної фази визначається виразом:

$$\varphi_m = (1 - \varphi_f - \varphi_i) \quad (5.9)$$

Об'ємна частка міжфазної області, φ_i , залежить від об'ємної частки наповнювача, площі поверхні наповнювача та товщини міжфазної області навколо кожної частинки наповнювача. Таким чином, для монодисперсних, сферичних частинок φ_i визначається виразом [187]:

$$\varphi_i = (1 - F)(S_f \Delta r) \rho_f \varphi_f \quad (5.10)$$

де S_f - це питома площа поверхні наповнювача (вимірюється в м²/г), а ρ_f - це густина наповнювача (вимірюється в г/м³). Ймовірність перекриття міжфазних областей F - це функція значень об'ємної частки наповнювача, товщини міжфазного шару, форми та розміру частинок наповнювача і, згідно [16], визначається як:

$$f = \left(\frac{6\varphi}{\pi} \right)^3 \quad (5.11)$$

Тоді рівняння для діелектричної проникності (5.10) з урахуванням умов (5.11) та (5.12) можна представити у вигляді:

$$\varepsilon_c^\beta = \varphi_f \varepsilon_f^\beta - \varepsilon_m^\beta + \varphi_i \varepsilon_i^\beta - \varepsilon_m^\beta + \varepsilon_m^\beta \quad (5.12)$$

Оцінимо об'ємну частку міжфазного шару для КМ ГНП/ЕС при використанні ГНП, отриманих в різних середовищах, використовуючи середні значення розмірів частинок ГНП, отриманих методами оптичної та атомно-силової мікроскопії (див. табл. 5.1). Відомо, що товщина міжфазного шару є величиною порядку одного молекулярного радіусу і

складає 5÷20 нм [191, 192]. Тоді, в першому наближенні, для розрахунків використаємо значення $\Delta r=10$ нм. Результати обчислень об'ємної частки та діелектричної проникності міжфазного шару в КМ ГНП/ЕС в рамках моделі, що враховує об'ємну частку міжфазної області, наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Обчислення об'ємної частки та діелектричної проникності міжфазного шару в КМ ГНП/ЕС.

Склад КМ	ε'	ϕ_i	ε_i'
ГНП3/ЕС	4,11	$1,5 \times 10^{-2}$	18,67
ГНП2/ЕС	3,32	$\sim 1,35 \times 10^{-2}$	13,6
ГНП2+УФ/ЕС	4,37	$\sim 1,35 \times 10^{-2}$	26,7
ГНП1/ЕС	6,02	$\sim 0,89 \times 10^{-2}$	53,4
ГНП1+УФ/ЕС	7,42	$\sim 0,89 \times 10^{-2}$	68,73

Маючи на увазі, що об'ємна частка вуглецевого наповнювача в досліджуваних КМ ГНП/ЕС з наповнювачами ГНП1, ГНП2, ГНП3 однакова, як і значення ε_f^β та ε_m^β , різницю між діелектричними проникностями зразків ГНП/ЕС з використанням ГНП, отриманих в різних середовищах диспергування ТРГ, можна представити у вигляді:

$$\varepsilon_{c(\text{ГНП}n/\text{ЕС})}^\beta - \varepsilon_{c(\text{ГНП}m/\text{ЕС})}^\beta = \phi_{i(\text{ГНП}n/\text{ЕС})} (\varepsilon_{i(\text{ГНП}n/\text{ЕС})}^\beta - \varepsilon_m^\beta) - \phi_{i(\text{ГНП}m/\text{ЕС})} (\varepsilon_{i(\text{ГНП}m/\text{ЕС})}^\beta - \varepsilon_m^\beta) \quad (5.13)$$

Тоді, з врахуванням даних щодо об'ємної частки міжфазного шару, які наведено в табл. 5.4, можна вважати, що збільшення діелектричної проникності КМ ГНП1/ЕС в порівнянні з діелектричною проникністю КМ ГНП3/ЕС пов'язано, в першу чергу, з більшою величиною діелектричної проникності міжфазного шару в КМ ГНП1/ЕС. Аналіз показує, що ця умова буде зберігатися, навіть якщо вважати, що значення Δr в цих КМ в 2-3 рази більше, ніж значення Δr в КМ ГНП3/ЕС.

Ще більш наглядно роль діелектричної проникності міжфазного шару в формуванні діелектричної проникності всього КМ демонструють результати дослідження діелектричної проникності КМ, в яких використовувались ГНП після УФ обробки. Як видно з рис. 5.13, на якому представлено частотні залежності діелектричної проникності композитів, де в ролі наповнювачів

взято ГНП1 та ГНП1(20 хв УФ) (рис. 5.13 а), ГНП2 та ГНП2(20 хв УФ) (рис. 5.13 б), УФ обробка протягом 20 хвилин приводить до підвищення ε' для усіх досліджуваних зразків. Маючи на увазі, що розміри частинок та величина Δr практично не змінюються після обробки наповнювачів ультрафіолетом, на що вказують результати дослідження температурних залежностей електроопору КМ (температура мінімуму на кривих $\rho(T)$ практично не змінюється при використанні як наповнювача ГНП після УФ обробки), можна стверджувати, що підвищення ε для усіх досліджуваних зразків спостерігається виключно за рахунок збільшення діелектричної проникності міжфазного шару, яке пов'язане зі зміною хімічного складу на поверхні частинок ГНП.

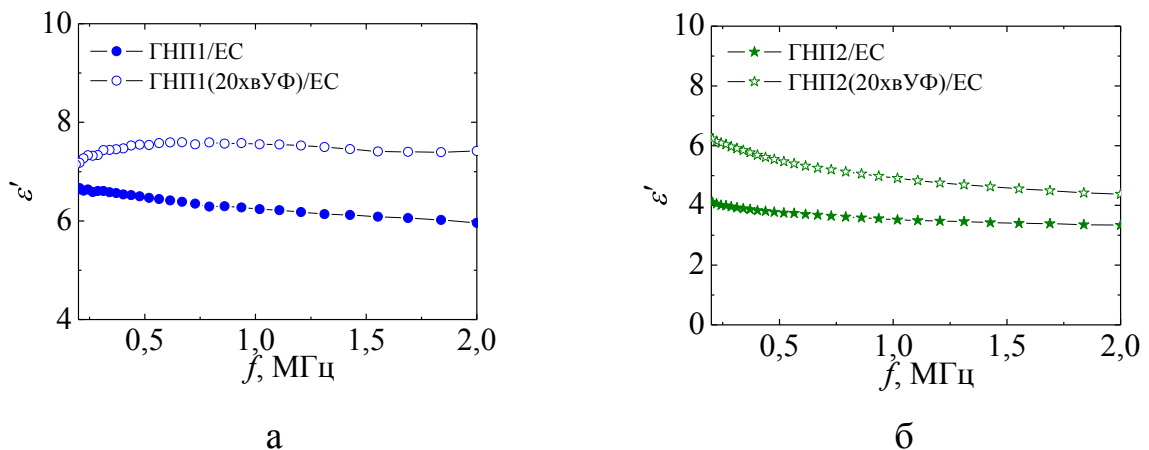


Рис. 5.13. Частотні залежності діелектричної проникності для КМ 5 мас. % ГНП/ЕС та 5 мас. % ГНП(20 хв УФ)/ЕС (ГНП, отримані УЗД у воді (а) та ізопропиловому спирті (б)).

Таким чином, з аналізу частотної залежності комплексної діелектричної проникності композитів ГНП/ЕС видно, що попереднє опромінення наповнювача ультрафіолетом веде до збільшення ефективної діелектричної проникності КМ, що корелює із збільшенням їх електропровідності.

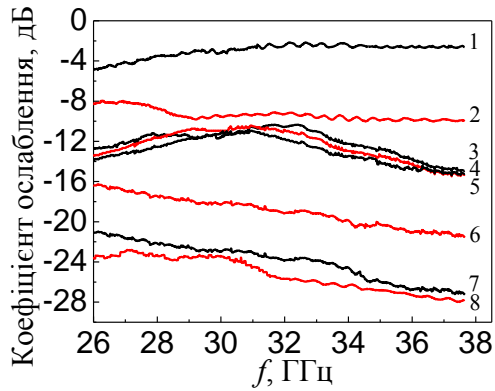
Електродинамічні властивості композитів ГНП/ЕС було досліджено шляхом вимірювання частотних залежностей параметрів SE_T та RL для композитів 3-10 мас. % ГНП3/ЕС товщиною 2 мм, де використано як наповнювач опромінені або неопромінені ультрафіолетом ГНП3

(рис. 5.14 а, б), а також для композитів 5 мас. %ГНП/ЕС товщиною 1,5 мм, де використано як наповнювач опромінені або неопромінені ультрафіолетом ГНП1 або ГНП2 (рис. 5.14 в, г).

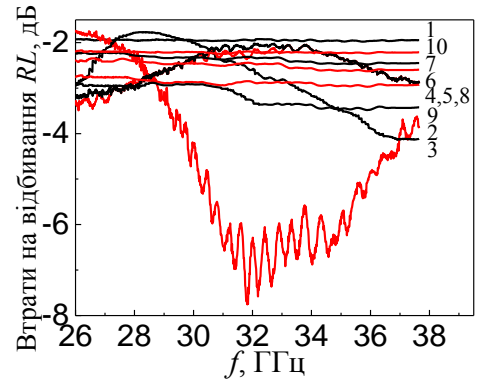
Як видно з рис. 5.14 а, попереднє опромінення ГНП ультрафіолетом веде до підвищення коефіцієнту ослаблення ЕМВ композитами з використанням такого наповнювача в порівнянні з КМ, де в ролі наповнювача було використано вихідні ГНП. На залежностях $RL(f)$ також спостерігаються зміни для КМ з опроміненим наповнювачем в порівнянні з КМ з вихідним наповнювачем. Відмітимо, що величина ефекту, спричиненого дією УФ опромінення ГНП на електродинамічні властивості композитів, спадає при підвищенні вмісту ГНП в КМ. Це, зокрема, може бути пов'язано із зменшенням ролі міжфазного шару в КМ з високим вмістом вуглецевого наповнювача.

Рис. 5.14 (в, г) показують, що на значення коефіцієнтів ослаблення та відбивання ЕМВ композитами також впливають розміри частинок наповнювача, так як електродинамічні властивості КМ ГНП1/ЕС та ГНП2/ЕС значно відрізняються.

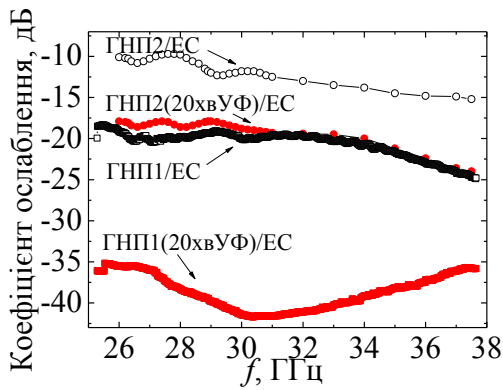
Отже, при використанні в ролі наповнювача ГНП, опромінених ультрафіолетом, екранування ЕМВ такими КМ зростає, що корелює з ростом електропровідності і діелектричної проникності в них. При підвищенні концентрації наповнювача частка міжфазної області в композиті падає внаслідок утворення прямих контактів між частинками наповнювача, тому її роль для зміни діелектричної проникності композиту за рахунок зміни діелектричної проникності міжфазного шару при опромінюванні УФ зменшується, і значної зміни екранування ЕМВ не спостерігається.



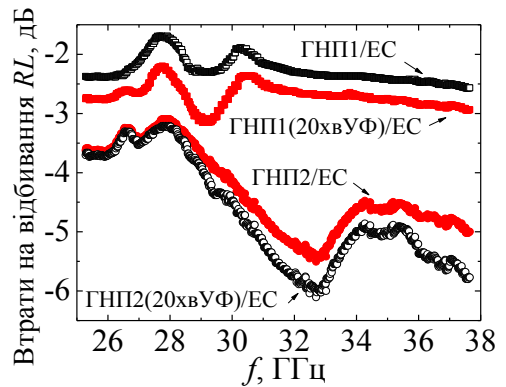
а



б



в



г

Рис. 5.14. Частотні залежності втрат на відбиття (RL) та коефіцієнту ослаблення ЕМВ (SE_T , $Transmission$) для КМ ГНП3/ЕС для випадку 0 хв та 20 хв опромінення УФ при вмісту ГНП в КМ 3 мас. % (криві 1, 2), 4 мас. % (криві 3, 4), 5 мас. % (криві 5, 6), 7 мас. % (криві 7, 8), 10 мас. % (криві 9, 10) (а, б) та для КМ 5 мас. % ГНП/ЕС (ГНП1 або ГНП2) для випадку 0 хв та 20 хв опромінення наповнювача УФ (в, г). Товщина досліджених зразків 3.4 мм.

