МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ЯКОВЕНКО ОЛЕНА СЕРГІЇВНА

УДК 537.312, 537.87, 538.95

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ФОРМУВАННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕР-ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико–математичних наук

Київ–2018

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

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
МАЦУЙ Людмила Юріївна,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, завідувач НДЛ «Фізичне матеріалознавство твердого тіла».

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
РУДЬ Олександр Дмитрович,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
завідувач відділу
будови та властивостей твердих розчинів;

доктор фізико-математичних наук, професор
Клепко Валерій Володимирович,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України;
завідувач відділу фізики полімерів,
заступник директора з наукової роботи.

Захист відбудеться "26" березня 2018 р. о 14^{15} год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.23 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, пр. Академіка Глушкова 4, корп. 1, фізичний факультет.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул. Володимирська, 58 або на сайті Науково-консультаційного центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка за посиланням http://scc.univ.kiev.ua/abstracts.

Автореферат розісланий "_21_" лютого 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д.26.001.23,

доктор фізико-математичних наук, професор Семенько М.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 нанокомпозити характеризуються покращеними фізико-механічними властивостями, являючи собою матеріали, необхідні для застосування в різноманітних областях техніки, приладобудування, екології.

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 нанокомпозитів 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 нанокомпозити 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 Р2-65; 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 гексаферіту барію $BaFe_{12}O_{19}$.) 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, аспектне 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/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС та ГНП/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС, отриманих під дією магнітного поля і виявлено, що упорядкування магнітної компоненти викликає перегрупування вуглецевої провідної сітки внаслідок переміщення частинок $BaFe_{12}O_{19}$ 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 нанокомпозитів дозволить розробити наукове підґрунтя для впровадження технологічних процесів одержання композитних матеріалів з наперед заданими електрофізичними характеристиками. Практичне значення одержаних результатів визначається комплексним характером проведених досліджень нанокомпозитних 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 Мацуй 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 методом 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 намагніченості 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 Nanostrctures 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У першому розділі наведено огляд літературних джерел, які присвячено дослідженню закономірностей формування електричних та електродинамічних властивостей полімерних композитів з нановуглецевими наповнювачами. Розглянуто моделі електропровідності КМ та фактори, що визначають формування перколяційного кластера. Значна увага приділена методам виготовлення 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.

На основі аналізу експериментальних і теоретичних робіт зроблено висновок про необхідність проведення комплексних досліджень структури і властивостей композитів зі зміненим рівнем міжфазної взаємодії та розподілу компонент наповнювача, що дозволить виявити закономірності формування їх електричних та електродинамічних властивостей.

У другому розділі описано матеріали, використані при виготовленні композитів. Розроблено методику виготовлення КМ із застосуванням опро-

мінення графітових нанопластинок (ГНП) ультрафіолетом (УФ) та методики виготовлення КМ із орієнтованим розподілом наповнювачів (графітові нанопластинки, багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), гексаферит барію $BaFe_{12}O_{19}$), що включають ультразвукове (УЗ) диспергування та використання електричного та магнітного полів при виготовленні КМ. Зазначено експериментальні методики дослідження фізичних властивостей КМ, використані в роботі.

У третьому розділі представлено результати експериментального дослідження по вибору оптимальних параметрів зовнішнього електричного поля (ЕП) для отримання КМ із заданим розподілом вуглецевого наповнювача в епоксидній матриці, проаналізовано вплив морфології вуглецевих частинок (параметри яких наведено в табл.1) на процес формування заданого розподілу наповнювача в КМ під дією змінного ЕП та досліджено концентраційну залежність електропровідності, діелектричні властивості виготовлених КМ в залежності від концентрації вуглецевого наповнювача.

Таблиця 1. Параметри вуглецевих частинок

Позначення	Форма	Довжина, м	Зовнішній радіус, м	Внутрішній радіус, м	Товщина, м	Аспектне співвідношення	Маса, кг
$ГНП_{мін}$	сфероїд, еліпсоїд, диск	-	0.2×10^{-6}	-	5×10^{-9}	~80	1.4×10^{-18}
$ГНП_{макс}$			30×10^{-6}		65×10^{-9}	~900	4.1×10^{-16}
$ГНП_{сер}$			5×10^{-6}		30×10^{-9}	~350	5.3×10^{-18}
$ВНТ_{макс}$	еліпсоїд, циліндр	10×10^{-6}	5×10^{-9}	2×10^{-9}	-	~1000	1.19×10^{-18}
$ВНТ_{мін}$			15×10^{-9}	6×10^{-9}		~350	10.68×10^{-18}

В процесі візуалізації впливу ЕП на КМ (табл.2) було встановлено, що під впливом ЕП як ГНП, так і БВНТ формують впорядковані структури в полімерній матриці, форма яких залежить від типу ЕП. Так, на початковому етапі дії ЕП в композиті спостерігається утворення впорядкованих вздовж напрямку дії поля фрагментів з вуглецевих наночастинок, що, при продовженні дії постійного ЕП формують агломерати, розмір яких збільшується при підвищенні величини напруженості ЕП. При дії змінного ЕП в КМ утворюються ланцюги з вуглецевих наночастинок, орієнтовані по напрямку дії ЕП. Причому, при підвищенні амплітуди змінного ЕП розподіл цих ланцюгів більш рівномірний. Формування впорядкованого розподілу ГНП під дією ЕП помітно уже після декількох хвилин дії поля амплітудою 450 вольт, тоді як для БВНТ цього було недостатньо.

