

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

СИВОЛОЖСЬКИЙ ОЛЕКСІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК537.312, 537.87, 538.95

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРНИХ
КОМПОЗИТІВ З ГІБРИДНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ**

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ *О.А. Сиволожський*

Науковий керівник

Мацуй Людмила Юріївна, доктор
фізико-математичних наук,
професор

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Сиволожський О.А. Електродинамічні характеристики полімерних композитів з гібридним наповнювачем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2023.

У дисертаційній роботі представлено дослідження сегрегованих полімерних композитів на основі ультрависокомолекулярного поліетилену з гібридним наповнювачем – наночастинками графіту, декорованими наночастинками $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4 . Досліджено вплив типу та вмісту в композиті вуглецевого наповнювача та модифікованого магнітними частинками вуглецевого наповнювача на особливості формування перколяційного кластера в матеріалі з сегрегованою структурою. Використання гібридного наповнювача в абсорбуючих композитних матеріалах типу полімер/нановуглець (графітові нанопластинки, що декоровані наночастинками $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4) дозволяє ефективно збільшити коефіцієнт поглинання мікрохвильового випромінювання за рахунок ефективного взаємодоповнення діелектричних і магнітних втрат. Варіюванням типу та морфології, вмісту наповнювачів в полімерній матриці сегрегованих композитів розроблені матеріали з заданими абсорбційними характеристиками: положення, ширина і глибина смуги поглинання електромагнітного випромінювання (ЕМВ) в інтервалі частот 26-60 ГГц.

В роботі обговорено актуальні для сучасної науки питання зі зниження порогу перколяції полімерних композитів за рахунок сегрегування, а також питання досягнення заданих електродинамічних параметрів, особливо за допомогою легкої, економічної та ефективної техніки обробки. Це важливо для виготовлення сучасних матеріалів для електроніки та може відкрити нові можливості для практичного застосування композитів з графеновими матеріалами.

У роботі було розроблено експериментальний стенд для виготовлення композитних систем на основі високомолекулярного поліетилену ($(\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H})$) з розміром частинок 100 мкм. У ролі наповнювачів досліджуваних композитів було використано такі речовини: графітові нанопластинки (ГНП), багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), гібридні наповнювачі ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$; БВНТ- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$; ГНП- Fe_3O_4 , хімічні методи отримання гібридного модифікованого наповнювача було розроблено для вирішення задач дослідження. Зразки сегрегованих композитів на основі поліетилену з наночастинками графіту з різним співвідношенням компонент готували методом гарячого ущільнення для подальшого дослідження їх фізичних властивостей. На основі аналізу СЕМ-зображень та рентгеноструктурних даних вуглецевих наповнювачів, модифікованих NiFe , показано наявність у синтезованих та досліджених нанопорошках ГНП(ВНТ)- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ елементів Ni та Fe у заданих співвідношеннях та підтверджено, що у виготовлених наповнювачах переважає фаза графіту, а компонент $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ переважно містить ГЦК FeNi_3 .

Аналізом рентгенограми нанопорошку ГНП- Fe_3O_4 показано, що модифікування ГНП частинками Fe_3O_4 призводить до появи кількох нових піків, які можуть бути індексовані як рефлекси (111), (220), (311), (222) (400), (422), (511) і (440) кристалічної структури кубічної шпінелі Fe_3O_4 . Окрім фази Fe_3O_4 також представлені низькоінтенсивні відбиття, що відповідають фазі Fe_2O_3 . Аналіз спектрів комбінаційного розсіяння світла нанопорошків ГНП- Fe_3O_4 свідчить про зростання кількості дефектів у шарах графіту або зменшення розміру кристалітів уздовж площин графіту при модифікуванні частинок ГНП частинками Fe_3O_4 .

В роботі досліджено електропровідність на постійному струмі композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$)/НВМПЕ та (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера як функцію об'ємного вмісту наповнювача. На основі дослідження характеру розподілу наповнювача в композиті методом оптичної мікроскопії встановлено, що сегрегована структура вже формується

при вмісті ГНП у композиті 0,5 об.%. Дослідження електропровідності на постійному струмі показали, що поєднання переваг сегрегованої структури композиту із синергетичним ефектом від використання гібридного наповнювача ГНП-Ni₈₀Fe₂₀, ГНП-Fe₃O₄ призводить до зменшення порогу перколяції з 0.97 об.% (у випадку наповнювача ГНП) до 0,45 об. % для ГНП-Ni₈₀Fe₂₀, 0.56 об.% для ГНП-Fe₃O₄, тобто, найнижчі значення порогу перколяції отримано для системи (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера. Значення t становить 2,78 для композиту ГНП/НВМПЕ, що припускає утворення тривимірних провідних мереж, тоді як це значення оцінюється як 1,08 для композиту (ГНП- Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ, що вказує на утворення двовимірної провідної мережі у системах з ГНП-Ni₈₀Fe₂₀. Найнижчі значення параметру $t=0,61$ отримано для композиту (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ.