5.7. Теплові властивості композитів ГНП/ЕС з модифікованою міжфазною взаємодією.

На рис. 5.15 наведено результати дослідження коефіцієнту теплопровідності для композитів 5 мас % ГНП/ЕС для різних типів використаних ГНП. У випадку використання як наповнювача ГНП, отриманих диспергуванням ТРГ у воді, опромінення ГНП ультрафіолетом підвищує теплопровідність композиту лише при температурах до 215 К, в той час як для композитів, де ГНП були отримані диспергуванням ТРГ в ацетоні та в ізопропіловому спирті, опромінення ультрафіолетом підвищує теплопровідність композиту в усьому дослідженому діапазоні температур.

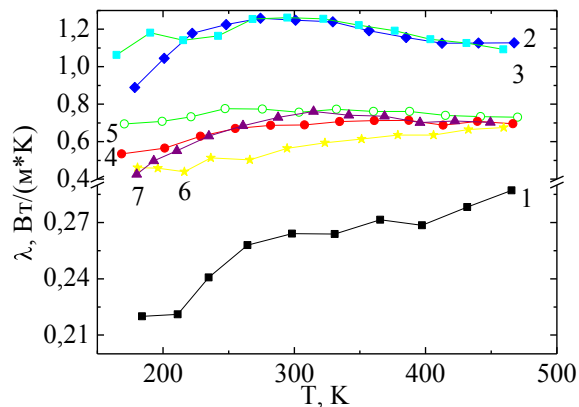


Рис. 5.15. Температурна залежність коефіцієнту теплопровідності для КМ 5 мас. % ГНП/ЕС у випадках використання як наповнювача ГНП, отриманих УЗД в різних рідинних середовищах та опроміненних 0 хв та 20 хв УФ (крива 1 – чистий полімер; 2 – ГНП1/ЕС; 3 – ГНП1(20 хв УФ)/ЕС; 4 – ГНП2/ЕС; 5 – ГНП2(20 хв УФ)/ЕС; 6 – ГНП3/ЕС; 7 – ГНП3(20 хв УФ)/ЕС).

З рис. 5.15 видно, що абсолютне значення коефіцієнту теплопровідності є мінімальним для чистого полімеру. Максимальне значення коефіцієнту теплопровідності виявлено для композитів, де в ролі наповнювача використано ГНП1, отримані диспергуванням ТРГ в воді. Коефіцієнт теплопровідності композитів, де в ролі наповнювача використано ГНП, отримані диспергуванням ТРГ в ацетоні та спирті, займає проміжне

значення. Такий результат пояснюється тим, що латеральний розмір частинок ГНП, отриманих у водному середовищі, є максимальним.

Щодо впливу попереднього опромінення наповнювача ультрафіолетом на температурну залежність коефіцієнту теплопровідності досліджених композитів, бачимо, що для випадку використання в ролі наповнювача ГНП, різниця виявлена лише при низьких температурах (а саме, теплопровідність зразка, де ГНП були попередньо опромінені, вища); починаючи з температури 215 K залежності коефіцієнту теплопровідності для обох КМ збігаються. Для КМ, де використано ГНП, виготовлені диспергуванням ТРГ в спирті та ацетоні, теплопровідність зразків з опроміненням ультрафіолетом наповнювачем вища у всьому дослідженому діапазоні температур.

Відмітимо, що в порівнянні з температурною залежністю коефіцієнту теплопровідності для чистого полімеру, залежність коефіцієнту теплопровідності від температури для всіх досліджених КМ значно слабша.

5.8. Висновки по розділу.

1. Встановлено вплив типу рідинного середовища, використаного при диспергуванні ТРГ, на морфологію та поверхневу функціоналізацію отриманих ГНП:

- час завершення процесу диспергування та розміри отриманих ГНП залежать від типу диспергуючого середовища;
- найбільш ефективним за часовим параметром є диспергування ТРГ в спиртовому середовищі. Крім того, ГНП, отримані УЗ диспергуванням в спирті, характеризуються досить низьким рівнем дефектів та досить високим аспектним співвідношенням (10^2);
- ГНП, отримані УЗД в воді, характеризуються максимальним аспектним співвідношенням за рахунок великого латерального розміру (10^4), але їх отримання потребує більшого часу (20 год);
- в результаті диспергування ТРГ в ацетоні отримуються частинки ГНП з досить високим аспектним співвідношенням та підвищеним вмістом

поверхневих функціональних груп, на що вказує перерозподіл відносних інтенсивностей смуг між карбоксильною, кетонною, карбонільною і лактоною групами.

2. Експериментальне дослідження концентраційних та температурних залежностей електропровідності КМ ГНП/ЕС, де використано попередньо опромінені ультрафіолетом та вихідні ГНП, дозволяє зробити висновок, що електричні властивості КМ ГНП/ЕС залежать від попередньої обробки наповнювача УФ та від способу його отримання. Опромінення наповнювача ультрафіолетом значно підвищує електропровідність композиту та, зокрема, при опроміненні ГНП ультрафіолетом 20 хв, що є оптимальним часом експозиції, поріг перколяції композитів ГНП/ЕС зменшився на 0.005 об. ч.

3. З підвищенням вмісту ГНП в КМ ефект підвищення електропровідності внаслідок попереднього опромінення ГНП ультрафіолетом протягом 20 хв зменшується, що може бути пов'язано з вже досить високою кількістю провідних шляхів в композитах з високим вмістом ГНП.

4. Підвищення електропровідності композитів ГНП/ЕС при використанні опромінені ультрафіолетом ГНП може бути пов'язано з видаленням з поверхні ГНП ізолюючих забруднень та, за результатами ІЧ спектроскопії, підвищенням вмісту функціональних груп на поверхні ГНП. За результатами розрахунку в рамках моделі ефективного електроопору, контактний електроопір між окремими ГНП в електропровідному ланцюзі зменшується, а кількість електропровідних ланцюгів зростає при опроміненні ГНП ультрафіолетом, отже, електропровідність композиту зростає.

5. Встановлено, що дійсна частина діелектричної проникності композитів 5 мас. % ГНП/ЕС, де в ролі наповнювача було використано опромінені УФ ГНП, є вищою, ніж дійсна частина діелектричної проникності композитів з неопромінені наповнювачем, що як показав аналіз в рамках моделі, що враховує об'ємну частку міжфазної області (*Interphase Power Law model*), відбувається виключно за рахунок збільшення ϵ міжфазного шару, що пов'язане із зміною хімічного складу поверхні частинок ГНП.

Використання в ролі наповнювача ГНП, опромінених ультрафіолетом, веде до зростання ефективності екранування ЕМВ такими композитами, що корелює з ростом електропровідності і діелектричної проникності в них. При підвищенні концентрації наповнювача частка міжфазного шару в композиті падає, тому її роль для зміни діелектричної проникності композиту за рахунок зміни діелектричної проникності міжфазного шару при опромінюванні УФ зменшується, і значної зміни характеристик екранування ЕМВ не спостерігається.

6. Експериментально показано, що в області частот 0-2 МГц діелектрична проникність КМ з використанням в ролі наповнювача ГНПЗ, отриманих диспергуванням ТРГ в ацетоні, для яких аспектне співвідношення складає 10^2 , перевищує значення ϵ для КМ з використанням в ролі наповнювача ГНП2, отриманих диспергуванням ТРГ в спирті, для яких аспектне співвідношення складає 10^3 , хоча, в загальному, діелектрична проникність КМ зростає при підвищенні аспектного співвідношення частинок наповнювача. Для пояснення такої поведінки ϵ запропоновано враховувати діелектричну проникність міжфазного шару в формуванні діелектричної проникності всього КМ. Показано, що УФ обробка ГНП протягом 20 хвилин приводить до підвищення ϵ' КМ ГНП/ЕС, що пов'язано зі збільшенням діелектричної проникності міжфазного шару в КМ, яке, в свою чергу, зумовлено зміною хімічного складу на поверхні ГНП при опроміненні УФ.

7. Теплопровідність композитів 5 мас. % ГНП/ЕС, де в ролі наповнювача було використано опромінені ультрафіолетом ГНП, є вищою, ніж теплопровідність композитів з неопроміненим наповнювачем для ГНП, отриманих в спирті та ацетоні в області температур 170-470 °С та в області температур 170-215 °С для ГНП, отриманих у водному середовищі.

Оригінальні результати, наведені в Розділі 5, опубліковані автором у роботах [193–195].

ВИСНОВКИ

1. Експериментально і теоретично виявлено вплив морфології нановуглецевого наповнювача на особливості формування провідної сітки в композиті під дією електричного поля. Показано, що фактор деполяризації нановуглецевої частинки, який визначається морфологією частинки та її аспектним відношенням, зумовлює характерний час повороту частинки під дією електричного поля і є основним параметром, що визначає особливості формування електропровідної сітки в композиті під дією електричного поля.
2. Показано, що концентраційна залежність електропровідності композитів характеризується двома перколяційними переходами:
 - статистичним, що відбувається згідно з класичною теорією перколяції при досягненні певного вмісту наповнювача;
 - динамічним, що проявляється при нижчому вмісту вуглецевого наповнювача в композиті та зумовлений дією зовнішніх чинників в процесі його формування (електричне, магнітне поле, попередній вплив ультрафіолету на наповнювач). Показано, що у випадку динамічної перколяції, окрім типу частинок та їх аспектного співвідношення, форма кривої $\sigma(c)$, визначається характеристиками електричного поля, в'язкістю полімеру та електричними та діелектричними характеристиками як наповнювача так і полімерної матриці.
3. Вперше експериментально отримано концентраційні залежності діелектричної проникності композитів, виготовлених в присутності електричного поля, і виявлена анізотропія ε відносно співвідношення осі переважної орієнтації БВНТ і напрямку вектора E ЕМВ, та показано, що поведінка $\varepsilon(c)$ описується в рамках моделі Максвелла-Гарнета, при значеннях фактора анізотропії $\chi=2$.
4. Виявлено, що у композитах з бінарним нанонаповнювачем БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС і ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС орієнтування непровідної компоненти наповнювача гексафериту барію $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в епоксидній матриці за рахунок дії магнітного поля в процесі виготовлення веде до додаткового

диспергування та перерозподілу провідної компоненти наповнювача, що призводить до підвищення електропровідності таких композитів в 2-14 разів в порівнянні з композитними системами з рівномірним розподілом наповнювача. Показано, що в композитах з ГНП, які формують ланцюгову структуру провідного кластера, цей ефект більш виражений, ніж для композитів з БВНТ, для яких характерна взаємопроникаюча каркасна структура перколяційного кластера.

5. Вперше виявлено анізотропію магнітних властивостей в композитах БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, що були виготовлені під дією магнітного поля: встановлено, що анізотропну поведінку магнітних характеристик зумовлює орієнтування не окремих частинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ вздовж напрямку магнітного поля, а утворення ними впорядкованих ланцюгів, де частинки поєднані в глобулах хаотично.

6. Вперше експериментально встановлено для композитів ГНП(БВНТ)/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, що впорядкування наповнювачів магнітним полем в процесі виготовлення призводить до виникнення анізотропії діелектричної проникності композиту. Виявлено, що для композитів ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС ефект анізотропії ϵ більш значимий, ніж для композитів БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, а підвищення поглинання електромагнітного випромінювання композитами з бінарним наповнювачем пов'язано зі збільшенням як діелектричних так і магнітних втрат в композитах.