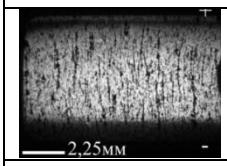
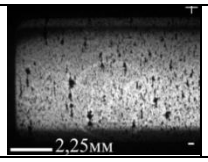
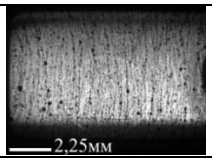
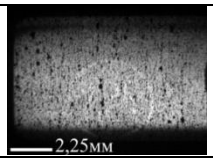
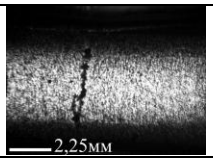
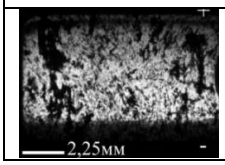
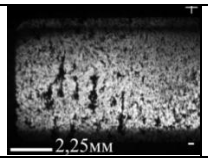
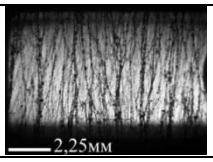
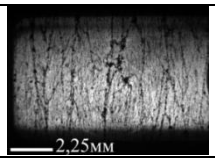
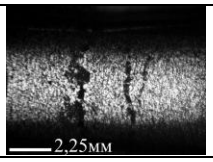
Відомо [1*], що при дії ЕП на рідкий композит відбуваються такі основні процеси: 1) Поворот вуглецевих наночастинок та їх впорядкування по напрямку дії ЕП. При вмиканні ЕП вуглецева наночастинка поляризується, при цьому обертальний рух частинки описується рівнянням (1):

$$I\frac{d^2\Theta}{dt^2}+T_\eta+T_{align}=0 \qquad (1)$$

де Θ– це кут між віссю частинки та напрямком електричного поля; 2) Кулонівські взаємодії вуглецевих наночастинок; 3) Міграції вуглецевих наночастинок до

електродів. При цьому впорядковані структури, що утворюються в КМ під дією ЕП, залежать від послідовності, в якій реалізуються зазначені механізми.

Таблиця 2. Оптичні зображення КМ БВНТ/ЕС та ГНП/ЕС, підданих впливу постійного та змінного (частота 15кГц) електричного поля залежно від часу початку прикладання поля. Розмір зображень 10,8×8,0 мм^2.

БВНТ/ЕС				ГНП/ЕС
Вплив постійного ЕП 1000 В	Вплив постійного ЕП 600 В	Вплив змінного ЕП 1000 В 15 кГц	Вплив змінного ЕП 600 В 15 кГц	Вплив змінного ЕП 450 В 15 кГц
12 хв після ввімкнення поля				100 с після ввімкнення поля
				
60 хв після ввімкнення поля				160 с після ввімкнення поля
				

Для встановлення впливу *морфології* вуглецевих наночастинок на закономірності формування заданого розподілу наповнювачів в КМ, отриманих під дією ЕП, було здійснено теоретичну оцінку характерного часу повороту вуглецевої частинки різної *морфології* в епоксидній матриці при низькому вмісті вуглецевого наповнювача. При цьому ВНТ була змодельована як еліптична частинка, фактор деполяризації якої визначається формулою:

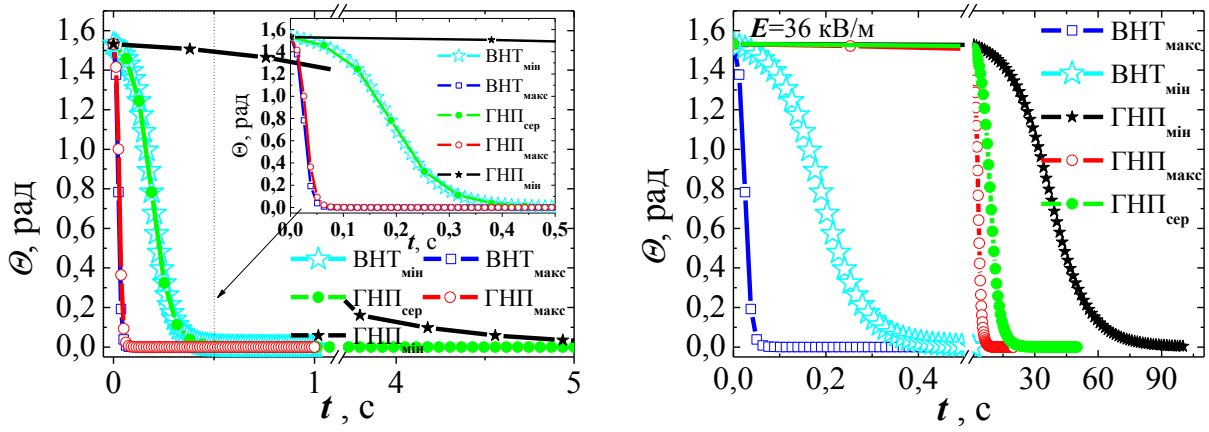
$$L_x = \frac{4r_0^2}{l^2}[\ln(\frac{l}{r_0}) - 1] \tag{2}$$

Щодо ГНП, які, по своїй суті, являються дисками, з досить великими латеральними розмірами, що випадковим чином розташовані відносно напрямку поля, обчислення фактора деполяризації для такого типу наповнювача було здійснено за допомогою формули для сплюснутого сфероїда:

$$L_x \approx 1 - \frac{h(8\pi R^2 - 16hR + 3\pi h^2)}{32R^3}$$
$$L_R \approx \frac{h(8\pi R^2 - 16hR + 3\pi h^2)}{64R^3} \tag{3}$$

Розрахунки часу, необхідного для повороту вуглецевих частинок по напрямку дії електричного поля, показали, що фактор деполяризації частинки, що, в свою чергу, є функцією її аспектного співвідношення, є основним параметром процесу, тоді як діелектричні параметри не так сильно впливають на швидкість процесу. З рис. 1(а) видно чітку кореляцію між аспектним співвідношенням частинок та часом їх упорядкування електричним полем. Розрахунки ж в рамках частинок