Основні магнітні характеристики отриманих наночастинок та композитів на їх основі для ВНТ та ГНП, декорованих 20 ваг.%, 60 ваг.% Ni₈₀Fe₂₀ визначаються їх вмістом в наноструктурах ВНТ(ГНП)-метал. Результати досліджень магнітних властивостей ГНП, декорованих Fe₂₀Ni₈₀, підтвердили, що Fe₂₀Ni₈₀ є невеликими однодоменними, випадково орієнтованими збірками сферичних (або близьких до сферичних) частинок на поверхні ГНП. Отримано, що намагніченість насичення частинок ГНП-Fe₂₀Ni₈₀ становить 25 емо/г, а поле магнітної анізотропії наночастинок сплаву Fe₂₀Ni₈₀, яким декоровано поверхню ГНП, становить $H_a=660$ Ое. Показано, що магнітні характеристики композитів (ГНП-Fe₂₀Ni₈₀)/епоксидна смола порівняно з дрібнодисперсним порошком ГНП-Fe₂₀Ni₈₀ залишаються практично незмінними, що може бути пов'язано з тим, що частинки Fe₂₀Ni₈₀ фіксуються на поверхні ГНП і при їх розподілі в полімері не відбувається ні збільшення магнітних частинок внаслідок агрегації, ні зміна характеру взаємодії між ними.

Проведені експериментальні дослідження мікрохвильових властивостей виготовлених композитів показали, що використання гібридного наповнювача, а саме наночастинок ГНП, декорованих Ni₈₀Fe₂₀ або Fe₃O₄, дозволяє отримати високоефективний екрануючий матеріал з підвищеною ефективністю

екранування ЕМВ при низькому вмісту наповнювача. Отримано значне перевищення SE_A над SE_R , причому як для сегрегованих композитів ГНП/НВМПЕ, так і для (ГНП- $Ni_{80}Fe_{20}$)/НВМПЕ та (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ. Крім того, декорування наповнювача частинками $Ni_{80}Fe_{20}$ та Fe_3O_4 не тільки послаблює електромагнітні хвилі шляхом відбиття, але й поглинає мікрохвилі через зміну магнітних властивостей. Також використання ГНП, декорованих частинками $Ni_{80}Fe_{20}$ або Fe_3O_4 , дає можливість підвищити ефективний індекс поглинання ЕМВ $A/(1-R)$, що стає близьким до 1 вже при 1,5 % вмісту наповнювача.

Ключові слова: сегреговані полімерні композити, гібридний наповнювач, провідність, ефективність екранування

SUMMARY

Syvolozhskiy O.A. Electrodynamic characteristics of polymer composites with a hybrid filler. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of study 10 Natural sciences in the specialty 104 Physics and astronomy. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2023.

At the dissertation research, the study of segregated polymer composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene with a hybrid filler - graphite nanoparticles decorated with $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ and Fe_3O_4 nanoparticles is presented. The influence of the type and content of carbon filler and carbon filler modified with magnetic particles in the composite on the features of percolation cluster formation in a material with a segregated structure was studied. The use of a hybrid filler in absorbent composite materials of the polymer/nanocarbon type (graphite nanoplatelets decorated with $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ and Fe_3O_4 nanoparticles) allows to effectively increase the absorption coefficient of microwave radiation due to the effective complementarity of dielectric and magnetic losses. By varying the type and morphology, the content of fillers in the polymer matrix of segregated composites, materials with specified absorption characteristics are developed: the position, width and depth of the absorption band of electromagnetic radiation (EMB) in the frequency range of 26-60 GHz.

The work discusses the issues of reducing the percolation threshold of polymer composites due to segregation, which are relevant for modern science, as well as the issue of achieving the given electrodynamic parameters, especially with the help of easy, economical and effective processing techniques. This is important for the production of modern materials for electronics and may open new opportunities for the practical application of composites with graphene materials.

In the work, an experimental stand was developed for the manufacture of composite systems based on high molecular weight polyethylene ($\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$) with a particle size of 100 μm . The following substances were used as fillers in the studied composites: graphite nanoplates (GNP), multi-walled carbon nanotubes

(MWCNT), hybrid fillers GNP-Ni₈₀Fe₂₀; MWCNT-Ni₈₀Fe₂₀; GNP-Fe₃O₄, chemical methods of obtaining a hybrid modified filler was developed to solve research problems. Samples of segregated polyethylene-based composites with graphite nanoparticles with different ratios of components were prepared by the method of hot compaction for further investigation of their physical properties. Based on the analysis of SEM images and X-ray structural data of NiFe-modified carbon fillers, the presence of Ni and Fe elements in the given ratios in the synthesized and studied GNP(MWCNT)-Ni₈₀Fe₂₀ nanopowders was shown, and it was confirmed that the graphite phase predominates in the manufactured fillers, and the Fe₂₀Ni₈₀ component is mainly contains fcc FeNi₃.

Analysis of the X-ray pattern of GNP-Fe₃O₄ nanopowder shows that the modification of GNP with Fe₃O₄ particles leads to the appearance of several new peaks that can be indexed as reflexes (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) and (440) of the crystal structure of cubic spinel Fe₃O₄. In addition to the Fe₃O₄ phase, low-intensity reflections corresponding to the Fe₂O₃ phase are also presented. The analysis of Raman light scattering spectra of GNP-Fe₃O₄ nanopowders indicates an increase in the number of defects in the graphite layers or a decrease in the size of crystallites along the graphite planes when modifying GNP particles with Fe₃O₄ particles.