7. Експериментально встановлено вплив типу рідинного середовища, використаного при диспергуванні ТРГ, а також опромінення ГНП ультрафіолетом різної тривалості експозиції на морфологію та поверхневу функціоналізацію отриманих ГНП та показано, що обробка ГНП ультрафіолетом приводить до:

- підвищення діелектричної проникності композитів ГНП/ЕС, що пов'язано зі збільшенням діелектричної проникності міжфазного шару в цих композитах, яке обумовлено зміною стану поверхні ГНП;

- підвищення електро- та теплопровідності в композитах ГНП/ЕС, що, як показав аналіз в рамках ефективної моделі електроопору, пов'язано зі зменшенням значення контактного електроопору, що зумовлено видаленням з поверхні ГНП ізолюючих забруднень та підвищення рівня міжфазної взаємодії за рахунок перерозподілу вмісту функціональних груп на поверхні ГНП в бік підвищення частки карбоксильних груп.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дульнев ГН, Заречняк ЮП. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия; 1974. 264 с.
2. Гусев АИ, Ремпель АА. Нанокристаллические материалы. Москва: Физматлит; 2000. 224 с.
3. Демиховский ВЯ, Вугальтер ГА. Физика квантовых низкоразмерных структур. Москва: Логос; 2000. 248 с.
4. Ajayan PM, Schadler LS, Braun PV. Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH; 2003. 239 p.
5. Cardoso P, Silva J, Klosterman D, Covas JA, van Hattum FWJ, Simoes R, et al. The influence of the dispersion method on the electrical properties of vapor-grown carbon nanofiber/epoxy composites. *Nanoscale Res Lett*. 2011 May 4;6(1):370.
6. Han DG, Choi GM. Computer simulation of the electrical conductivity of composites: the effect of geometrical arrangement. *Solid State Ion*. 1999 Jun 11;106:71-87.
7. McLachlan DS, Cai K, Sauti G. AC and DC conductivity-based microstructural characterization. *Int J Refract Metal Hard Mater*. 2001 Dec 5;19(4-6):437-45.
8. Mamunya EP, Davidenko VV, Lebedev EV. Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black. *Compos Interfaces*. 1996;4(4):169-176.
9. Шевченко ВГ. Основы физики полимерных композиционных материалов. Москва: МГУ имени М. В. Ломоносова; 2010. 99 с.
10. Chen B, Wu B, Yao W. Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites. *Cement Concrete Compos*. 2004 May;26(4):291-297.
11. Logakis E, Pissis P, Pospiech D, Korwitz A, Krause B, Reuter U, et al. Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Europ Polym J*. 2010 May;46(5):928-936.

12. Zhang Q, Rastogi S, Chen D, Lippits D, Lemstra PJ. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique. *Carbon*. 2006 Apr;44(4):778-785.
13. Gokturk HS, Fiske T, Kalyon DM. Effects of particle shape and size distributions on the electrical and magnetic properties of nickel/polyethylene composites. *J Appl Polym Sci*. 1993 Dec;50(11):1891-1901.
14. Fiske T, Gokturk HS, Kalyon DM. Percolation in magnetic composites. *J Mat Sci*. 1997 Oct;32(20):5551-5560.
15. Yi JY, Choi GM. Percolation Behavior of Conductor-Insulator Composites with Varying Aspect Ratio of Conductive Fiber. *J Electroceram*. 1999 Oct;3(4):361-369.
16. Jing X, Zhao W, Lan L. The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites. *J Mat Sci Lett*. 2000 March;19(5):377-379.
17. Bigg DM. *Advances in Polymer Science*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 1995. Vol. 119, Thermal and electrical conductivity of polymer materials; Thermal conductivity of heterophase polymer compositions; p. 1-30.
18. Мамуня ЄП, Юрженко МВ, Лебедєв ЄВ, Левченко ВВ, Черваков ОВ, Матковська ОК та ін. Електроактивні полімерні матеріали. Київ: Альфа Реклама; 2013. 402 с.
19. Mamunya YeP, Davydenko VV, Pissis P, Lebedev EV. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Europ Polym J*. 2002 Sep;38(9):1887-1897.
20. Мамуня ЄП, Василенко СЛ, Паращенко ІМ, Лебедєв ЄВ, Шут МІ. Структура і електричні властивості електропровідних полімерних композицій. *Композиц. полімер. матеріали*. 2003;25(1):36-42.
21. Mamunya Ye. Carbon Nanotubes as Conductive Filler in Segregated Polymer Composites - Electrical Properties, Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), InTech; 2011. Chapter 9, p. 173-196.

22. Scher H, Zallen R. Critical density in percolation processes. *J Chem Phys.* 1970;53(9):3759-3761.
23. Мамуня ЕП, Давиденко ВВ, Лебедев ЕВ. Связь критической концентрации с геометрическими параметрами частиц наполнителя в электропроводящих полимерных композициях. *Доклады АН УССР.* 1991;Сер. Б(5):124-127.
24. Pinto G, Lopez-Gonzalez C, Jimenez-Martin A. Polymer composites prepared by compression molding of a mixture of carbon black and Nylon 6 powder. *Polym Compos.* 1999 Dec;20(6):804-808.
25. Tang H, Chen X, Tang A, Luo Y. Studies on the electrical conductivity of carbon black filled polymers. *J Appl Polymer Sci.* 1996 Jan;59(3):383-387.
26. Kim J-D, Kim G-D, Moon J-W, Lee H-W, Lee K-T, Kim C-E. The effect of percolation on electrochemical performance. *Solid State Ionics.* 2000 Aug;133(1-2):67-77.
27. Kim WJ, Taya M, Yamada K, Kamiya N. Percolation study on electrical resistivity of SiC/Si₃N₄ composites with segregated distribution. *J Appl Phys.* 1998 Jun;83(5):2593-98.
28. He D, Ekere NN. Effect of particle size ratio on the conducting percolation threshold of granular conductive-insulating composites. *J Phys D: Appl Phys.* 2004 Jun;37(13):1848-52.
29. Ma PC, Siddiqui NA, Marom G, Kim JK. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A.* 2010 Oct;41(10):1345-1367.
30. Rios R, Alves D, Dalmázio I, Bento S, Donnici C, Lago R. Tailoring activated carbon by surface chemical modification with O, S, and N containing molecules. *Mat Res.* 2003;6(2):129-135.
31. Bikiaris D, Vassiliou A, Chrissafis K, Paraskevopoulos KM, Jannakoudakis A, Docoslis A. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. *Polym Degrad Stab.* 2008 May, 93(5):952-967.

32. Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, Siokou A, Kallitsis I, Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*. 2008 May;46(6):833-840.
33. Zhang J, Zou H, Qing Q, Yang Y, Li Q, Liu Z, et al. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*. 2003;107(16):3712-3718.
34. Tchoul MN, Ford WT, Lolli G, Resasco DE, Arepalli S. Effect of mild nitric acid oxidation on dispersability, size, and structure of single-walled carbon nanotubes. *Chem Mater*. 2007;19(23):5765-5772.
35. Kim JH, Min BG. Functionalization of multi-walled carbon nanotube by treatment with dry ozone gas for the enhanced dispersion and adhesion in polymeric composites. *Carbon Lett*. 2010 Dec;11(4):298-303.
36. Simmons JM, Nichols BM, Baker SE, Marcus MS, Castellini OM, Lee CS, et al. The effect of ozone oxidation on single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*. 2006 Apr;110(14):7113-8.
37. Li J, Kim JK, Sham ML. Conductive graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites: effects of exfoliation and UV/ozone treatment of graphite. *Scr Mater*. 2005 Jul;53(2):235-240.
38. Li J, Kim JK, Sham ML. Effects of surface treatment on properties of graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. In: 15th International Conference on Composite Materials (ICCM-15) [Internet]; 2005 Jun 27-Jul 1; Durban, South Africa. p. 37-38. Available from: <http://hdl.handle.net/1783.1/2307>.
39. Vig JR. UV/Ozone Cleaning of Surfaces. *J Vac Sci Technol A*. 1985 May/Jun;3(3):1027-34.
40. Poulis JA, Cool JC, Logtenberg EHP. UV Ozone Cleaning, a Convenient Alternative for High Quality Bonding Preparation. *Int J Adhes Adhes*. 1993 Apr;13(2):89-96.
41. Macmanus LF, Walzak MJ, McIntyre NS. Study of Ultraviolet Light and Ozone Surface Modification of Polypropylene. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*. 1999 Jul;37(14):2489-2501.

42. Lux F. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *J Mater Sci.* 1993 Jan;28(2):285-301.
43. Mamunya YeP, Muzychenko YuV, Pissis P, Lebedev EV, Shut MI. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron. *Polym Eng Sci.* 2002 Jan;42(1):90-100.
44. Feller JF, Linossier I, Grohens Y. Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties. *Mater Lett.* 2002 Nov;57(1):64-71.
45. Vionnet-Menot S, Grimaldi C, Maeder T, Strassler S, Ryser P. Tunneling-percolation origin of nonuniversality: Theory and experiments. *Phys Rev B.* 2005 Feb;71:064201-12.
46. Celzard A, Mareche JF. Non-universal conductivity critical exponents in anisotropic percolating media: a new interpretation. *Physica A.* 2003 Jan;317(3-4):305-312.
47. Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polym Bull.* 1991 Feb;25(2):265-271.
48. Sumita M, Asai A, Miyadera N, Jojima E, Miyasaka K. Electrical conductivity of carbon black filled ethylene-vinyl acetate copolymer as a function of vinyl acetate content. *Colloid Polym Sci.* 1986 Mar;264(3):212-217.
49. Sumita M, Abe H, Kayaki H, Miyasaka K. Effect of melt viscosity and surface tension of polymers on the percolation threshold of conductive-particle-filled polymeric composites. *J Macromol Sci Phys.* 1986;25(1-2):171-184.
50. Miyasaka K, Watanabe K, Jojima E, Aida H, Sumita M, Ishikawa K. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *J Mater Sci.* 1982 Jun;17(6):1610-1616.
51. Wessling B. Post polymerization processing of conductive polymers: A tool for technical applications. *Synth Met.* 1989 Jan;28(1-2):849-852.

52. Wessling B, Volk H, Mathew WR, Kul-Karni VG. Models for Understanding Processing Properties of Intrinsically Conductive Polymers. *Molec Cryst Liq Cryst.* 1988;160(1):205-220.
53. Wessling B. Electrical conductivity in heterogenous polymer systems (IV) [1] a new dynamic interfacial percolation model. *Synth Met.* 1988 Dec;27(1-2):A83-A88.
54. Nielsen LE. The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems. *Ind Eng Chem Fundam.* 1974 Feb;13(1):17-20.
55. Weber M, Kamal MR. Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites. *Polym Compos.* 1997 Dec;18(6):711-725.
56. Du F, Fischer JE, Winey KI. Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites. *Phys Rev B.* 2005 Sep 15;72(12):121404(R).
57. Marconnet AM, Yamamoto N, Panzer MA, Wardle BL, Goodson KE. Thermal Conduction in Aligned Carbon Nanotube Polymer Nanocomposites with High Packing Density. *ACS Nano.* 2011 May 20;5(6):4818-25.
58. Wang X, Bradford PD, Liu W, Zhao H, Inoue Y, Maria JP, et al. Mechanical and electrical property improvement in CNT/Nylon composites through drawing and stretching. *Compos Sci Technol.* 2011 Sep 30;71(14):1677-83.
59. Li Q, Zhang X, DePaula RF, Zheng L, Zhao Y, Stan L, et al. Sustained Growth of Ultralong Carbon Nanotube Arrays for Fiber Spinning. *Adv Mater.* 2006 Nov 10;18(23):3160-63.
60. Peng H, Sun X, Chen T. Polymer Composites with Carbon Nanotubes in Alignment. In: Dr. Yellampalli S, editor. *InTech. Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites.* Available from: <https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-composites-with-carbon-nanotubes-in-alignment>.
61. Peng H, Jain M, Li Q, Peterson DE, Zhu Y, Jia Q. Vertically Aligned Pearl-like Carbon Nanotube Arrays for Fiber Spinning. *J Am Chem Soc.* 2008 Jan 3;130(4):1130-31.