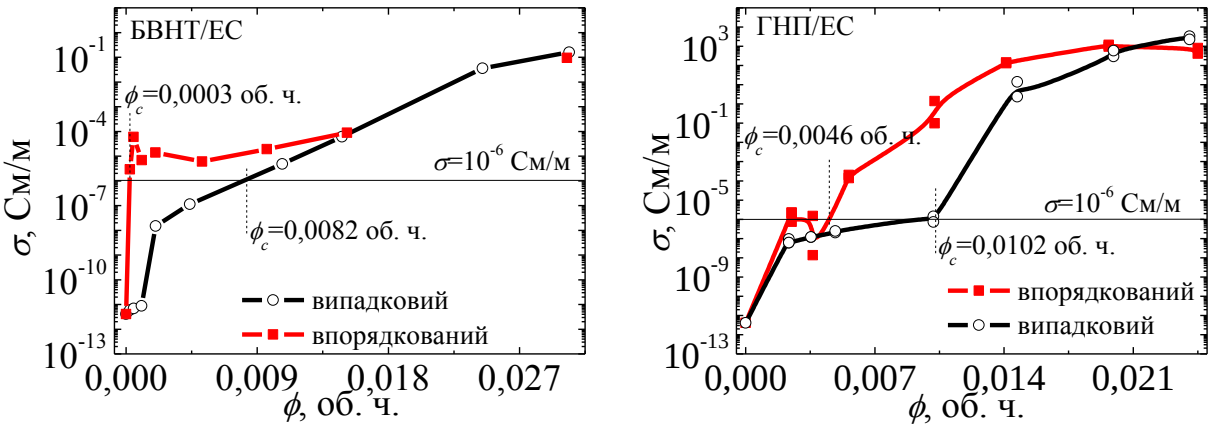
різної морфології, що приведені на рис. 1(б), показали, що еліптичні частинки повертаються значно швидше, ніж сферичні.



а б

Рис. 1. Еволюція кута нахилу частинки наповнювача у наближенні еліпсоїдів (а) та сфероїдів (б) для напруженості змінного ЕП 36 кВ/м.

Як видно з рис. 2, на якому наведено концентраційні залежності електропровідності КМ з БВНТ та ГНП з орієнтованим та з випадковим розташуванням нановуглецевого наповнювача в епоксидній матриці, у випадку орієнтованого розташування наповнювача перколяція наступає при нижчому вмісті вуглецевих наночастинок в КМ.



а б

Рис. 2. Концентраційна залежність електропровідності нанокомпозитів БВНТ/ЕС (а) та ГНП/ЕС (б) з випадковим та з орієнтованим розподілом наповнювача.

Аналіз експериментальних даних у координатах $log(\sigma)=f(log(\varphi-\varphi_c))$, показав, що для КМ з випадковим розподілом наповнювача в полімерній матриці отримані експериментальні дані добре описуються скейлінговою залежністю $\sigma\sim(\varphi-\varphi_c)^t$ з параметром t 5,52 та 4,97 для КМ ГНП/ЕС та КМ БВНТ/ЕС, відповідно. Відхилення залежності $log(\sigma)=f(log(\varphi-\varphi_c))$ від прямої для КМ із заданим розподілом наповнювачів вказує на те, що електропровідність таких КМ не може бути описана в рамках статистичної моделі перколяції. Це пов'язано з тим, що перколяційний перехід, який відбувається в композиті під дією електричного поля, не є статистичним. Статистична модель перколяції оперує ймовірностями

провідних частинок в композиті створити провідний ланцюг при певному їх вмісті. При дії електричного поля на КМ в процесі його виготовлення при більш низьких концентраціях спостерігається динамічний перколяційний перехід, при якому провідний ланцюг в КМ утворюється примусово, за рахунок зовнішнього впливу, при такій кількості провідних частинок у полімерній матриці, якої було б недостатньо для статистичної перколяції.

Відмінності форми кривих концентраційної залежності електропровідності для КМ БВНТ/ЕС та ГНП/ЕС можна пояснити різною структурою провідного ланцюга в цих КМ. 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.

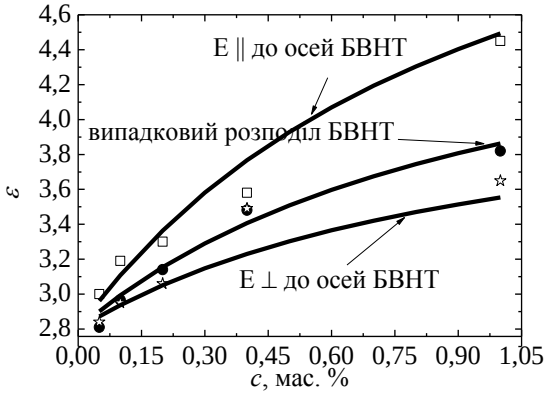


Рис. 3. Концентраційна залежність діелектричної проникності (ε) КМ БВНТ/ЕС (при 53 ГГц) з випадковим та з впорядкованим розподілом БВНТ.

Для пояснення змін діелектричної проникності у композитах БВНТ/ЕС з впорядкованим розподілом наповнювача в порівнянні з КМ з випадковим розподілом наповнювача (рис. 3) була застосована модифікована модель Максвелла-Гарнета [2*], що містить як параметр розподіл БВНТ за ступенем вирівняності - χ.

Розрахована концентраційна залежність діелектричної проникності найкраще описує експериментальні результати, якщо за поляризовність ВНТ прийняти число $\alpha_c = 3.24\times10^{-31}$ Ф×м^2 та вважати фактор анізот-ропії χ=2, що відповідає досить високому ступеню впорядкування БВНТ під впливом ЕП.

В четвертому розділі досліджено електричні, електродинамічні та магнітні властивості КМ типу нановуглець/гексаферит барію/епоксидна смола з випадковим та з орієнтованим за допомогою дії магнітного поля розподілом компонент залежно від типу нановуглецевого наповнювача та його концентрації.