In the work, the direct current electrical conductivity of GNP/UHMWPE, (GNP-Ni₈₀Fe₂₀)/UHMWPE and (GNP-Fe₃O₄)/UHMWPE composites with a segregated structure of the conductive cluster as a function of the volume content of the filler was investigated. On the basis of the study of the nature of the distribution of the filler in the composite by the method of optical microscopy, it was established that a segregated structure is already formed when the GNP content in the composite is 0.5 vol.%. Direct current electrical conductivity studies showed that the combination of the advantages of the segregated structure of the composite with the synergistic effect of the use of the hybrid filler GNP-Ni₈₀Fe₂₀, GNP-Fe₃O₄ leads to a decrease in the percolation threshold from 0.97 vol.% (in the case of the GNP filler) to 0.45 vol. % for GNP-Ni₈₀Fe₂₀, 0.56 vol.% for GNP-Fe₃O₄, i.e., the lowest values of

the percolation threshold were obtained for the system (GNP-Ni₈₀Fe₂₀)/UHMWPE with a segregated structure of the conducting cluster. The value of t is 2.78 for the GNP/UHMWPE composite, suggesting the formation of three-dimensional conductive networks, while this value is estimated to be 1.08 for the (GNP-Ni₈₀Fe₂₀)/UHMWPE composite, indicating the formation of a two-dimensional conductive network in the GNP- Ni₈₀Fe₂₀. The lowest values of the parameter $t=0.61$ were obtained for the (GNP-Fe₃O₄)/UHMWPE composite.

The experimental studies of the microwave properties of the manufactured composites showed that the use of a hybrid filler, namely GNP nanoparticles decorated with Ni₈₀Fe₂₀ or Fe₃O₄, allows obtaining a highly effective shielding material with increased EMR shielding efficiency at low filler content. A significant excess of *SEA* over *SER* was obtained, both for the segregated GNP/UHMWPE composites and for (GNP-Ni₈₀Fe₂₀)/UHMWPE and (GNP-Fe₃O₄)/UHMWPE. Also, the use of GNPs decorated with Ni₈₀Fe₂₀ or Fe₃O₄ particles makes it possible to increase the effective EMR absorption index $A/(1-R)$, which becomes close to 1 already at 1.5% filler content.

Keywords: segregated polymer composites, hybrid filler, conductivity, shielding efficiency

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. The Structural Studies of Phase Transitions in the Graphite Intercalation Compounds with Iodine Chloride and Bromine, I.V. Ovsienko, T.A. Len, O.I. Prokopov, M.O. Borovoy, L.Yu. Matzui, **O.A. Syvolozhskiy**, Journal of Nano- and Electronic Physics, Volume 11, No 4, 04002(6pp) (2019). [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04002](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04002)
2. Infrared spectroscopy of ultraviolet irradiated carbon nanotubes, I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, **O. Syvolozhskiy**, D. Shpylka, D. Naumova, Ukrainian Journal of Physics, Volume 65, № 4, 336-341, (2020) <https://doi.org/10.15407/ujpe65.4.336>
3. Effect of magnetic fillers and their orientation on the electrodynamic properties of BaFe_{12-x}GaxO₁₉ (x=0.1-1.2)–epoxy composites with carbon nanotubes within GHz range O.S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, V.V. Oliynyk, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, M.O. Borovoy, P.O. Tesel'ko, V.L. Launets, **O.A. Syvolozhskiy**, K.A. Astapovich (2020) <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01477-w>
4. Percolation characteristics of multi-polymer composites with different ratios of nanocarbon fillers , Yu. S. Perets, O. A. Lazarenko, **O. A. Sivoloshsky**, L. L. Vovchenko & L. Yu. Matzui (2020) <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732544>
5. Graphite Nanoplatelets Modified with Bimetallic Ni–Fe Particles for Catalysis Purposes, A. G. Dyachenko, O. V. Ishchenko, L. Yu. Matzui, V. E. Diyuk, A. V. Vakalyuk, A. V. Yatsymyrskiy, **O. A. Syvolozhskiy**, O. S. Yakovenko, and O. V. Mischanchuk, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 42, No. 8: 1055—1063, (2020) <https://doi.org/10.15407/mfint.42.08.1055>
6. Electric properties of Ni-C and Co-C core–shell nanoparticles in polymer matrix O. S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, L. L. Vovchenko, V. M. Bogatyrov, M. V. Galaburda, A. V. Bodnaruk, V. M. Kalita, **O. A. Syvolozhskiy**, V.V.

- Vilchinskyi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 718:1, 132-141, (2021) <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861530>
7. Electrical and electromagnetic interference shielding properties of GNP-NiFe hybrid composite with segregate structure of conductive networks, L. Yu. Matzui, **O. A. Syvolozhskyi**, L. L. Vovchenko, O. S. Yakovenko, O. A. Lazarenko, T. A. Len, O. V. Ischenko, A. G. Dyachenko, A. V. Vakaliuk, V. V. Oliynyk, and V. V. Zagorodnii, *Journal of Applied Physics* 131, 055110 (2022) <https://doi.org/10.1063/5.0071157>
 8. Epoxy composites filled with graphite nanoplatelets modified by FeNi nanoparticles: Structure and microwave properties, O. S. Yakovenko, L. Yu. Matzui, **O. A. Syvolozhskyi**, L. L. Vovchenko, O. A. Lazarenko, O. V. Ischenko, A. G. Dyachenko, A. V. Vakaliuk, V. V. Oliynyk, V. V. Zagorodnii, A. V. Bodnaruk, V. M. Kalita, M. O. Borovoy, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 283, 115776, ISSN 0921-5107, (2022) <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115776>
 9. Electrical and shielding properties of epoxy composites with Ni-C and Co-C core-shell nanoparticles, L.L. Vovchenko, L.Yu Matzui, O.S. Yakovenko, O.V. Lozitsky, T.A. Len, V.V. Oliynyk, M.V. Galaburda, M.O. Borovoy, **O.A. Syvolozhskyi**, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 144, 115463, ISSN 1386-9477, (2022) <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115463>
 10. Structure and magnetic properties of MWCNTs decorated by NiFe, CoFe, NiCo nanoparticles / L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, **O.A. Syvolozhskyi**, O.S. Yakovenko, M.O. Borovoy, O.O. Gomon, A.G. Dyachenko, O.V. Ischenko, A.V. Vakaliuk, A.V. Bodnaruk & V.M. Kalita, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (2022) <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2091275>
 11. Magnetoresistance of Graphite Nanoplatelets Simultaneously Modified with Nickel and Iron. D. Shpylka, I. Ovsiienko, T. Len, **O. Syvolozhskyi**, L. Matzui, I. Mirzoiev, T. Tsaregradskaya, G. Saenko. *Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications and*