62. Zhang M, Atkinson KR, Baughman RH. Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology. *Science*. 2004 Nov 19;306(5700):1358-61.
63. Lars M. Ericson,^{1,2} Hua Fan,^{1,2} Haiqing Peng,^{1,2} Virginia A. Davis,^{1,3} Wei Zhou,⁵ Joseph Sulpizio,¹ et al. Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon Nanotube Fibers. *Science*. 2004 Sep 3;305:1447-50.
64. Oliva-Aviles AI, Aviles F, Sosa V, Oliva AI, Gamboa F. Dynamics of carbon nanotube alignment by electric fields. *Nanotechnol*. 2012 Oct 24;23(46):465710-10.
65. Kim GH, Shkel YM. Polymeric Composites Tailored by Electric Field. *J Mater Res*. 2004 Apr;19(4):1164-74.
66. Wang H, Zhang H, Zhao W, Zhang W, Chen G. Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement. *Compos Sci Technol*. 2008 Jan;68(1):238-243.
67. Shao-Jie MA, Guo WL. Mechanism of Carbon Nanotubes Aligning along Applied Electric Field. *Chin Phys Lett*. 2008;25(1):270-273.
68. Benedict LX, Louie SG, Cohen ML. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B*. 1995 Sep 15;52(11):8541-49.
69. Lou L, Nordlander P, Smalley RE. Fullerene nanotubes in electric fields. *Phys Rev B*. 1995 Jul 15;52(3):1429-32.
70. Oliva-Aviles AI, Aviles F, Sosa V, Seidel GD. Dielectrophoretic modeling of the dynamic carbon nanotube network formation in viscous media under alternating current electric fields. *Carbon*. 2014 Apr;69:342-354.
71. Monti M, Natali M, Torre L, Kenny JM. The alignment of single walled carbon nanotubes in an epoxy resin by applying a DC electric field. *Carbon*. 2012 Jun;50(7):2453-64.
72. Ivanov E, Kotsilkova R, Krusteva E, Logakis E, Kyritsis A, Pissis P, et al. Effects of processing conditions on rheological, thermal, and electrical properties of multiwall carbon nanotube/epoxy resin composites. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*. 2011 March 15;49(6):431-42.

73. Lu Y, Chen C, Yang L, Zhang Y. Theoretical simulation on the assembly of carbon nanotubes between electrodes by AC dielectrophoresis. *Nanoscale Res Lett.* 2009 Feb;4(2):157-64.
74. Chen Z, Yang Y, Chen F, Qing Q, Wu Z, Liu Z. Controllable interconnection of single-walled carbon nanotubes under ac electric field. *J Phys Chem B.* 2005 May 18;109(23):11420-23.
75. Chan R, Fung C, Li W. Rapid assembly of carbon nanotubes for nanosensing by dielectrophoretic force. *Nanotechnology.* 2004 Aug 20;15(10):S672.
76. Martina CA, Sandlera JKW, Windlea AH, Schwarz MK, Bauhofer W, Schultec K, et al. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer.* 2005 Jan;46:877-86.
77. Pang H, Chen C, Zhang YC, Ren PG, Yana DX. The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Carbon.* 2011 May;49(6):1980-88.
78. Chen G, Wang H, Zhao W. Fabrication of highly ordered polymer/graphite flake composite with eminent anisotropic electrical property. *Polym Adv Technol.* 2008 Aug;19(8):1113-17.
79. Wang H, Zhang H, Chen G. Preparation of unsaturated polyester/graphite nanosheet conducting composite under electric field. *Composites Part A.* 2007 Oct;38(10):2116-20.
80. Франкевич ЕЛ. О возможном механизме влияния магнитного поля на свойства диамагнитных твердых тел, кристаллизующихся из расплава. *Теоретическая и экспериментальная химия.* 1977;13(5):690-93.
81. Malkina O, Mahfuz H, Sorge K, Rondinone A, Chen J, More K, et al. Magnetic alignment of SWCNTs decorated with Fe₃O₄ to enhance mechanical properties of SC-15 epoxy. *AIP Adv.* 2013 March;3:042104-1-11.
82. Camponeschi E, Vance R, Al-Haik M, Garmestani H, Tannenbaum R. Properties of carbon nanotube–polymer composites aligned in a magnetic field. *Carbon.* 2007 Sep;45(10):2037-46.

83. Kim IT, Nunnery GA, Jacob K, Schwartz J, Liu X, Tannenbaum R. Synthesis, Characterization, and Alignment of Magnetic Carbon Nanotubes Tethered with Maghemite Nanoparticles. *J Phys Chem C*. 2010 March 30;114(15):6944-51.
84. Kim IT, Tannenbaum A, Tannenbaum R. Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices. *Carbon*. 2011 Jan;49(1):54-61.
85. Mitroova Z, Tomasovicova N, Timko M, Koneracka M, Kovac J, Jadzyn J, et al. The sensitivity of liquid crystal doped with functionalized carbon nanotubes to external magnetic fields. *New J Chem*. 2011 March 15;35:1260-64.
86. Bychanok DS, Shuba MV, Kuzhir PP, Maksimenko SA, Kubarev VV, Kanygin MA, et al. Anisotropic electromagnetic properties of polymer composites containing oriented multiwall carbon nanotubes in respect to terahertz polarizer applications. *J Appl Phys*. 2013 Sep;114(11):114304-1-7.
87. Zhang L, Cheng ZY. Development of polymer-based 0-3 composites with high dielectric constant. *J Adv Dielectr*. 2011 Oct;1(4):389-406.
88. Webman I, Jortner J, Cohen MH. Numerical simulations of the Hall effect in inhomogeneous materials. *Phys Rev B*. 1977 Feb 15;15(4):1936-40.
89. Dang ZM, Yuan JK, Yao SH, Liao RJ. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage. *Adv Mater*. 2013 Nov 26;25(44):6334-65.
90. Garboczi EJ, Snyder KA, Douglas JF, Thorpe MF. Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids. *Phys Rev E*. 1995 Jul 1;52(1):819-28.
91. Tuncer E, Serdyuk YV, Gubanski SM. Dielectric mixtures: electrical properties and modeling. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*. 2002 Dec 10;9(5):809-28.
92. Nan CW, Shen Y, Ma J. Physical properties of composites near percolation. *Annu Rev Mater*. 2010 Aug 4;40:131-51.
93. Lewis TJ. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*. 2004 Nov 1;11(5):739-53.

94. Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* 2005 Sep 26;12(4):669-81.
95. Li ST, Yin GL, Chen G, Li JY, Bai SN, Zhong LS, et. al. Short-term breakdown and long-term failure in nanodielectrics: A review. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* 2010 Oct 7;17(5):1523-35.
96. Dang ZM, Yuan JK, Zha JW, Hu PH, Wang DR, Cheng ZY. High-permittivity polymer nanocomposites: Influence of interface on dielectric properties. *J Adv Dielectr.* 2013 Jul;3(3):1330004-1-8.
97. Geetha S, Satheesh Kumar KK, Rao CRK, Vijayan M, Trivedi DC. EMI Shielding: Methods and Materials – A Review. *J Appl Polym Sci.* 2009 Feb 13;112(4):2073-86.
98. Maity S, Singha K, Debnath P, Singha M. Textiles in Electromagnetic Radiation Protection. *J Saf Eng.* 2013;2(2):11-19.
99. Khan SUD, Arora M, Puri C, Wahab MA, Saini P. Permittivity and Electromagnetic Interference Shielding Investigations of Activated Charcoal Loaded Acrylic Coating Compositions. *J Polym.* 2014 May 4; Article ID 193058:7 pages.
100. Na X, Qingjie J, Chongguang Z, Chenglong W. The influence of nano-Fe on the electromagnetic shielding properties of nano-Fe/carbon fiber/LDPE composites. *E-Polymers.* 2009 Aug;9(1):1127-40.
101. Pant RP, Dhawan SK, Kataria ND, Suri DK. Investigations on ferrofluid-conducting polymer composite and its application. *J Magn Magn Mater.* 2002 Nov;252:16-19.
102. Al-Ghamdi AA, El-Tantawy F. New electromagnetic wave shielding effectiveness at microwave frequency of polyvinyl chloride reinforced graphite/copper nanoparticles. *Composites Part A.* 2010 Nov;41(11):1693-1701.

103. Винников ВВ. Основы проектирования РЭС. Электромагнитная совместимость и конструирование экранов. Санкт-Петербург: СЗТУ; 2006.164 с.
104. Labeyrie M, Mage J, Simonet W, Desvignes J, Gall HL. FMR linewidth of barium hexaferrite at millimeter wavelengths. *IEEE Trans Magn.* 1984 Sep;20(5):1224-26.
105. Чепарин ВП, Черкасов АП. Управление величиной константы анизотропии в скандийсодержащих бариевых ферритах. *Изв. АН СССР «Неорганические материалы».* 1972;8(1):196-97.
106. Laurent Ch, Flahaut E, Peigney A. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. *Carbon.* 2010 Apr 13;48:2994-96.
107. Gojny F, Wichmann M, Fielder B, Bauhofer W, Schulte K. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites Part A.* 2005 Nov;36(11):1525-35.
108. Landau LD, Lifshitz EM, Pitaevskii LP. *Electrodynamics of Continuous Media.* Vol. 8. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1984. 460 p.
109. Усанов ДА, Скрипаль АВ, Романов АВ. Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав углеродных нанотрубок. *Журнал технической физики.* 2011;81(1):106-10.
110. Melnichenko M, Yakovenko O, Matzui L, Vovchenko L, Oliynyk V, Launetz V. Electrodynamical properties of the nanocarbon/polymer composites with aligned by magnetic field secondary non-conductive component. *Proc SPIE 9519, Nanotechnol VII.* 2015:519:951918-10.
111. Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, Bennet JW, Ghaemi HF, Thio T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature.* 1996 Jul 4;382:54-6.
112. Stelmakh OI, Matzui LYu, Vovchenko LL. Electrical resistivity of composite materials based on thermoexfoliated graphite. *Phys Chem Solid State.* 2007;8(2):408-13.

113. Stelmakh OI, Vovchenko LL, Matzui VI. Electrical and thermal conductivity of graphite-metal composites. *Funct Mat.* 2004;11(3):546-50.
114. Kovacs JZ, Velagala BS, Schulte K, Bauhofer W. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites. *Compos Sci Technol.* 2007 Apr;67(5):922-28.
115. Narayanan TN, Sunny V, Shaijumon MM, Ajayanand PM, Anantharaman MR. Enhanced Microwave absorption in Nickel filled Multiwall Carbon Nanotubes in the S band. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2009;12(4):K21-K24.
116. Miles PA, Westphal WB, Von Hippel A. Dielectric Spectroscopy of Ferromagnetic Semiconductors. *Rev. Mod. Phys.* 1957;29(3):279-307.
117. Springett BE. Effective-Medium Theory for the ac Behavior of a Random System. *Phys. Rev. Lett.* 1973 Dec 10;31(24):1463-65.
118. Koo JH. *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications.* McGraw-Hill:New York;2006.p.235-61.
119. Buitelaar M, Bachtold TNA, Nussbaumer T, Iqbal M, Schonenberger C. Multiwall Carbon Nanotubes as Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* 2002 Mar 28;88(15):156801(4p.).
120. Lakhtakia A, Slepian GYa, Maksimenko SA, Gusakov AV, Yevtushenko OM. Effective medium theory of the microwave and the infrared properties of composites with carbon nanotube inclusions. *Carbon* 1998;36(12):1833-39.
121. Bychanok D, Kanygin M, Okotrub A, Shuba MV, Paddubskaya AG, et al. Anisotropy of electromagnetic properties of carbon nanotube based polymer composite materials in GHz frequency range. *JETPh Letters* 2011 Jul 28;93(10):669-73.
122. Liu Z, Bai G, Huang Y, Li F, Ma Y, et al. Microwave Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes/Soluble Cross-Linked Polyurethane Composites. *J Phys. Chem. C.* 2007 Aug 29;111(37):13696-700.