На рис. 4 наведено оптичні фотографії досліджених КМ. Як видно з рис. 4, одночасне введення в полімерну матрицю вуглецевих наповнювачів БВНТ або ГНП та нанодисперсного $BaFe_{12}O_{19}$ приводить до порушення статистичного розподілу фази $BaFe_{12}O_{19}$ для КМ, виготовлених без прикладання зовнішнього магнітного поля, причому у випадку використання в якості вуглецевого наповнювача БВНТ цей процес є більш очевидним. У випадку КМ БВНТ/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС, де наповнювачі являють собою комбінацію ланцюгової та взаємопроникаючої провідних сіток, спостережено формування великих кластерів $BaFe_{12}O_{19}$. При комбінуванні наповнювачів з ланцюговою структурою перколяційних сіток, а саме, ГНП та $BaFe_{12}O_{19}$, кластери $BaFe_{12}O_{19}$ більш мілкі, що, певно, зумовлено більш ефективним диспергуванням наповнювачів в даному випадку.

В КМ, отриманих під дією магнітного поля, частинки $BaFe_{12}O_{19}$ (рис. 4, червона фаза) формують впорядковані по напрямку магнітного поля ланцюги, ступінь впорядкування яких спадає при підвищенні вмісту вуглецевих наповню-

вачів в КМ. Крім того, при дії магнітного поля також відбувається структурування вуглецевої компоненти наповнювача під дією руху магнітної компоненти.

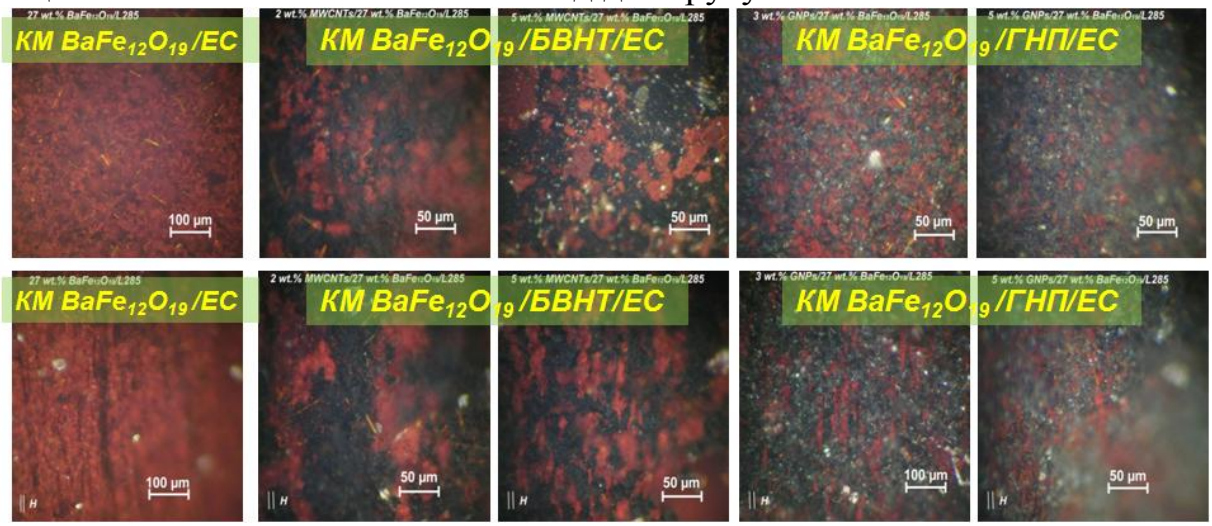


Рис. 4. Оптичні зображення (у режимі відбиття) поверхні КМ 0-5 мас. % БВНТ/- та ГНП/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС.

На рис. 5 наведено результати дослідження електропровідності на постійному струмі (σ_{dc}) при кімнатній температурі КМ 2-5 мас. % БВНТ(ГНП)/ЕС та 2-5 мас. % БВНТ(ГНП)/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС з випадковим та з орієнтованим магнітним полем (у напрямку, що співпадає з напрямком вектора магнітної індукції при виготовленні КМ) розподілом наповнювачів.