Properties", NAP 2022, 2022 , Krakow, 11 September 2022, through 16 September 2022, Code 184251.
<https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934152>

12. Microwave Properties of GNP-Polymer Composites with a Segregated Conductive Network **O.A. Syvolozhskiy**, O.A. Lazarenko, L.Yu. Matzui, et al., J. Nano- Electron. Phys. 14 No 5, 05002 (2022)
[https://doi.org/10.21272/jnep.14\(5\).05002](https://doi.org/10.21272/jnep.14(5).05002) 1
13. Magnetoresistance of graphite nanoplatelets with different structure. I. Ovsiienko, T. A. Len, **O. A. Syvolozhskiy**, L. Yu. Matzui, I. G. Mirzoiev, V. V. Andrievskii, E. Yu. Beliayev; Low Temperature Physics, 47 (10): 928–937. (2021) <https://doi.org/10.1063/10.0006066>

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Transport properties of nanographite modified with nickel and iron / **O.A. Syvolozhskiy**, I.V. Ovsiienko, L.Yu. Matzui, A.G. Dyachenko, O.V. Ischenko, O.S. Yakovenko // Ukrainian Conference with International Participation chemistry, physics and technology of surface and workshop metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications. -2019. - P. 186.
2. Effect of magnetic fillers and their orientation on the electromagnetic properties of BaFe_{12-x}GaxO₁₉ (x=0.1-1.2)–epoxy composites within GHz range / Yakovenko O.S., Matzui L.Yu., Vovchenko L.L., Lazarenko O.A., **Syvolozhskiy O.A.**, Oliynyk V.V., Zagorodnii V.V., Borovoy M.O., Tesel'ko P.O., Trukhanov A.V., Trukhanov S.V. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2019). -2019. - P. 147.
3. Electro-transport properties of nanocarbon structures modified with nickel and iron / **Syvolozhskiy O.A.**, Ovsiienko I.V., Matzui L.Yu., Dyachenko A.G., Ischenko O.V., Yakovenko O.S., Len T.A., Borovoy M.O., Tesel'ko P.O. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2019). -2019. - P. 146.

4. Magnetoresistance of nanographite particles with different structure / T. Len, I. Ovsiienko, **O. Syvolozhskiy**, O. Marinin, I. Mirzoiev, I. Berkutov, V. Andrievskii, D. Shpylka, L. Matzui // X International Conference for Professionals and Young Scientists. -2019. - P. 115.
5. Infrared spectroscopy of functionalized nanocarbon particles with different structure / I. Ovsiienko, L. Matzui, T. Len, D. Naumova, **O. Syvolozhskiy** // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals. -2019. - P. 166.
6. Electrical conductivity and percolation characteristics of hybrid polymer composites with different ratios of nanocarbon fillers/ **Syvolozhskiy O.A.**, Perets Yu.S., Vovchenko L.L., Matzui L. Yu.// International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2019). -2019. - P. 196.
7. Influence of polymer morphology and method of composite synthesis on the dielectric properties of nanocarbon composites / Lazarenko O., **Syvolozhskiy O.**, Zhuravkov O., Matzui L. // Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-12). June 1-5, 2020. Kamianets-Podilskiy, Ukraine.-2020. - P. 125.
8. Electric Properties of Ni-C and Co-C core-shell nanoparticles in polymer matrix / **O.A. Syvolozhskiy**, O.S. Yakovenko, L. Yu. Matzui, L. L. Vovchenko, V.V. Vilchinskyi, V.M. Bogatyrov // Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-12). June 1-5, 2020. Kamianets-Podilskiy, Ukraine.-2020. - P. 148.
9. Influence of polyethylene morphology on the electrodynamic properties of segregated polymer composites with nanocarbon fillers / **O.A. Syvolozhskiy**, O.A. Lazarenko, O.V. Zhuravkov, L.Yu. Matzui L.L. Vovchenko // Ukrainian Conference with International Participation chemistry, physics and technology of surface and workshop metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications

10. Microwave properties of segregated composites with polyethylene and Fe₂₀Ni₈₀ -decorated graphite nanoplatelets / **Syvolozhskyi O.A.**, Lazarenko O.A., Vovchenko L.L., Matzui L.Yu., Oliynyk V.V., Ischenko O.V., Vakaliuk A.V. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)
11. Structure and magnetic properties CNT decorated by FeNi CoFe nanoparticles / L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, **O.A. Syvolozhskyi** O.S. Yakovenko, A.G. Dyachenko, O V. Ischenko, A.V. Vakaliuk ,A.V. Bodnaruk, V.M. Kalita // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)
12. Electro-transport properties of CNT decorated by NiFe nanoparticles / **Syvolozhskyi O.A.**, Matzui L.Yu., Ovsienko I.V., Len T.A., Vovchenko L.L. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1.КОМПОЗИТИ З СЕГРЕГОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ ПРОВІДНОГО НАПОВНЮВАЧА ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	26
1.1. Полімер-вуглецеві композити з сегрегованою структурою провідного наповнювача.....	26
1.1.1 Методи отримання композитів з сегрегованою структурою.....	26
1.1.2 Типи сегрегованих структур.....	30
1.2. Електропровідність композитів з сегрегованою структурою.....	31
1.2.1 Моделі електропровідності композитів з сегрегованою структурою ..	31
1.2.2 Вплив типу сегреговані структури на електропровідність	35
1.3. Мікрохвильові властивості полімер-вуглецевих композитів	38
1.3.1 Вплив характеру розподілу провідного наповнювача на екрануючі властивості КМ	40
1.3.2 Діелектричні властивості полімер-вуглецевих композитів	42
1.3.3 Зміна екрануючих властивостей мультифазних композитів за рахунок додакового магнітного наповнювача	43
1.4. Висновок по розділу	47
РОЗДІЛ 2.МЕТОДИКИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ	48
2.1. Вихідні речовини.....	48
2.2. Хімічні методи отримання гібридного наповнювача:ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀ ; БВНТ- Ni ₈₀ Fe ₂₀ ; ГНП-Fe ₃ O ₄	50
2.3. Методика отримання композитів	51
2.4. Методи дослідження фізичних властивостей композитних матеріалів	56

2.4.1. Методи дослідження морфологічних властивостей: оптичні та СЕМ	56
2.4.2. Метод рентгенівської дифракції.....	57
2.4.3. Методика дослідження резистивних характеристик.....	57
2.4.4. Методики дослідження електромагнітних характеристик.....	58
2.5. Висновки по розділу	62
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО - МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ	
ДОСЛІДЖЕНИХ МАТЕРІАЛІВ	63
3.1. Структурно-морфологічні характеристики вуглецевих наповнювачів, модифікованих $Ni_{80}Fe_{20}$	63
3.1.1 Структурно-морфологічні характеристики графітових нанопластин (ГНП) модифікованих $Ni_{80}Fe_{20}$	63
3.1.2 Структурно-морфологічні характеристики ВНТ модифікованих $Fe_{20}Ni_{80}$	68
3.2. Дослідження структурно-морфологічних характеристик ГНП, модифікованих Fe_3O_4	70
3.2.1 Структура ГНП, модифікованих Fe_3O_4	71
3.2.2 Морфологія ГНП, модифікованих Fe_3O_4	71
3.3. Дослідження характеру розподілу наповнювачів ГНП- $Ni_{80}Fe_{20}$ та ВНТ- $Ni_{80}Fe_{20}$ в полімерній матриці.....	76
3.4. Висновки по розділу.....	78
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК	
$Ni_{80}Fe_{20}$ В НАНОКОМПОЗИТАХ З БВНТ ТА ГНП ТА КОМПОЗИТІВ З ГНП-	
Fe_3O_4 З СЕГРЕГОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ НАПОВНЮВАЧА ПРОВІДНОГО	
КЛАСТЕРА.....	80
4.1 Електричні властивості композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП- $Ni_{80}Fe_{20}$)/НВМПЕ та (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера....	80

4.2 Магнітні властивості наночастинок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ в нанокompозитах з БВНТ та ГНП з сегрегованою структурою провідного кластера	83
4.3. Висновки по розділу.	91
РОЗДІЛ 5. МІКРОХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГРЕГОВАНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ГНП/НВМПЕ, $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ГНП})/\text{НВМПЕ}$ ТА $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}\text{-ГНП})/\text{НВМПЕ}$	
93	
5.1. Характеристики екранування сегрегованих композитних матеріалів ГНП/НВМПЕ та $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}\text{-ГНП})/\text{НВМПЕ}$	93
5.2 Дослідження комплексної діелектричної проникності сегрегованих композитних матеріалів $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ГНП})/\text{НВМПЕ}$	108
5.3. Висновки по розділу	124
ВИСНОВКИ	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	129
ДОДАТКИ	148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГНП	–	графітові нанопластины
ВНТ	–	вуглецеві нанотрубки
БВНТ	–	багатостінні вуглецеві нанотрубки
НВМПЕ	–	надвисокомолекулярний поліетилен
УВПЕ	–	ультрависокомолекулярний поліетилен
ТРГ	–	терморозширений графіт
ЕМВ	–	електромагнітне випромінювання
КМ	–	композитний матеріал
СЕМ	–	скануюча електронна мікроскопія
ЕДС	–	енергодисперсійна спектроскопія
КРС	–	комбінаційного розсіяння світла
ПП	–	поліпропілен
ВОГ	–	відновлений оксид графіту
ПМК	–	полімолочна кислота
ПЕІ-ПМК	–	полієфірімідполімолочної кислоти
ВС	–	вуглецева сажа

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогоднішній день у світі зростає електромагнітний фон, який негативно впливає як на людей так і на прилади. Цей новий тип забруднення, електромагнітне забруднення, став життєво важливою проблемою в усьому світі, і його зменшення може бути досягнуто шляхом застосування матеріалів для захисту від електромагнітного випромінювання (ЕМВ). Також відбувається розширення частотного діапазона приладів, що потребує нових матеріалів і знань про їх поведінку в області високих частот. Стрімкий розвиток сучасної електроніки потребує нових матеріалів зі специфічними характеристиками (високі значення ослаблення, абсорбції ЕМВ, можливість контролювати їх величину у широкому діапазоні мікрохвильового випромінювання).