123. Яковенко ОС, Мацуй ЛЮ, Журавков ОВ, Вовченко ЛЛ. Вплив в'язкості середовища на характер формування анізотропних структур з вуглецевими нанотрубками під дією електричного поля. Вісник КНУ. Серія: «Фіз.-мат. науки». 2014;2:283-90.
124. Yakovenko O, Matzui L, Vovchenko L, Zhuravkov A. Development of carbon nanotube-polymer composites with oriented distribution of MWCNTs induced by electric field. *Phys. Status Solidi A*. 2014 Aug 28;211(12):2718-22.
125. Яковенко ЕС, Мацуй ЛЮ, Вовченко ЛЛ, Олейник ВВ, Лаунец ВЛ, та ін. Диелектрические свойства композитных материалов с ориентированными углеродными нанотрубками. *Неорг. Мат.* 2016;52(11):1271-76.
126. Matzui LY, Yakovenko OS, Vovchenko LL, Oliynyk VV, Zagorodnii VV, Launets VL. Conductive and Shielding Properties of MWCNTs/Polymer Nanocomposites with Aligned Filler Distribution. Antonio Maffucci, Sergey A. Maksimenko (Eds.), NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics; 2016. Chapter 14, p. 251-271.
127. Vovchenko LL, Zagorodnii VV, Yakovenko OS, Matzui LYu, Oliynyk VV, Launets VL. Microwave Properties and Conductivity Anisotropy of Oriented Multiwalled Carbon Nanotube/Epoxy Composites. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2016;38(5):657-68.
128. Yakovenko O, Matzui L, Danylova G, Zadorozhnii V, Vovchenko L, Perets Yu, Lazarenko O. Electrical Properties of Composite Materials with Electric Field-Assisted Alignment of Nanocarbon Fillers. *Nanoscale Res. Lett.* 2017;12:471-11.
129. Lipert K, Ritschel M, Leonhardt A, Krupskaya Yu, Buchner B, Klingeler R. Magnetic properties of carbon nanotubes with and without catalyst. *J Phys. Conf. Ser.* 2010;200(7):072061.
130. Li J, Ma PC, Chow WS, To CK, Tang BZ, Kim JK. Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* 2007 Sep 5;17(16):3207-15.

131. Wang L, Hong J, Chen G. Comparison Study of Graphite Nanosheets and Carbon Black as Fillers for High Density Polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* 2010 Jun 29;50(11):2176-81.
132. Перец ЮС. Електрофізичні та Теплові Властивості Полімерних Композитних Матеріалів з Двокомпонентним Наповнювачем [дисертація]. Київ;2014. 177 с.
133. Перец ЮС, Яковенко ЕС, Мацуй ЛЮ, Лазаренко АА, Труханов АВ. Влияние $BaFe_{12}O_{19}$ на DC проводимость в полимерном композите с углеродными нанотрубками и графитовыми нанопластинками. *Вести Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук.* 2015;1:39-44.
134. Vovchenko L, Matzui L, Brusylovets O, Oliynyk V, Launets V, Shames A, et al. Synthesis and properties of ferrite nanopowders for epoxy-barium hexaferrite-nanocarbon composites for microwave applications. *Materialwiss. Werkstofftech.* 2016 Feb 2;47[2-3]:139-48.
135. Pullar RC, Bhattacharya AK. The magnetic properties of aligned M hexaferrite fibres. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006 May;300(2):490-99.
136. Thomas S, Kalarikkal N, Jaroszewski M, Jose JP. *Advanced Polymeric Materials: From Macro- to Nano-Length Scales.* Canada:Apple Academic Press; 2015. p. 116.
137. El-Sayed AH, Hemeda OM, Tawfik A, Hamad MA. Remarkable magnetic enhancement of type-M hexaferrite of barium in polystyrene polymer. *AIP Adv.* 2015 Oct;5:107131.
138. Lisjak D, Lintunen P, Hujanen A, Varis T, Bolelli G, Lusvarghi L, et al. Hexaferrite/poly-ethylene composite coatings prepared with fame spraying *Mater. Lett.* 2011;65(3):534-36.
139. Ponce-Castañeda S, Martínez JR, Ruiz F, Palomares-Sánchez SA, Matutes-Aquino JA. Magnetic properties enhancement of M–Ba ferrites embedded in a SiO_2 matrix. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002 Sep;250:160-63.

140. Palomares-Sánchez SA, Ponce-Castañeda S, Martínez JR, Chumakov YM, Leccabue F, Watts BE. Structural analysis of barium hexaferrite embedded in an amorphous matrix. *Mater. Lett.* 2006 Apr;60(8):1076-79.
141. Martínez JR, Román de Alba J, Blanco-Esqueda IG, Guerrero-Serrano A, Ortega-Zarzosa G. Coercivity values enhancement by incorporation of magnetic powders in inorganic matrix hosts. *New J. Glass Ceram.* 2013 Jan 29;3(1):1-5.
142. Pullar RC. Magnetic properties of aligned Co_2Z hexagonal Z-ferrite fibers. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2014 Dec 17;11(3):451-56.
143. Golubenko ZV, Ol'khovik LP, Popkov YuA, Sizova ZI, Kamzin AS. Magnetic anisotropy of a system of nanocrystalline $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles. *Phys. Solid State.* 1998 Oct;40(10):1718-20.
144. Babayan V, Kazantseva NE, Moucka R, Sapurina I, Spivak YM, Moshnikov VA. Combined effect of demagnetizing field and induced magnetic anisotropy on the magnetic properties of manganese–zinc ferrite composites. *J. Magn. Mater.* 2012 Jan;324(2):161-72.
145. Bregara VB, Pavlin M. Effective-susceptibility tensor for a composite with ferromagnetic inclusions: enhancement of effective-media theory and alternative ferromagnetic approach. *J Appl Phys.* 2004 May;95(11):6289-93.
146. Mattei JL, Floc'h ML. A numerical approach of the inner demagnetizing effects in soft magnetic composites. *J Magn Mater.* 2000 Dec 12;215-216:589-91.
147. Sato M, Ishii Y. Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder. *J Appl Phys.* 1989 Aug;66(2):983-85.
148. Wysin GM. Demagnetization Fields [Internet] 2012. Available from: <https://www.phys.ksu.edu/personal/wysin/notes/demag.pdf>
149. Moucka R, Lopatin AV, Kazantseva NE, Vilcakova J, Saha P. Enhancement of magnetic losses in hybrid polymer composites with MnZn–ferrite and conductive fillers. *J Mater Sci.* 2007 Nov;42(22):9480-90.

150. Li ZW, Gan YB, Xin X, Lin GQ. Characteristics of effective permeability and resonance frequency for barium-ferrite/epoxy composites. *J Appl Phys.* 2008 Apr;103:073901.
151. Yuping W. Development of barium hexaferrite composite materials for microwave absorption [Ph. D. Thesis]. Department of Physics National University of Singapore; 2006. 179 p. Table 1-2.
152. Dang ZM, Wang L, Yin Y, Zhang Q, Lei QQ. Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/Electroactive-Polymer Nanocomposites. *Adv. Mater.* 2007 Feb 19;19(6):852-57.
153. Koledintseva MY, DuBroff RE, Schwartz RW, Drewniak JL. Double statistical distribution of conductivity and aspect ratio of inclusions in dielectric mixtures at microwave frequencies. *Prog Electromagn Res.* 2007. 77:193-214.
154. Nisanci MH, de Paulis F, Koledintseva MY, Drewniak JL, Orlandi A. From Maxwell Garnett to Debye Model for Electromagnetic Simulation of Composite Dielectrics—Part II: Random Cylindrical Inclusions. *IEEE Trans Electromagn Compat.* 2012 Apr. 54(2):280-89.
155. Вовченко ЛЛ. Вплив Структурно-Морфологічного Стану Нановуглецевого Компонента на Теплові та Електрофізичні Властивості Вуглецевих Композитів [дисертація]. 2014. 376 с.
156. Singh P, Babbar VK, Razdan A, Goel TC, Srivastava SL. Magnetic, dielectric and microwave absorption studies of Ba-CoTi hexaferrite-Epoxy composites. *IJPAP.* 2014 Mar;42:221-8.
157. Ghasemi A, Hossienpour A, Morisako A, Liu X, Ashrafizadeh A. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites. *Mater Design.* 2008 Feb 16;29(1):112-17.
158. Yakovenko OS, Matzui LYu, Vovchenko LL, Trukhanov AV, Kazakevich IS, Trukhanov SV, et al. Magnetic anisotropy of the graphite nanoplatelet–epoxy and MWCNT–epoxy composites with aligned barium ferrite filler. *J Mater Sci.* 2017 May 1;52(9):5345-5358.

159. Perets YuS, Matzui LYu, Vovchenko LL., Issledovaniya charactera granulometriceskogo sostava graphitovih nanoplastinok. Perspektivnie materialy. 2013;5:68-73.
160. Gupta A, Chen G, Joshi P, Tadigadapa S, Eklund PC. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported *n*-Graphene Layer Films. Nano Lett. 2006 Nov 16;6(12):2667-2673.
161. Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. Phys Rev Lett. 2006 Nov 3;97(18):187401.
162. Lucchese M, Stavale F, Martins Ferreira E, Vilani C, Moutinho M, Capaz R, et al. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. Carbon. 2010 Apr;48(5):1592-97.
163. Martins Ferreira EH, Moutinho MVO, Stavale F, Lucchese MM, Capaz RB, Achete CA, et al. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and manylayer graphene with increasing disorder. Phys Rev B. 2010 Sep 15;82(12):125429(9).
164. Szroeder P, Górska A, Tsierkezos N, Ritter U, Strupinski W. The role of bandstructure in electron transfer kinetics. Mater Sci Eng Tech. 2013 March 13;44(23):226-30.
165. Cançado LG, Jorio A, Ferreira EHM, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. Nano Lett Jun 22. 2011;11(8):3190-6.
166. Li J, Kim J-K, Sham ML. Conductive graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites: effects of exfoliation and UV/ozone treatment of graphite. Scr Mater. 2005 Jul;53:235-40.
167. Taherian R, Ghorbani MM. Investigation of the Electrical Properties of Polymer/Carbon Composites Exposed to Joule Heating and Heat Treatment. ECS J Solid State Sci Technol. 2017;6(6):M3019-M3027.
168. Khanam PN, Ponnamma D, AL-Madeed MA. Electrical Properties of Graphene Polymer Nanocomposites. Graphene-Based Polymer

- Nanocomposites in Electronics. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham. 2015 Jan 20;25-47.
169. Matzui LYu, Vovchenko LL, Perets YuS, Lazarenko OA. Electrical conductivity of epoxy resin filled with graphite nanoplatelets and boron nitride. *Mater Sci Eng Technol.* 2013 March 13;44(2-3):254-8.
170. Vovchenko L, Lazarenko O, Matzui L, Perets Yu, Zhuravkov A, Fedorets V, et al. Mechanical and electrical properties of the epoxy composites with graphite nanoplatelets and carbon nanotubes. *Phys Status Solidi A.* 2014 Feb;211(2):336-41.
171. Pelster R, Nimitz G, Wessling B. Fully protonated polyaniline: hopping transport on a mesoscopic scale. *Phys Rev B.* 1994 May 1;49:12718-23.
172. Planes J, Wolter A, Chequettine Y, Pron A, Genoud F, Nechtschein M. Transport properties of polyaniline-cellulose-acetate blends. *Phys Rev B.* 1998 Sep 15;58(12):7774-85.
173. Du JH, Bai J, Cheng HM. The present status and keyproblems of carbon nanotube based polymer composites. *Express Polym Lett.* 2007;1(5):253-73.
174. Hernandez Y, Gryson A, Blighe F, Cadek M, Nicolosi V, Blau W. Comparison of carbon nanotubes and nanodisks as percolative fillers in electrically conductive composites. *Scr Mater.* 2008 Jan;58(1):69-72.
175. Lazarenko O, Vovchenko L, Matzui L, Perets J. The electronic transport properties of the composites with nanosized carbon fillers. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2011 March 3;536(1):72-80.
176. Mamunya Y, Muzychenko Y, Lebedev E, Boiteux G, Seytre G, Boullanger C. PTC effect and structure of polymer composites based on polyethylene/polyoxymethylene blend filled with dispersed iron. *Polym Eng Sci.* 2007 Jan;47(1):35-42.
177. Lebovka N, Lisunova M, Mamunya Y, Vygornitskii N. Scaling in percolation behaviour in conductive-insulating composites with particles of different size. *J Phys D.* 2006 May 5;39(10):1-8.