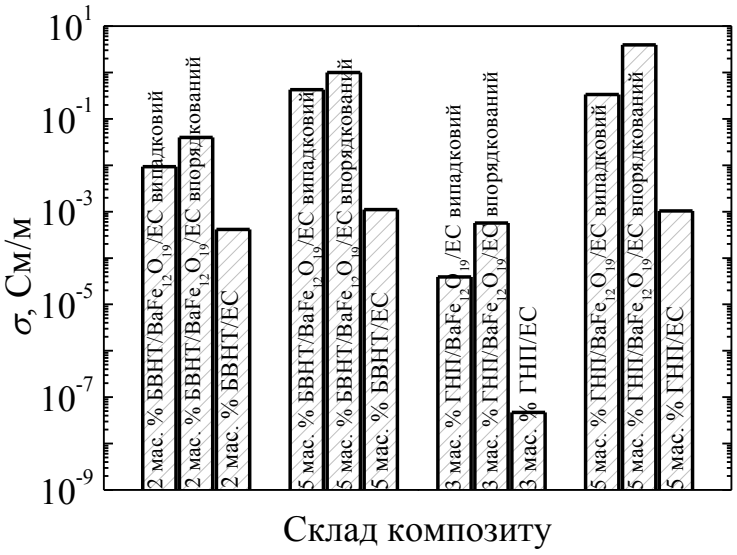


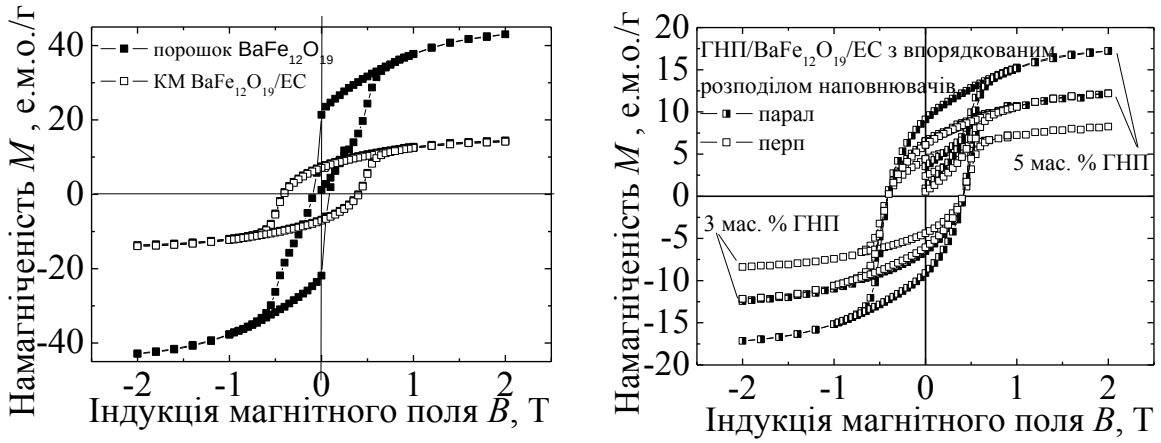
Рис. 5. Електропровідність КМ 2-5 мас. % БВНТ-(ГНП)/ЕС та 2-5 мас. %БВНТ(ГНП)/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС з випадковим та орієнтованим магнітним полем розподілом наповнювачів.

Відомо, що вуглецеві наночастинки є електропровідними, в той час як $BaFe_{12}O_{19}$ – діелектрик. Але, як видно з рис. 5, додавання порошку $BaFe_{12}O_{19}$ в КМ спричиняє різке збільшення його електропровідності в порівнянні двокомпонентним КМ з таким же вмістом нановуглецю, на 2-3 порядки залежно від типу та вмісту вуглецевого наповнювача.

Застосування магнітного поля в процесі виготовлення композитів призводить до подальшого зростання їх електропровідності в 4-12 раз, що вказує на опосередкований вплив магнітного поля на немагнітну компоненту наповнювача композиту (див. рис. 4), тобто, вплив магнітного поля в процесі виготовлення КМ спричиняє зміни у формуванні взаємопроникаючих сіток наповнювачів. Дослідження впливу морфології наповнювачів на характер змін електропровідності КМ при

формуванні їх в магнітному полі показали, що σ_{dc} більш ефективно зростає для КМ з графітовими нанопластинками, ніж з вуглецевими нанотрубками, що пов'язано з кращим диспергуванням наповнювачів у випадку однакової їх морфології.

Залежність намагнічення від величини зовнішнього магнітного поля для всіх досліджених КМ виявляє гістерезисну поведінку, що є наслідком магнітного відгуку частинок $BaFe_{12}O_{19}$. Введення $BaFe_{12}O_{19}$ в епоксидну смолу веде до значного підвищення коерцитивної сили КМ в порівнянні з чистим порошком $BaFe_{12}O_{19}$, від 0,09 Тл до 0,4 Тл, що пов'язано з обволокуванням магнітних частинок полімером та зниженням взаємодії між ними. Величина коерцитивної сили не міняється для КМ з різними варіантами наповнювачів(рис. 6 а). Для КМ з впорядкованим розподілом магнітного наповнювача виявлена анізотропія намагніченості зразків (рис. 6 б), яка більш виражена в КМ БВНТ/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС, ніж в КМ ГНП/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС, 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. При цьому співвідношення $M(0)/M_{max}$ залишається залишається близьким до 0.5 для всіх досліджених зразків, що відображає той факт, що зафіксована експериментально анізотропія магнітних властивостей цих КМ є наслідком впорядкування глобул $BaFe_{12}O_{19}$ в процесі виготовлення, а не самих гексагонів в глобулах.



а б

Рис. 6. Залежність намагнічення від величини зовнішнього магнітного поля для порошку $BaFe_{12}O_{19}$ та для КМ $BaFe_{12}O_{19}$/ЕС з випадковим розподілом наповнювача (а), для КМ 3 мас. % та 5 мас. % ГНП/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС з впорядкованим розподілом наповнювачів (б).

Додавання дисперсного порошку $BaFe_{12}O_{19}$ призводить до значного зростання діелектричної проникності КМ. Механізм взаємодії композиту та електромагнітного випромінювання полягає в тому, що частинки наповнювача розглядають як штучні диполі, що зазнають поляризації в електричному полі. При цьому, у КМ, де збільшена площа міжфазних границь, а саме, у випадку наповнювача пласких графітових нанопластинок з 2Д-структурою, діелектрична проникність вища, що пов'язано з сильною міжфазною поляризацією у таких КМ.

Впорядкування наповнювачів магнітним полем в процесі виготовлення знижує ε цих КМ і призводить до виникнення анізотропії залежності $\varepsilon(f)$

композиту. Виявлено, що для КМ ГНП/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС ефект анізотропії ε, який виникає у КМ, виготовлених під дією магнітного поля, більш значимий, ніж для КМ БВНТ/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС та зберігається і при високому вмісті графітових нанопластинок в композиті, що є додатковим свідченням опосередкованого впливу магнітного поля на впорядкування вуглецевих немагнітних частинок.

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: $\alpha_{5\text{ мас. \% БВНТ/BaFe12O19/ЕС}}/\alpha_{2\text{ мас. \% БВНТ/BaFe12O19/ЕС}}=1,1$ в той час як для $\alpha_{5\text{ мас. \% ГНП/BaFe12O19/ЕС}}/\alpha_{3\text{ мас. \% ГНП/BaFe12O19/ЕС}}=2,4$. Додавання магнітних частинок $BaFe_{12}O_{19}$ призводить до підвищення затухання ЕМВ в КМ, що проявляється у збільшенні коефіцієнту поглинання ЕМВ в КМ за рахунок взаємодії ЕМВ з магнітними частинками $BaFe_{12}O_{19}$: $\alpha_{5\text{ мас. \% БВНТ/BaFe12O19/ЕС}}/\alpha_{5\text{ мас. \% БВНТ/ЕС}}=1,2$ в той час як для $\alpha_{5\text{ мас. \% ГНП/BaFe12O19/ЕС}}/\alpha_{5\text{ мас. \% ГНП/ЕС}}=1,6$.