Основними вимогами до екрануючих матеріалів є високі показники поглинання ЕМВ в широкій смузі частот, висока корозійна стійкість, міцність і рівень адгезії до металевих підкладок; екрани повинні бути тонкими і легкими. В даний час найбільш поширеним підходом до створення високоякісного екранування від ЕМВ, яке задовольняє вищезазначеним вимогам, є розробка електропровідних полімерних композитних матеріалів (КМ) з наповнювачами з високою електропровідністю, такими як багат шарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ), графітові нанопластинки (ГНП) та інші похідні графену. Теоретичні прогнози та експерименти підтвердили, що формування електропровідної сітки в матеріалі є ключем до отримання композитів з високим рівнем ефективності екранування ЕМВ, тому важливо досліджувати електромагнітні властивості екрануючого матеріалу в комплексі з його електричними властивостями. Однак, композити з високою концентрацією наповнювача, що характеризуються значною електропровідністю, також мають високу в'язкість змішування та стають поруватими і втрачають механічні властивості через агрегований наповнювач. Щоб подолати цю проблему, для створення матеріалів екранування від ЕМВ з підвищеною ефективністю

використовують гібридний наповнювач типу нановуглець/метал або нановуглець/магнітні матеріали, що дозволяє ефективно збільшити коефіцієнт поглинання мікрохвильового випромінювання за рахунок ефективного взаємодоповнення діелектричних і магнітних втрат полімерних КМ. Варіюванням типу та морфології наповнювачів в полімерній матриці можливо розробити матеріали з заданими абсорбційними характеристиками. Поєднання 1D (нанотрубки) та 2D (ГНП) нановуглецевих наповнювачів з високодіелектричними (BaTiO_3 , TiO_2 , ZnO) та магнітними частинками (Fe , $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, Fe_3O_4) значно розширює можливості варіювання електродинамічних параметрів у таких композитах як за рахунок сумісної дії самих наповнювачів при їх оптимальному вмісті так і за рахунок міжфазної взаємодії, синергетичного ефекту узгодження імпедансів, утворення електропровідних кластерів у КМ. Іншою стратегією є керування структурою КМ, що має на меті, наприклад, створення сегрегованого провідного кластеру всередині матеріалу.

Феромагнітні метали або їх оксиди, зокрема, сплави $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4 , мають чудові магнітні властивості, такі як висока намагніченість насичення, висока температура Кюрі, низька коерцитивна сила, висока проникність і низька константа магнітної анізотропії, що визначає перспективи їх використання для поглиначів ЕМВ. Очікуються кількісні та якісні зміни у характері електромагнітного відгуку КМ полімер-нановуглець після додавання таких сполук, як $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4 , що дасть змогу суттєво підвищити поглинання ЕМВ гібридними КМ даного типу за рахунок ефективного взаємодоповнення діелектричних і магнітних втрат. Проте, робіт, в яких досліджено властивості багатофазних КМ, що містять нановуглецеві частинки, декоровані наночастками $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4 при високих частотах ЕМВ, бракує. Тому вирішення проблем, які включають встановлення кореляції між структурою, морфологією та фазовим складом компонентів та електродинамічними властивостями КМ у високому та надвисокому частотних діапазонах дозволить синтезувати матеріали та структури з регульованими екрануючими ЕМВ властивостями. Заміна іноземних матеріалів на компоненти

вітчизняного виробництва є перспективним, економічно доцільним та практично значимим напрямком досліджень. Використання таких нових матеріалів в ролі захисних екранів зменшить шкідливий вплив електромагнітного випромінювання на населення та рівень електромагнітного смогу в цілому. З іншого боку, в разі отримання КМ з малим коефіцієнтом відбиття, матеріали такого типу можливо використовувати як радіопоглинаючі екрани, що потрібно при розробці засобівшифрування інформації та прихованості зв'язку. Дослідження зв'язку між морфологією, структурою, складом, магнітними властивостями та електричними і електродинамічними характеристиками композитів, в яких інтегровано нанорозмірні сплави $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4 з графеном, сприяє розробці практичних застосувань у майбутніх нанотехнологіях із застосуванням таких матеріалів.

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: №18БФ051-01 «Розробка нових полімерних нанокомпозитів з гібридними наповнювачами з керованими електрофізичними властивостями як елементів мікрохвильового обладнання» (№ держ. реєстрації 0116U0063922561, 2018-2020 рр.), №21БФ051-02 «Абсорбційні матеріали на основі карбонвмісних оболонкових структур для мікрохвильового діапазону електромагнітного випромінювання» (№ держ. реєстрації 0121U112085, 2021-2023рр.), а також в рамках проекту за програмою «НАТО за мир» «SPS G5697 «Глобулярні структури та метаматеріали на основі карбону для підвищеного захисту від електромагнітного випромінювання» », SfP(NUKR.SFPP 984243)«Globular carbon based structures and metamaterials for enhanced electromagnetic protection» (CERTAIN).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення впливу типу гібридного наповнювача та його вмісту в полімер-вуглецевих композитних матеріалах з сегрегованою структурою провідного кластера на їх

електричні, електродинамічні, магнітні властивості, що є основою розробки композитних матеріалів із регульованим набором фізичних властивостей.