178. Jiang MJ, Dang ZM, Xu HP. Giant dielectric constant and resistance-pressure sensitivity in carbon nanotubes/rubber nanocomposites with low percolation threshold. *Appl Phys Lett*. 2007 Feb;90:042914-3.
179. Feng S, Halperin BI, Sen PN. Transport properties of continuum systems near the percolation threshold. *Phys Rev B*. 1987 Jan 1;35(1):197-214.
180. Lai YR, Yu KF, Lin YH, Wu JC, Lin JJ. Observation of fluctuation-induced tunneling conduction in micrometer-sized tunnel junctions. *AIP Adv*. 2012 Aug;2(3):032155-8.
181. Вовченко ЛЛ, Мацуй ЛЮ, Мельник ЛИ, Стельмах ОИ, Свидерский ВА. Электросопротивление композиционных материалов на основе терморасширенного графита и кремнийорганического связующего. Перспективные материалы. 2002;2:63-8.
182. Лутков АИ. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. Москва:Металлургия; 1990. 176 с.
183. Kuzhir P, Paddubskaya A, Bychanok D, Nemilentsau A, Shuba M, Plusch A, et al. Microwave probing of nanocarbon based epoxy resin composite films: toward electromagnetic shielding. *Thin Solid Films*. 2011 Apr 1;519(12):4114-18.
184. Koledintseva MY, DuBroff RE, Schwartz RW. Maxwell Garnett rule for dielectric mixtures with statistically distributed orientations of inclusions. *Prog Electromagn Res*. 2009;99:131-48.
185. Ozmusul MS, Picu RC. Elastic Moduli of Particulate Composites With Graded Filler-Matrix Interfaces. *Polym Compos*. 2002 Feb;23(1):110-19.
186. Todd MG, Shi FG. Complex Permittivity of Composite Systems: A Comprehensive Interphase Approach. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*. 2005 June 20;12(3):601-11.
187. Todd M, Shi F. Molecular Basis of the Interphase Dielectric Properties of Microelectronic and Optoelectronic Packaging Materials. *IEEE Trans Compon Packag Manuf Technol*. 2003 Sept;26(3):667-72.

188. Polizos G, Tuncer E, Sauers I, More KL. Properties of a Nanodielectric Cryogenic Resin. *Appl Phys Lett*. 2010 Apr;96(15):152903-3.
189. Gouda O, Mobarak YA, Samir M. A Simulation Model for Calculating the Dielectric properties of Nano-Composite Materials and Comprehensive Interphase Approach. In: *Proceedings of the 14th International Middle East Power Systems Conference (MEPCON' 10)*; 2010 Dec 19-21; Cairo University, Egypt. Paper ID 140; p.151-6.
190. Gershon D, Calame JP, Birnboim A. Complex Permittivity Measurements and Mixing Laws of Alumina Composites. *J Appl Phys*. 2001 Jun;89(12):8110-6.
191. Tagami N, Hyuga M, Ohki Y, Tanaka T, Imai T, Harada M, et al. Comparison of Dielectric Properties between Epoxy Composites with Nanosized Clay Fillers Modified by Primary Amine and Tertiary Amine. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*. 2010 Feb;17(1):214-20.
192. Todd M, Shi F. Characterizing the Interphase Dielectric Constant of Polymer Composite Materials: Effect of Chemical Coupling Agents. *J Appl Phys*. 2003 Sep;94(7):4551-7.
193. Yakovenko OS, Matzui LYu, Perets YuS, Ovsienko IV, Brusylovets OA, Vovchenko LL, et al. Effects of Dispersion and Ultraviolet/Ozonolysis Functionalization of Graphite Nanoplatelets on the Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications: Springer Proceedings Phys*. 2016(183):477-91.
194. Perets Yu, Matzui L, Vovchenko L, Ovsienko I, Yakovenko O, Lazarenko O, et al. Influence of Ultraviolet/Ozonolysis Treatment of Nanocarbon Filler on the Electrical Resistivity of Epoxy Composites. *Nanoscale Res Lett*. 2016 Aug 22;11:370-10.
195. Lazarenko O, Vovchenko L, Perets Yu, Yakovenko O, Ovsienko I, Oliynyk V, et al. The effect of graphite functionalization on electrical and shielding properties of epoxy composites. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2016 Dec 14;639:94-104.

ДОДАТОК А

Методи дослідження структурних властивостей композитних матеріалів

А.1. Мікроскопія

Атомна силова мікроскопія. Товщина отриманих в різних рідинних середовищах ГНП була оцінена за допомогою зондової нанолабораторії INTEGRA. Для цього їхні АСМ зображення за допомогою програми Nova були перетворені в 3Д-формат та побудовано гістограми щільності розподілу ГНП за товщиною.

Оптична мікроскопія. Латеральні розміри отриманих в різних рідинних середовищах ГНП та морфологія поверхні виготовлених композитів ГНП/ЕС були досліджені з використанням оптичного мікроскопа Мікмед-1, устаткованого цифровою камерою Etrek DCM-510.

Дослідження характеру розподілу вуглецевих наповнювачів в полімерних матрицях під впливом електричних полів було проведено за допомогою біноклярного стереоскопічного оптичного мікроскопа МБС-1, устаткованого цифровою камерою Etrek DCM-510, що забезпечило можливість спостереження за рідиною із диспергованими вуглецевими наночастинками під впливом електричного поля в режимі он-лайн.

Морфологія поверхні композитів 2 мас. % та 5 мас. % БВНТ/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС, 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС та $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /ЕС була досліджена за допомогою оптичного мікроскопа Unicorn NJF120A. Зображення досліджуваних зразків були записані в поляризованому світлі за допомогою Unicorn NJF120A в режимі відбивання.

Скануюча електронна мікроскопія. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні використаних при виготовленні досліджених композитних матеріалів наповнювачів були виконані на скануючому електронному мікроскопі Mira 3 Tescan при значеннях прискорюючої напруги 10.0 кВ.

A.2. Інфрачервона спектроскопія

Для підтвердження можливої хімічної функціоналізації поверхні ГНП в результаті УФ обробки зміни в кількісному складі функціональних груп на поверхні ГНП були проаналізовані за станом їхніх ІЧ спектрів для зразків ГНП з різною тривалістю УФ опромінення. ІЧ спектри було отримано за допомогою ІЧ-спектрометра Spectrum BX FT-IR фірми Perkin Elmer в діапазоні частот $(4000-400) \text{ см}^{-1}$ в режимі проходження. Для цього було підготовлено зразки із суміші порошків ГНП та KBr у формі таблеток діаметром 10 мм. Крім того, таким же чином було записано ІЧ спектр для вихідного ТРГ.

A.3. Спектроскопія комбінаційного розсіяння світла

Спектри комбінаційного розсіяння були отримані при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіювання за допомогою мікрораманівського спектроскопа Perkin Elmer в поєднанні з конфокальним мікроскопом (об'єктив 25x) з використанням лазерної лінії 785 нм для збудження комбінаційного розсіювання світла.

ДОДАТОК Б

Методи дослідження електричних властивостей композитних матеріалів. Електропровідність при постійному струмі

Дослідження електропровідності композитних матеріалів було здійснено з використанням методики вимірювання електроопору на постійному струмі. При цьому електроопір було виміряно стандартними 2- і 4-зондовими методами на постійному струмі при кімнатній температурі з межею вимірювання електричного опору 10^{10} Ом. Опори, вищі за 10^{10} Ом, були виміряні за допомогою тераомметра Е6-13.

Похибка вимірювання для діапазону опорів $0.01 \div 2.5$ Ом не перевищує 0.5 %; для діапазону $2.5 \div 10^7$ Ом не перевищує 1 %; опори до 10^8 Ом було виміряно з точністю 5 %; опори до 10^9 Ом було виміряно з точністю 10 %. Точність вимірювання електроопору тераомметром складає 20 %, а межа вимірювання – 10^{14} Ом.

Автоматизована експериментальна установка, за допомогою якої було виміряно електроопір композитів, складається з наступних частин (рис. Б.1.):

- шток для кріплення зразка;
- блок перемикання напрямку струму та джерело стабільної напруги;
- аналогово-цифровий перетворювач (АЦП);
- персональний комп'ютер (ПК);
- з'єднувальні кабелі.

Для виключення впливу паразитних ЕРС електроопір зразка вимірюється при проходженні струму в двох напрямках: «+» та «-». Опір між потенціометричними контактами розраховується за формулою:

$$R_x = \left(\frac{U_{R_x}(+)}{U_{R_e}(+)} + \frac{U_{R_x}(-)}{U_{R_e}(-)} \right) \times 0,5 \times R_e . \quad (\text{Б.1})$$

Установка для вимірювання електроопору дозволяє проводити експеримент при від'ємних температурах, тому зразок встановлюється на плату, яка, в свою чергу, кріпиться на шток, оснащений мідь-константановою

термопарою. В верхній частині штоку встановлений роз'єм типу РС32, через який шток кабелем з'єднаний з АЦП та з блоком перемикання напряму струму. В блоці 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 $R_{e\sigma}$ еталонний опір, номіналом 1 Ом. До АЦП надходять напруги U_{Re} , U_{Rx} і U_{mn} . Для керування роботою АЦП і блоку перемикання, обчислення значень U_{Re} , U_{Rx} і U_{mn} та розрахунку значення опору зразка і температури використовується програмне забезпечення, розроблене за допомогою пакету LabView.

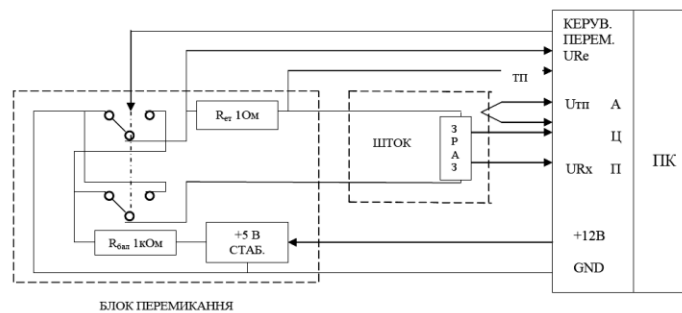


Рис. Б.1. Блок-схема установки для вимірювання електроопору.

Питомий опір зразка з урахуванням його розмірів обчислюється за вимірним значенням опору. Під час кожного циклу АЦП виконує по 6400 вимірів, 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 , $+U_{Rx}$, $+U_{Re}$, $-U_{Rx}$, $-U_{Re}$, $+R_x$, $-R_x$, cpR_x , ρ_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 вимірів. При необхідності можливе проведення вимірів тільки при прямому (+) або тільки при зворотному (-) проходженні струму через зразок.

ДОДАТОК В

Методика дослідження теплових властивостей композитних матеріалів. Теплопровідність

Теплопровідність композитів була досліджена за допомогою стандартної установки, що ґрунтується на методі динамічного λ -калориметра. Установка складається з наступних приладів:

- вимірювач теплопровідності ИТ- λ -400 (що, в свою чергу, містить вимірювальний блок, блок живлення та регулювання, вимірювальну комірку);
- вольтметр універсальний ЩЗ1.

Теплова схема методу представлена на рис. В.1.

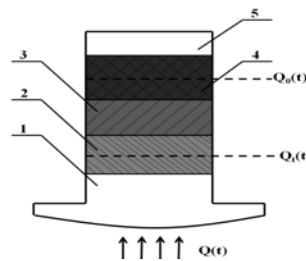


Рис. В.1. Теплова схема методу динамічного λ -калориметра (1 – основа (нагрівник), 2 – пластина, 3 – контактна пластина, 4 – досліджуваний зразок, 5 – стержень).

Визначення теплопровідності матеріалів ґрунтується на використанні рівняння Фур'є для теплопровідності:

$$Q = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \times S \times t \quad (\text{В.1})$$

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.

$Q(t)$ – це тепловий потік, що подається від нагрівника; $Q_0(t)$ – тепловий потік, що проходить через зразок та поглинається стержнем; $Q_t(t)$ – тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини. Ці потоки можна представити як відношення перепадів температури до теплового опору:

$$Q_0 = \frac{V_0}{P} S, \quad Q_t = V_t K_t \quad (\text{B.2})$$

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 P – це відношення товщини пластини h до теплопровідності λ . Тепловий опір між стержнем та пластиною визначається співвідношенням:

$$P = P_0 + P_k \quad (\text{B.3})$$

де P_0 – тепловий опір зразка, P_k – тепловий опір контакту між зразком та тепловою системою, а також між системою та вимірювальними термопарами.

Тоді тепловий опір зразка можна записати у вигляді:

$$P_0 = \frac{V_0 S}{V_t K_t} - P_k = \frac{h_0}{\lambda_0} \quad (\text{B.4})$$

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 визначенню 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 кварцового скла. Таким чином, для визначення теплопровідності досліджуваного зразка вимірюються V_0 та V_t для кожної температури і розраховується теплопровідність:

$$\lambda_0 = \frac{h_0}{P_0} \quad (\text{B.5})$$

Значення похибок нормовані, виходячи з розрахунку величини похибки приладу ($\pm 10\%$) у всьому діапазоні значень теплопровідності. Зразок для вимірювання λ_0 має вигляд диску діаметром $14 \div 15$ мм та висотою $2 \div 5$ мм.