У п'ятому розділі наведено результати по дослідженню впливу рівня міжфазної взаємодії на теплові, електричні та електродинамічні властивості КМ ГНП/ЕС з різною морфологією та поверхневою модифікацією ГНП. З метою досягнення різного функціонального складу поверхні наночастинок наповнювача при виготовленні КМ використано ГНП, отримані шляхом УЗ диспергування терморозширеного графіту (ТРГ) в різних рідинних середовищах: воді, ізопропіловому спирті, ацетоні та оброблених УФ різної тривалості експозиції.

Було виявлено, що процес УЗД ТРГ в ацетоні, ізопропіловому спирті та воді дозволяє не тільки отримувати частинки з різним аспектним співвідношенням, товщиною і латеральними розмірами, але і супроводжується формуванням різних функціональних груп (ФГ) на поверхні ГНП. Даний процес можна розглядати як нековалентну функціоналізацію, під час якої формуються гідрофобні взаємодії або водневі зв'язки між атомами вуглецю та ФГ. Опромінення УФ призводить до збільшення вмісту на поверхні ГНП кисневмісних ФГ, серед яких етери, гідроксильні, карбоксильні та карбонільні групи. Крім того, для ГНП, отриманих УЗД в воді, спостережено інверсію C=C зв'язку. Такі зміни можна пояснити очищенням поверхні ГНП від органічних та слабко зв'язаних речовин, що стимулюється озонолізом.

Дослідження залежності електропровідності КМ 5 мас. % ГНП/ЕС з ГНП, отриманими шляхом УЗ диспергування в різних середовищах (рис. 7), показали, що найвищі значення σ характерні для 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 КМ 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 електропровідного 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 (рис. 7), видно, що, σ досліджених композитів зростає зі збільшенням часу обробки УФ, досягаючи максимуму на рівні 20 хв опромінення. Органічні забруднення та слабо зв'язані речовини на поверхні ГНП, що були видалені шляхом опромінення їх УФ, не лише знижують адгезію між ГНП та ЕС, але й збільшують контактний електроопір між вуглецевими частинками, поєднаними в електропровідний ланцюг.

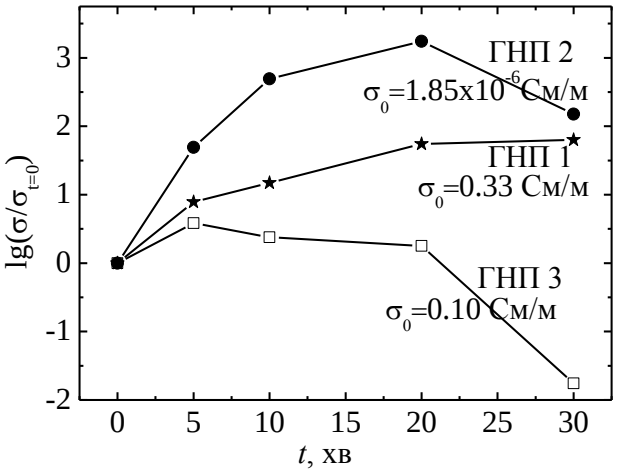


Рис. 7. Нормована електропровідність КМ 5 мас. % ГНП/ЕС (ГНП, отримані УЗД в різних середовищах) як функція часу опромінення наповнювача.

Дослідження показали, що зміни функціонального складу на поверхні частинок впливають на значення перколяційного порогу композитів. На рис. 8 наведена концентраційна залежність σ КМ ГНП/ЕС у випадках використання як наповнювача ГНП3, виготовлених диспергуванням ТРГ в ацетоні та опромінених УФ 0 хв та 20 хв. Залежності σ(с) обох типів КМ описуються статистичною теорією перколяції, поріг перколяції складає $\varphi_{кр}$=0.021 об. ч. для випадку неопромінених ГНП та зменшується на 0.005 об. ч. при використанні ГНП, опромінених УФ. Але, незважаючи на те, що статистична теорія перколяції якісно описує залежність $\sigma(c)$,

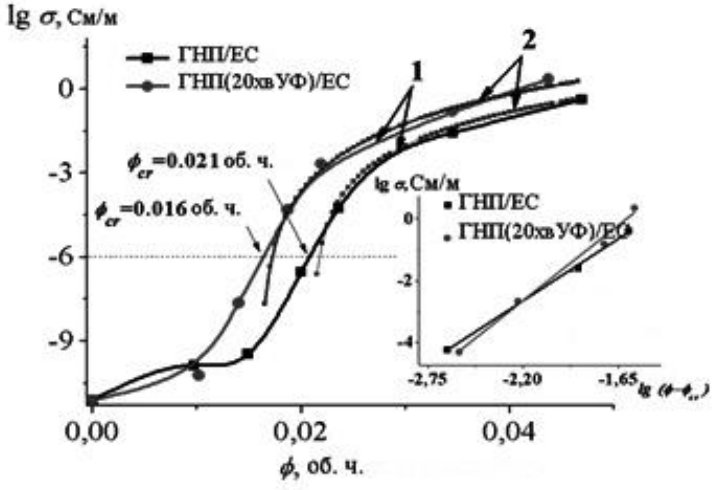


Рис. 8. Концентраційна залежність електропровідності композитів ГНП/ЕС. *На вставці* скейлінгова залежність ($lg\,\sigma$ як функція $lg\,(\varphi-\varphi_{кр})$ для визначення критичних параметрів перколяції. 1 – експериментальні криві; 2 –розраховані криві.

вона 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.

Для виявлення причин, що призводять до підвищення електропровідності композиту при зміні функціонального складу наповнювача, скористаємося моделлю ефективного електроопору [3*], яка враховує вплив контактного електроопору між частинками на поведінку ефективного електроопору композиту. Згідно моделі, електроопір композиту з дископодібними частинками наповнювача записується наступним чином:

$$R_{КМ_ГНП} = \frac{N_{ГНП_в_ланц}}{N^{*}_{ланц_в_КМ}} \cdot (r_{ГНП} + R_к) = \frac{\gamma^2 \pi \cdot z}{4F} \left(\frac{F - \varphi_{кр}}{\varphi - \varphi_{кр}} \right)^t \cdot (r_{ГНП} + R_к) \quad (4)$$

де F – фактор пакування (для ГНП F=0.05), $r_{ГНП}$ – електроопір ГНП ($r \approx \rho/h$), h та d – товщина та діаметр ГНП, відповідно. $R_к$ – контактний електроопір між частинками наповнювача. $N^{*}_{ланц_в_КМ}$ – 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 зразка (1 см).