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

- отримати ГНП та БВНТ, модифіковані магнітними частинками $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4 , для використання в якості гібридного наповнювача сегрегованих полімерних композитів на основі ультрависокомолекулярного поліетилену;
- встановити взаємозв'язок між методами отримання ГНП та БВНТ, модифікованих магнітними частинками $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4 , типом модифікатора та його структурно-морфологічними характеристиками та морфологією і складом гібридного наповнювача;
- розробити методику виготовлення композитів з сегрегованою структурою розподілу вуглецевого наповнювача в полімерній матриці і встановити взаємозв'язок між параметрами виготовлення та структурно морфологічним станом КМ;
- на основі ГНП та БВНТ, модифікованих магнітними частинками $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та Fe_3O_4 , розробити композитні матеріали з сегрегованою структурою провідного кластера;
- дослідити вплив типу вуглецевого наповнювача та модифікованого магнітними частинками вуглецевого наповнювача, його вмісту в КМ на особливості формування перколяційного кластера в КМ з сегрегованою структурою провідного кластера та електричні, магнітні, електродинамічні (у діапазоні частот ЕМВ 26-60 ГГц) властивості отриманих композитів;
- дослідити спектральні електромагнітні характеристики розроблених КМ, такі як ефективність екранування, поглинальна/відбивальна здатність, діелектрична та магнітна сприйнятливості у широкому діапазоні частот ЕМВ (25-60 ГГц). Встановити вплив типу

наповнювача, концентрації та частотного діапазону ЕМВна вказані характеристики;

Об'єкт дослідження – структура і електричні, електродинамічні, магнітні властивості полімер-вуглецевих композитних матеріалів з різними типами наповнювачів та сегрегованою структурою провідного кластера.

Предмет дослідження – особливості формування сегрегованої структури та закономірності формування електричних, магнітних та електродинамічних властивостей полімер-вуглецевих композитних матеріалів.

Методи дослідження: атомно-силова, скануюча електронна, оптична мікроскопія; інфрачервона та КР-спектроскопія; дослідження електропровідності на постійному струмі 2-зондовим методом; дослідження електродинамічних властивостей (коефіцієнтів відбиття та загасання електромагнітного випромінювання) за допомогою скалярного аналізатора Р2-65; вимірювання діелектричної та магнітної проникності за допомогою векторної панорами AgilentTechnologiesN5227A-200; дослідження магнітних властивостей на автоматизованому вібраційному магнетометрі.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Розроблено хімічні методи отримання гібридного модифікованого наповнювача: ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$; БВНТ- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$; ГНП- Fe_3O_4 та експериментальний стенд для виготовлення композитів з сегрегованою структурою провідного кластера методом гарячого ущільнення під тиском.
2. Показано, що поєднання переваг сегрегованої структури композиту із синергетичним ефектом від використання гібридного наповнювача ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, ГНП- Fe_3O_4 призводить до зменшення порогу перколяції з 0.97 об.% (у випадку наповнювача ГНП) до 0,45 об. % для ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, 0.56 об.% для ГНП- Fe_3O_4 .
3. Показано, що концентраційна залежність SE_R досліджених композитних систем не залежить від концентрації, а концентраційна залежність SE_{A1} SE_T композитів з сегрегованою структурою провідного кластера

характеризується більш швидким зростанням, ніж у випадку композитів з немодифікованим наповнювачем.

4. Вперше експериментально встановлено залежності між вмістом та характером просторового розподілу наповнювачів в сегрегованому композиті та електродинамічними характеристиками КМ в частотному інтервалі 40-60 ГГц, що має цільове значення для електромагнітних поглиначів з промислової точки зору.
5. Вперше експериментально отримано закономірності зміни електродинамічних характеристик поглинання, проходження та відбивання, діелектричної та магнітної проникності в сегрегованих полімерних композитах з гібридним наповнювачем.
6. Показано, що використання гібридного наповнювача, а саме наночастинок ГНП, декорованих $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}$ або Fe_3O_4 , дозволяє отримати високоефективний екрануючий матеріал, що проявляється у підвищеній ефективності екранування ЕМВ для сегрегованих композитів. Зокрема, отримана ефективність екранування ЕМВ 37 дБ для КМ (ГНП-NiFe)/НВМПЕ при 3,4 об.% вмісту наповнювача. Встановлена провідна роль фактора поглинання в загальному екрануванні ЕМВ, що можна пояснити значною роллю багаторазового відбиття ЕМ-хвиль всередині композитного зразка з сегрегованою структурою.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлений в роботі взаємозв'язок між типом і концентрацією гібридного наповнювача, а також фізичними властивостями полімерних композитів 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 нанокompозитних систем, що можуть бути застосовані для створення композитних матеріалів із регульованим набором фізичних параметрів. Результати даної роботи можуть бути враховані при розробленні мікрохвильового обладнання та засобів захисту від шкідливого впливу ЕМВ.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав активну участь у всіх етапах наукового дослідження. Автор роботи самостійно провів 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. Автору належить провідна роль щодо розробки схеми виготовлення композитних матеріалів з сегрегованою структурою та безпосереднього їх отримання. Здобувач особисто проводив експериментальні вимірювання електроопору і електромагнітних властивостей композитів та дослідження методом оптичної мікроскопії, що наведені в роботі. Вимірювання польової залежності намагніченості було проведено у НПЦ НАН Білорусі по матеріалознавству (м. Мінськ, Білорусія) під керівництвом О. В. Труханова; вимірювання частини електродинамічних характеристик композитів було проведено на радіофізичному факультеті КНУ під керівництвом канд. фіз.-мат. наук В. В. Олійника. $Ni_{80}Fe_{20}$ та Fe_3O_4 було отримано за участю м.н.с. А. В. Вакалюк у лабораторії хімічного факультету КНУ. Автор особисто опрацював результати вимірювань та приймав активну участь в їх обговоренні та аналізі. Здобувач брав безпосередню участь у написанні та оформленні публікацій за темою роботи. Обговорення отриманих даних та інтерпретація результатів проводились разом із співавторами.