ДОДАТОК Г

Методики дослідження електродинамічних властивостей композитних матеріалів

Г.1. Скалярний аналізатор мереж

Для дослідження електродинамічних властивостей композитних матеріалів зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів розмірами $7,2 \times 3,4 \times 3,4 \text{ мм}^3$ або $5,2 \times 2,6 \times 2,6 \text{ мм}^3$ (відповідно до досліджуваного частотного діапазону 26-37 ГГц або 36-55.5 ГГц, що відповідає діапазону $K_a \text{ band}$) поміщали в хвилевід мережевого аналізатора. Використовувалась апаратура, аналогічна скалярним аналізаторам мереж, яка дозволяла вимірювати значення комплексних параметрів S_{21} і S_{11} у вказаних частотних діапазонах. Така форма зразків дозволяє перекрити поперечний переріз мідного прямокутного хвилеводу. Блок-схема експериментальної установки, за допомогою якої відбувалося вимірювання рівнів відбиття (коефіцієнт стоячої хвилі) та ослаблення ЕМВ, наведена на рис. Г.1.1.

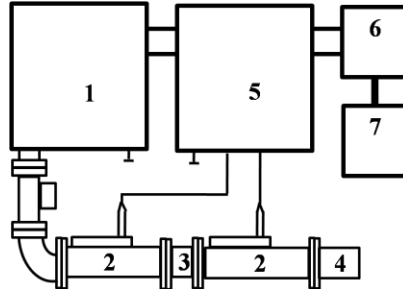


Рис. Г.1.1. Блок-схема скалярного аналізатора надвисокочастотних кіл (1 – генератор скануючої частоти, 2 – хвилеводні детекторні секції падаючої і відбитої хвилі, 3 – хвилевід разом з зразком, 4 – узгоджене навантаження, 5 – індикатор, 6 – АЦП, 7 - ПК).

Значення величин ослаблення ЕМВ і коефіцієнту стоячої хвилі визначалися у 1024 частотних точках, рівномірно розподілених у кожному частотному діапазоні (26-37 ГГц, 36-55.5 ГГц).

Прив'язування частотної шкали приладу здійснювалося за допомогою зразкового електронного частотоміра. Керування приладом і запис результатів вимірювання здійснювалися 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:

$$\Delta A = \pm (0.05 A_x + 0.5) \quad , \quad (\text{Г.1.1})$$

де A_x – значення ослаблення, яке вимірюється, у дБ.

Похибка вимірювання коефіцієнту стоячої хвилі по напрузі (K) від 2 до 5 не перевищує значення $(5K+2) \%$.

Взаємодія між електромагнітним випромінюванням і композитним матеріалом визначається загасанням ЕМВ на шляху свого розповсюдження через хвилевід із досліджуваним композитним зразком. Коефіцієнти поглинання ЕМВ (A) і відбивання (R) пов'язані між собою та коефіцієнтом пропускання (Tr) рівнянням балансу потужностей:

$$1 = R + A + Tr \quad (\text{Г.1.2})$$

де $R = |E_R/E_I|^2$, $Tr = |E_{Tr}/E_I|^2$, E_R , E_{Tr} , E_I – величини електричних полів відбитої, пропущеної та падаючої хвиль, відповідно.

Рівняння балансу енергії для частотних залежностей параметрів ефективності екранування, зареєстрованих в режимі короткого замикання (з металевою підкладкою) перетворюється на $R+A=1$. У режимі узгодженого навантаження – $R+A+Tr=1$.

Втрати на відбиття (RL) та ефективність екранування (коефіцієнт ослаблення) (SE_T) (в дБ) ЕМВ визначаються як:

$$RL = 10 \lg R \quad \text{та} \quad SE_T = 10 \lg Tr \quad (\text{Г.1.3})$$

Крім того, існують такі фізичні величини r та t :

$$r = \frac{(r_{12} - r_{12} e^{-2k_z l})}{(1 - r_{12} e^{-2k_z l})} \quad t = \frac{(1 - r_{12}^2) e^{-k_z l}}{(1 - r_{12}^2 e^{-2k_z l})}, \quad (\text{Г.1.4})$$

що являють собою коефіцієнт відбиття ЕМВ в екрані товщиною l та коефіцієнт ослаблення ЕМВ в екрані товщиною l відповідно, та пов'язані з RL та SE_T наступним чином:

$$RL = 20\lg|r|, SE_T = 20\lg|t|. \quad (\text{Г.1.5})$$

У цих виразах:

$r_{12} = \frac{(1-n)}{(1+n)}$ – коефіцієнт відбиття на границі поділу вакуум-речовина;

$n = k_z/k_0$ – комплексний показник заломлення, $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ – хвильовий вектор; $\lambda_0 = c_0/f$ – довжина хвилі ЕМВ; f – частота хвилі ЕМВ;

$c_0 = 3 \times 10^8$ м/с; $k_z = k_0 \sqrt{\varepsilon^* \mu^*} = \alpha + i\beta$ – константа розповсюдження ЕМВ; α – коефіцієнт поглинання ЕМВ в матеріалі; $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ – комплексна діелектрична проникність середовища; $\mu^* = \mu' - i\mu''$ – комплексна магнітна проникність середовища.

Г.2. Метод короткозамкнутої лінії для вимірювання діелектричної проникності

Схема вимірювання діелектричної проникності композиту методом короткозамкнутої лінії наведена на рис. Г.2.1.

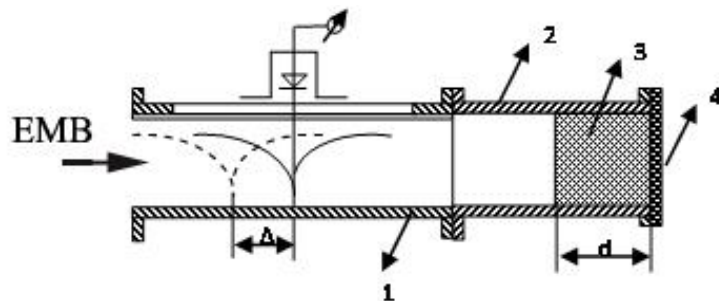


Рис. Г.2.1. Схема вимірювання діелектричної проникності методом короткозамкнутої лінії (1 – вимірювальна лінія, 2 – хвилеводна секція, 3 – досліджуваний зразок, 4 – короткозамикач).

За методом короткозамкнутої лінії, діелектричну проникність композитів визначають у такій конфігурації досліду, коли в хвилеводі зразок однією поверхнею щільно притискають до короткозамикача. При цьому зразок, що досліджується, розміщується у відрізок короткозамкнутої лінії, що приєднується до вимірювальної 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 відрізку лінії з діелектриком.

При падінні ЕМВ на зразок перед пластиною утворюється поле, що є суперпозицією хвилі, що падає, і двох відбитих хвиль. Перша з відбитих хвиль утворюється в результаті відбиття падаючого ЕМВ 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 розміщено короткозамикач. Друга хвиля несе інформацію як про діелектричну постійну, так і про втрати в досліджуваному матеріалі.

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 (z_{\min}^l).

В результаті у формулі для коефіцієнта відбиття (r) через коефіцієнт стоячої хвилі по напрузі (КСХН) усі величини, що входять в неї, виявляються відомими:

$$r = \frac{КСХН - 1}{КСХН + 1} \cdot \exp\left(i \frac{4\pi \cdot d_{\min}}{\lambda_{g0}} - \pi\right), \quad (\Gamma.2.1)$$

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} справедливе співвідношення $\lambda_{cr} = 2a$, a – широка стінка хвилеводу), ε_0 – діелектрична постійна повітря; $d_{\min} = 0.5\lambda_{g0} - \Delta_{\min} - l$, $\Delta_{\min} = z_{\min}^{kz} - z_{\min}^l$.

Прирівнявши комплексний опір хвилеводу на поверхні зразка і вхідний опір цього зразка, отримуємо рівняння для визначення комплексної постійної розповсюдження $k_z = \alpha + i\beta$ в композитному зразку:

$$\frac{\tanh(k_z l)}{k_z l} = \frac{1+r}{1-r} \times \frac{\lambda_{g0}}{2\pi l i} \quad (\Gamma.2.2)$$

З розв'язку даного рівняння знаходимо необхідні параметри матеріалу, що досліджується:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \frac{1}{k_0^2}(k_{cr}^2 + \beta^2 - \alpha^2) \\ \operatorname{tg} \delta &= \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{2\alpha\beta}{(k_{cr}^2 + \beta^2 - \alpha^2)}\end{aligned}\quad (\text{Г.2.3})$$

де $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, $k_{cr} = 2\pi/\lambda_{cr}$.

Похибка визначення діелектричної проникності складає 2% (для однорідних зразків композитів з невеликим вмістом наповнювачів, $\varepsilon_r' = 3-10$) і зростає до 20% при збільшенні неоднорідності зразків і вмісту вуглецевих наповнювачів ($\varepsilon_r' = 40-100$).

Г.3. Векторна панорама Agilent Technologies N5227A-200

Векторний аналізатор мереж, Keysight Network Analyzer N5227A з сенсором Agilent Dielectric Probe дозволяє проводити високочастотні виміри методом стимулювання-відгук в діапазоні частот падаючого ЕМВ від 300 кГц до 67 ГГц. Векторний аналізатор мереж складається з:

- джерела сигналу;
- приймача відгуку;
- дисплея.

Фотографії установки наведено на рисунку Г.3.1. Джерело сигналу генерує сигнал та запускає його в досліджуваний матеріал на певній частоті. Приймач налаштований на цю частоту та фіксує сигнали, що являють собою відбите від матеріалу ЕМВ та ту частку ЕМВ, що пройшла через досліджуваний зразок. Вимірний відгук дає інформацію про амплітуду і фазу сигналу на цій частоті. Далі, джерело сигналу перемикається на наступну частоту і вимірювання повторюються, що дозволяє відобразити електродинамічні властивості матеріалу як функцію частоти.

Вимірювання діелектричної проникності досліджуваних композитів проводилося методом коаксіального пробника. Розімкнутий коаксіальний

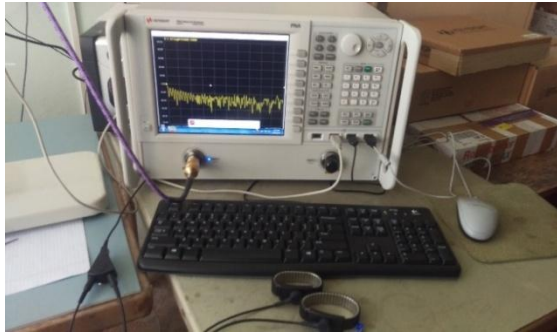


Рис. Г.3.1. – Фотографії векторного аналізатора мереж KeysightNetworkAnalyzerN5227A з сенсором AgilentDielectricProbe: (а) основний блок, (б) штук для вимірювання ε' , ε'' .

пробник є зрізом лінії передачі. Властивості досліджуваного матеріалу вимірюються шляхом дотику пробника з пласкою поверхнею до твердого (або порошкового) матеріалу. При цьому, як тільки кінці пробника входять в контакт з досліджуваним матеріалом, структура полів на них спотворюється (рис. Г.3.2). Комплексна діелектрична проникність композиту ε^* може бути визначена через відбитий сигнал (S_{11}), зафіксований пробником.

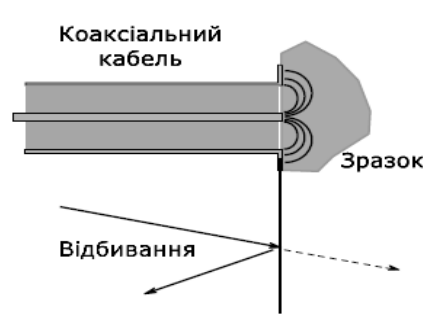


Рис. Г.3.2. – Схематичне зображення сенсора (пробника) приладу.

При вимірах діелектричної проникності досліджуваних композитів в центрі зразків було зроблено отвір у формі циліндра – для того, щоб забезпечити щільний контакт між поверхнею зразка та сенсора.