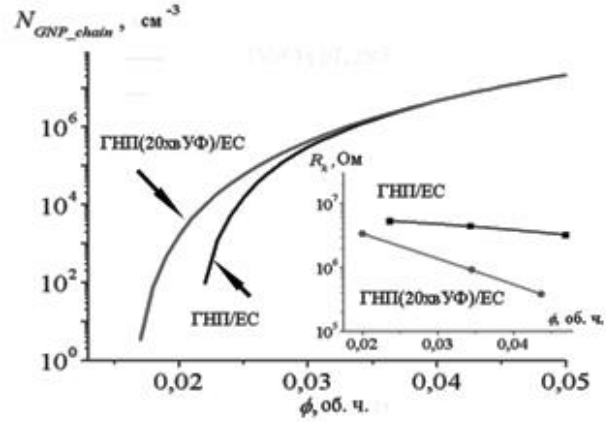


Рис. 9. Розраховані за рівнянням (4) кількість провідних вуглецевих ланцюгів $N^{*}_{ланц_в_КМ}$ в КМ ГНП/ЕС та контактний електроопір $R_к$ (на вставці).

На рис. 9 наведено залежність кількості провідних вуглецевих ланцюгів $N^{*}_{ланц_в_КМ}$ та контактного електроопору $R_к$ від вмісту ГНП в КМ для двох випадків: опроміненого УФ 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 3.11×10^3 см$^{-3}$ (для 0.0236 об. ч. ГНП) до 1.40×10^7 см$^{-3}$ (для 0.0469 об. ч. ГНП). В той же час, величина контактного електроопору $R_к$ зменшується з підвищенням вмісту ГНП в матриці, що пов’язано зі 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 КМ з неопроміненими частинками. $R_к$ для ГНП/ЕС з опроміненими ГНП також спадає з ростом концентрації наповнювача в КМ, причому більш різко. Зменшення $R_к$ для ГНП(20 хв УФ)/ЕС в порівняні з $R_к$ для ГНП/ЕС пов’язане, в першу чергу, зі зменшенням товщини полімерного прошарку, на що вказує збільшення значення критичної експоненти t в них.

Дослідження діелектричної проникності КМ, в яких використовувались ГНП після УФ обробки (з однаковим аспектним співвідношенням) показало, що ε КМ не однозначно залежить від аспектного співвідношення наповнювача. Міжфазна взаємодія на границі полімер-наповнювач суттєво визначає ε КМ (рис. 10).

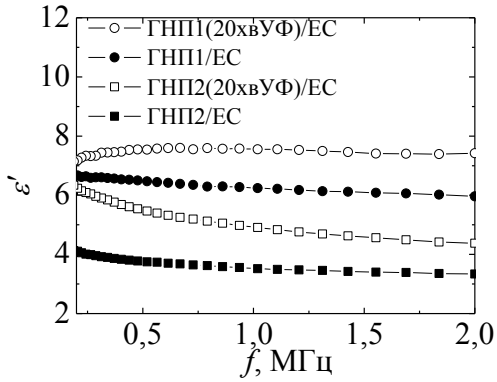


Рис. 10. Частотні залежності діелектричної проникності для КМ 5 мас. % ГНП/ЕС та 5 мас. % ГНП(20 хв УФ)/ЕС (ГНП, отримані УЗД у воді та ізопропиловому спирті).

Згідно сучасним моделям, зокрема, моделі, що враховує об'ємну частку міжфазної області [4*], КМ, що має матрицю і наповнювач, розглядають як трьохфазний, діелектричні характеристики якого описуються формулами:

$$\varepsilon_c^{\beta} = \varphi_f \varepsilon_f^{\beta} + \varphi_i \varepsilon_i^{\beta} + \varphi_m \varepsilon_m^{\beta} \quad (5)$$

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 композиту, наповнювача, міжфазної області та матриці, відповідно.

Об'ємна частка матричної фази визначається виразом:

$$\varphi_m = (1 - \varphi_f - \varphi_i) \quad (6)$$

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

$$\varphi_i = (1 - F)(S_f \Delta r)\rho_f \varphi_f \quad (7)$$

де S_f – це питома площа поверхні наповнювача, а ρ_f –густина наповнювача. Ймовірність перекриття міжфазних областей F – це функція значень об'ємної частки наповнювача, товщини міжфазного шару, форми та розміру частинок наповнювача. Таким чином, попереднє опромінення наповнювача УФ веде до збільшення ε КМ.

Таблиця 3. Розрахунок об'ємної частки та діелектричної проникності міжфазної області в КМ ГНП/ЕС.

Склад КМ	ε'	ϕ_i	ε_i'
ГНП3/ЕС	4,11	$1{,}5\times10^{-2}$	18,67
ГНП2/ЕС	3,32	$\sim1{,}35\times10^{-2}$	13,6
ГНП2+УФ/ЕС	4,37	$\sim1{,}35\times10^{-2}$	26,7
ГНП1/ЕС	6,02	$\sim0{,}89\text{x}10^{-2}$	53,4
ГНП1+УФ/ЕС	7,42	$\sim0{,}89\text{x}10^{-2}$	68,73

Розрахунок в рамках моделі, що враховує об'ємну частку міжфазної області (табл. 3) показав, що ε КМ, де в ролі наповнювача було використано опромінені УФ ГНП, зростає саме внаслідок змін ε у міжфазній області КМ.