Прилад калібрувався за допомогою внутрішнього програмного забезпечення та калібрувального модулю KeysightN4694A. Калібровка проведена, вимірюючи діелектричні сталі повітря, дистильованої води та еталонного зразка (що наданий в комплекті до приладу). Вимірювання проводились в діапазоні частот 1 ГГц- 50 ГГц.

ДОДАТОК Г

Методика дослідження магнітних властивостей композитних матеріалів

Для вимірювання магнітних характеристик композитів використовувалась універсальна вимірювальна система (автоматизований вібраційний магнітометр) «Liquid Helium Free High Field Measurement System (фірми “Cryogenic LTD”, London, UK)» (рис. Г.1).

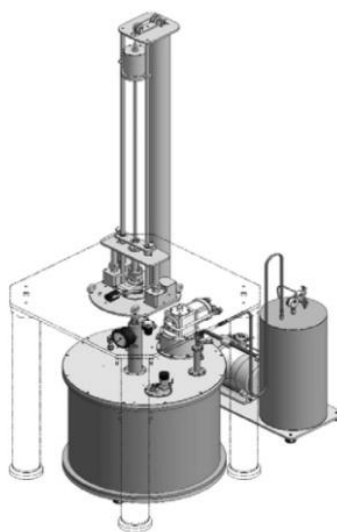


Рис. Г.1. Універсальна вимірювальна установка «Liquid Helium Free High Field Measurement System»

Вимірювання проводились індукційним методом, шляхом вимірювання наведеної через коливання з певною частотою намагніченого зразка електрорушійної сили індукції в сигнальних котушках, при реєстрації температури і зовнішнього магнітного поля в момент вимірювання. Даний метод забезпечує похибку результату вимірювання намагніченості не гірше 1.5 % при вимірюванні величині намагніченості не нижче $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ A} \times \text{m}^2$ ($\pm 1 \times 10^{-3} \text{ A} \times \text{m}^2$). При вимірюванні намагніченості індукційним методом вимірювальна комірка являє собою дві суміщені котушки, намотані в протилежних напрямках та дещо рознесені в просторі вздовж спільної вісі. Вимірюваний зразок поміщається між котушками та коливається вздовж вісі котушок з певною частотою. В котушках при такому коливанні

намагніченого зразка наводиться змінна напруга (електрорушійна сила індукції), що пропорційна намагніченості зразка та частоті його коливань:

$$E \sim \frac{\partial M}{\partial z} \cdot \nu_z \quad (\Gamma.1)$$

де E – ЕРС індукції; M – намагніченість зразка; z – умовний напрям вісі котушок і вісі коливання зразка; ν_z – частота коливання зразка вздовж вісі котушок.

Величина змінної напруги фіксується фазочутливим вольтметром, який по цифровому каналу зв'язку передає виміряну величину напруги в програму управління «VSM Software-v081018» на керуючий персональний комп'ютер.

Вимірювання проводились в діапазоні полів ± 2.0 Тл при кімнатній температурі на композитних зразках у формі правильних паралелепіпедів розміром $5.2 \times 2.6 \times 2.6$ мм³ та на порошковому зразку гексафериту барію. Виміри магнітного моменту проведені при направленнях осі прикладеного до зразка зовнішнього магнітного поля в процесі виготовлення та осі котушок вимірювальної установки «паралельно» та «перпендикулярно».

ДОДАТОК Д

Список публікацій здобувача

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Яковенко ОС**, Мацуй ЛЮ, Журавков ОВ, Вовченко ЛЛ. Вплив в'язкості середовища на характер формування анізотропних структур з вуглецевими нанотрубками під дією електричного поля. Вісник КНУ. Серія: «Фіз.-мат. науки». 2014;2:283-90.
2. **Yakovenko O**, Matzui L, Vovchenko L, Zhuravkov A. Development of carbon nanotube-polymer composites with oriented distribution of MWCNTs induced by electric field. Phys. Status Solidi A. 2014 Aug 28;211(12):2718-22.
3. **Яковенко ЕС**, Мацуй ЛЮ, Вовченко ЛЛ, Олейник ВВ, Лаунець ВЛ, та ін. Диелектрические свойства композитных материалов с ориентированными углеродными нанотрубками. Неорг. Мат. 2016;52(11):1271-76.
4. Melnichenko M, **Yakovenko O**, Matzui L, Vovchenko L, Oliynyk V, Launetz V. Electrodynamics properties of the nanocarbon/polymer composites with aligned by magnetic field secondary non-conductive component. Proc SPIE 9519, Nanotechnol VII. 2015:519:951918-10.
5. Matzui LY, **Yakovenko OS**, Vovchenko LL, Oliynyk VV, Zagorodnii VV, Launets VL. Conductive and Shielding Properties of MWCNTs/Polymer Nanocomposites with Aligned Filler Distribution. Antonio Maffucci, Sergey A. Maksimenko (Eds.), NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics; 2016. Chapter 14, p. 251-271.
6. Vovchenko LL, Zagorodnii VV, **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Oliynyk VV, Launets VL. Microwave Properties and Conductivity Anisotropy of Oriented Multiwalled Carbon Nanotube/Epoxy Composites. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2016;38(5):657-68.
7. Vovchenko L, Matzui L, Brusylovets O, Oliynyk V, Launets V, Shames A, et al. Synthesis and properties of ferrite nanopowders for epoxy-barium hexaferrite-nanocarbon composites for microwave applications. Materialwiss. Werkstofftech. 2016 Feb 2;47[2-3]:139-48.

8. **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Perets YuS, Ovsiienko IV, Brusylovets OA, Vovchenko LL, et al. Effects of Dispersion and Ultraviolet/Ozonolysis Functionalization of Graphite Nanoplatelets on the Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications: Springer Proceedings Phys.* 2016(183):477-91.
9. Perets Yu, Matzui L, Vovchenko L, Ovsiienko I, **Yakovenko O**, Lazarenko O, et al. Influence of Ultraviolet/Ozonolysis Treatment of Nanocarbon Filler on the Electrical Resistivity of Epoxy Composites. *Nanoscale Res Lett.* 2016 Aug 22;11:370-10.
10. Lazarenko O, Vovchenko L, Perets Yu, **Yakovenko O**, Ovsiienko I, Oliynyk V, et al. The effect of graphite functionalization on electrical and shielding properties of epoxy composites. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2016 Dec 14;639:94-104.
11. **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Vovchenko LL, Trukhanov AV, Kazakevich IS, Trukhanov SV, et al. Magnetic anisotropy of the graphite nanoplatelet–epoxy and MWCNT–epoxy composites with aligned barium ferrite filler. *J Mater Sci.* 2017 May 1;52(9):5345-5358.
12. **Yakovenko O**, Matzui L, Danylova G, Zadorozhnii V, Vovchenko L, Perets Yu, Lazarenko O. Electrical Properties of Composite Materials with Electric Field-Assisted Alignment of Nanocarbon Fillers. *Nanoscale Res. Lett.* 2017;12:471-11.

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Yakovenko O**, Matzui L, Zhuravkov A, Vovchenko L. Development of MWCNTs-polymer composites with oriented distribution of MWCNTs induced by electric field. In: Expanded program of E-MRS 2014 Spring Meeting; 2014 May 26-30; Lille, France. p. 22.
2. Perets YuS, **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Vovchenko LL. The temperature dependences of resistivity of carbon-based CMs with binary filler. In: Ablewski PK, editor. *Book of Abstracts of The 9th Torunian Carbon Symposium (Carbon Materials in Science and Technology)*; 2014 Sep 14 -18; Torun, Poland. Torun: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika; 2014. p. 118.

3. **Yakovenko O**, Lazarenko O, Matzui L, Zhuravkov A, Vovchenko L. Anisotropic nanocarbon/epoxy composites produced with external electric field application. In: Ablewski PK, editor. Book of Abstracts of The 9th Torunian Carbon Symposium (Carbon Materials in Science and Technology); 2014 Sep 14-18; Torun, Poland. Torun: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika; 2014. p. 130-131.
4. Перец ЮС, Лазаренко АА, **Яковенко ЕС**, Мацуй ЛЮ. Влияние гексаферрита бария на АС и DC проводимость полимерных композитных материалов на основе углеродных многослойных нанотрубок. В: Материалы XI Международной научной конференции "Молодежь в науке - 2014"; 2014 Лист 18-21; Мінськ, Білорусь. с. 269.
5. **Яковенко ЕС**, Мацуй ЛЮ, Вовченко ЛЛ, Олейник ВВ. Диэлектрические свойства композитных материалов с ориентированными углеродными нанотрубками. В: Материалы XI Международной научной конференции "Молодежь в науке - 2014"; 2014 Лист 18-21; Мінськ, Білорусь. с. 275.
6. **Yakovenko OS**, Matzui LY, Vovchenko LL, Oliynyk VV, Launetz VL. The effect of barium hexaferrite structural distribution on the dielectric properties of the carbon-based composite materials with binary filler. В: Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні»; 2015 May 13-15; Kyiv, Ukraine. Київ: НВП «Інтерсервіс»; 2015. с. 215.
7. Matzui L, **Yakovenko O**, Oliynyk V, Zagorodniy V, Vovchenko L. Dielectric properties of MWCNT/epoxy composites with oriented distribution of the filler. In: Book of abstracts of the FANEM-2015; 2015 May 25-27; Minsk, Belarus. p. 22-23.
8. **Yakovenko O**, Matzui L, Oliynyk V. Influence of nanosized barium ferrite particles addition on microwave properties of nanocarbon/polymer composites. In: Book of abstracts of the FANEM-2015; 2015 May 25-27; Minsk, Belarus. p. 101-102.

9. **Yakovenko OS**, Perets YuS, Matzui LYu, Ovsienko IV, Lazarenko OA, Vovchenko LL. Effect of ultraviolet/ozonolysis-treatment of nanocarbon on the temperature and concentration dependence of the resistivity of epoxy composites. In: Fesenko O, editor. Book of Abstracts of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015); 2015 Aug 26-29; Lviv, Ukraine. Lviv: Eurosvit; 2015. p. 236.
10. Perets YuS, **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Ovsienko IV, Lazarenko OA, Zhuravkov AV. Functionalized by UV/Ozone treatment graphite nanoplatelets as an improved filler for electrical conductive epoxy-matrix composites. In: Fesenko O, editor. Book of Abstracts of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015); 2015 Aug 26-29; Lviv, Ukraine. Lviv: Eurosvit; 2015. p. 172.
11. **Yakovenko O**, Matzui L, Peres Yu, Zhuravkov A, Trukhanov A. Induced by electric field dynamic percolation in nanocarbon/epoxy composites. In: Book of Abstracts of Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology; 2015 Sep 21-25; Kyiv, Ukraine. p. 180.
12. Перец ЮС, Лазаренко ОА, **Яковенко ОС**, Вовченко ЛЛ, Мацуй ЛЮ, Лаунець ВЛ, Олійник ВВ, Овсієнко ІВ. Вплив Ультрафіолетового Опромінення Нановуглецевого Наповнювача на Електродинамічні Властивості Нанокompозиту Графітові Нанопластинки/ Епоксидна Смола. В: Криловський ВС, Пойда ВП, редактори. Матеріали XII Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах»; 2015 Груд 1-4; Харків, Україна. Харків: ФОП «Бузько ВП»; с. 38.
13. **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Danylova GO, Vovchenko LL. Electrical properties of composite materials with electric field assisted alignment of the filler. In: Fesenko O, editor. Book of Abstracts of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016); 2016 Aug 24-27; Lviv, Ukraine. Lviv: Eurosvit; 2016. p. 272.

14. Lazarenko OA, Peres YuS, Vovchenko LL, Matzui LYu, **Yakovenko OS**, Ovsienko IV, Oliynyk VV, Launetz VL. Dielectric and Electrodynamic Properties of Polymer Composites with Functionalized Nanocarbon. In: Book of Abstracts of International research and practice conference: Electronic processes in organic and inorganic materials: International Conference ICEPOM; 2016 p. 114.
15. **Yakovenko OS**, Matzui LYu, Vovchenko LL, Trukhanov AV. Magnetic and Dielectric Anisotropy o BAM/nanocarbon/polymer Composites with Aligned Filler. In: Book of Abstracts of International research and practice conference: Electronic processes in organic and inorganic materials: International Conference ICEPOM; 2016 p. 200.