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/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС і ГНП/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС орієнтування непровідної компоненти наповнювача гексаферит барію $BaFe_{12}O_{19}$ 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/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС та ГНП/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС, що були виготовлені під дією магнітного поля: встановлено, що анізотропну поведінку магнітних характеристик зумовлює орієнтування не окремих частинок $BaFe_{12}O_{19}$ вздовж напрямку магнітного поля, а утворення ними впорядкованих ланцюгів, де частинки поєднані в глобулах хаотично.

6. Вперше експериментально встановлено для композитів ГНП(БВНТ)/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС, що впорядкування наповнювачів магнітним полем в процесі виготовлення призводить до виникнення анізотропії діелектричної проникності композиту. Виявлено, що для композитів ГНП/$BaFe_{12}O_{19}$/ЕС ефект анізотропії ε більш значимий, ніж для композитів БВНТ/$BaFe_{12}O_{19}$/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 взаємодіїї за рахунок перерозподілу вмісту функціональних груп на поверхні ГНП в бік підвищення частки карбоксильних груп.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1*. 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.

2*. Lakhtakia A, Slepyan 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.

3*. Matzui LYu, Vovchenko LL, Perets YuS, Lazarenko OA. Electrical conductivity of epoxy resin filled with graphite nanoplatelets and boron nitride. Materialwiss. Werkstofftech. 2013 March 13;44(2-3):254-8.

4*. 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях:

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. Диэлектрические свойства композитних 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. Electrodynamic 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.

Тези доповідей конференцій:

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 Mikolaja 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 Mikolaja 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, Ovsiienko 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, Ovsiienko 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 Nanostrctures and on Nanobiotechnology; 2015 Sep 21-25; Kyiv, Ukraine. p. 180.
12. Перец ЮС, Лазаренко ОА, Яковенко ОС, Вовченко ЛЛ, Мацуй ЛЮ, Лаунец ВЛ, Олійник ВВ, Овсієнко ІВ. Вплив Ультрафіолетового Опромінення Нановуглецевого Наповнювача на Електродинамічні Властивості Нанокомпозиту 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.

АНОТАЦІЯ

Яковенко О.С. Вплив зовнішніх чинників на формування фізичних властивостей полімер-вуглецевих нанокомпозитів. – Рукопис.

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, Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню фізичних властивостей композитних матеріалів (КМ) на основі полімерів. В роботі розроблено експериментальні стенди для виготовлення КМ з орієнтованим розподілом наповнювача та зміненим рівнем міжфазної взаємодії. Встановлено вплив характеру розподілу наповнювачів та рівня міжфазної взаємодії на електрофізичні властивості КМ в широкому інтервалі концентрацій наповнювача та частот електромагнітного випромінювання (до 55 ГГц).

Встановлено, що $\sigma(c)$ КМ з орієнтованим розподілом наповнювача характеризується наявністю двох порогів перколяції: статичного та динамічного. Зміни електрофізичних властивостей КМ з попередньо опроміненим ультрафіолетом наповнювачем пояснено в рамках моделі ефективного електроопору та збільшенням ε міжфазного шару.

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

АННОТАЦИЯ

Яковенко Е.С. Влияние внешних факторов на формирование физических свойств полимер-углеродных нанокомпозитов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертационная работа посвящена исследованию физических свойств композитных материалов (КМ) на основе полимеров. В работе разработаны экспериментальные стенды для изготовления КМ с ориентированным распределением наполнителя и измененным уровнем межфазного взаимо-действия. Установлено влияние характера распределения наполнителей и уровня межфазного взаимодействия на электрофизические свойства КМ в широком интервале концентраций наполнителя и частот электромагнитного излучения (до 55 ГГц).

Установлено, что $\sigma(c)$ КМ с ориентированным распределением наполнителя характеризуется наличием двух порогов перколяции: статического и динамического. Изменения электрофизических свойств КМ с облученным

ультрафиолетом наполнителем объясняется в рамках модели эффективного электросопротивления и увеличением ε межфазного слоя.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, графитовые нанопластинки, электропроводность, композит, диэлектрическая проницаемость, межфазное взаимодействие, анизотропия, электромагнитное излучение, перколяция

SUMMARY

Yakovenko O.S. Influence of external factors on the formation of physical properties of polymer-carbon nanocomposites. – Manuscript.

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, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to the investigation of physical properties of the based on polymers composite materials (CM) with carbon fillers. The influence of interfacial interaction at the filler/matrix interface and features of the distribution of filler components in CM on their electrical, electrodynamic, thermal, magnetic properties have been determined. CM with aligned distribution of fillers which they acquired in the process of manufacturing under the action of electric or magnetic fields and CM with altered level of interfacial interactions due to the prior exposure of filler with ultraviolet light were investigated.

In the process of research experimental set-ups for the implementation of techniques for manufacturing CM with modified physical properties have been developed. The influence of the fillers alignment and the level of interphase interaction of the CM components on the electrophysical and electrodynamic properties of the fabricated CM was experimentally determined in a wide range of filler concentrations (carbon component content - up to 10 wt.%) and electromagnetic radiation frequencies (up to 55 GHz). It is shown that in CM obtained under the influence of external fields there is anisotropy of structural, electrical and electrodynamic properties (electrical conductivity, dielectric permittivity, absorption and reflection efficiency of electromagnetic radiation).

For CM with aligned filler distribution it is established that their concentration dependence of electrical conductivity is characterized by the presence of two thresholds of percolation: static and dynamic. In particular, it was found the influence of the carbon nanoparticles morphology on the peculiarities of formation of a percolation cluster in the epoxy matrix under the action of an electric field.

It was found that the prior exposure of filler with ultraviolet light increases the heat and electrical conductivity of the CM, which is explained in the model of effective electric resistance by decrease of the contact electroresistance between the individual particles of the filler and increase of the number of conductive chains in CM.

Within the Interphase Power Law model it has been shown that increase of the dielectric permittivity in CM, in which the irradiated with ultraviolet graphite nanoparticles were used as filler, is due to the increase of the ε of interphase layer.

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