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: «Ukrainian Conference with International Participation chemistry, physics and technology of surface and workshop metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications» (м. Київ, Україна, 2019 р.); «International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2019)» (м. Львів, Україна, 2019 р.); «X International Conference for Professionals and Young Scientists» (м. Харків, Україна 2019 р.); «Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals» (м. Київ, Україна, 2019

p.); «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-12)» (м. Кам'янець-Подільський, Україна, 2020 p.); «International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)» (м. Львів, Україна, 2021p.); «Ukrainian Conference with International Participation chemistry, physics and technology of surface and workshop metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications» (м. Київ, Україна, 2021p.); «International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022)» (м. Львів, Україна, 2022 p.);

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 25 наукових робіт, з них 13 статей у наукових фахових виданнях та 12 тез доповідей конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 152 сторінки, у тому числі 111 сторінок основного тексту. Дисертація містить 8 таблиць, 59 рисунків, бібліографію, яка включає 172 посилань на праці вітчизняних і зарубіжних авторів та 1 додаток.

РОЗДІЛ 1. КОМПОЗИТИ З СЕГРЕГОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ ПРОВІДНОГО НАПОВНЮВАЧА ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Полімер-вуглецеві композити з сегрегованою структурою провідного наповнювача

У композитах з сегрегованою структурою, на відміну від композитів з рівномірним розподілом наповнювачів, провідний компонент розміщується по периметру гранул полімеру у вигляді впорядкованої фази. Механізм утворення сегрегованої структури полягає в тому, що частина полімерної матриці займає виключений об'єм, в той час як щільність розподілу наповнювача на границях полімер-наповнювач зростає. Це надає композиту з сегрегованою структурою наступні переваги: нижчий поріг перколяції (в порівнянні з електропровідними композитами, що отримані стандартним методом змішування), кращі механічні властивості (за рахунок збереження механічних властивостей полімерної матриці), економічна доступність (за рахунок використання меншої кількості дороговартісних наповнювачів). Недоліком є те, що не кожен полімер підходить в ролі матриці для виготовлення сегрегованих композитів, що зумовлено специфічними реологічними вимогами до полімеру та іншими технологічними складнощами, що виникають в процесі обробки.

1.1.1 Методи отримання композитів з сегрегованою структурою.

Існує ряд методів створення сегрегованих структур [1, 2, 3, 4, 5]. Автори [6] виділяють наступні методи виготовлення композитів з сегрегованою структурою:

1) змішування розчинених або сухих компонент. Метод полягає у пресуванні суміші полімерних гранул, декорованих провідними наповнювачами шляхом сухого змішування, або змішування їх розчинів [7, 8]. Обмеженням такого способу виготовлення сегрегованих композитів є вимоги

до полімеру мати відносно високу в'язкість розплаву для збереження сегрегованого стану системи під час гарячого пресування, а також те, що концентрація наповнювача не може досягати відносно високих значень (зазвичай менше 10 мас.%) через труднощі обробки. Композити, отримані змішуванням розчинених або сухих компонент, представлені у роботах [9, 10, 11,12,13].

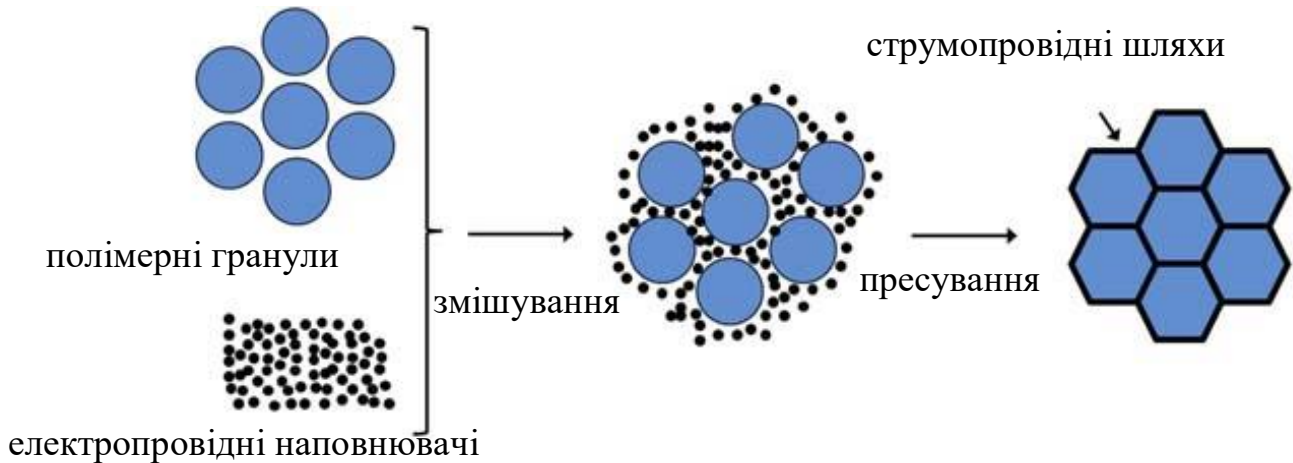


Рис. 1.1. Схематичне зображення виготовлення сегрегованої структури: метод змішування сухих або розчинених компонент [6].

2) латексна технологія, що полягає в диспергуванні електропровідних наповнювачів в полімерному латексі. При цьому частинки провідного наповнювача під час сублімаційного сушення полімерної емульсії залишаються в проміжках між частинками латексу[14, 15, 16]. Хоча латексна методика є складнішою для реалізації, ніж попередня, перевагою методу є добре диспергований наповнювач у виготовленому матеріалі та відсутність вимог до в'язкості розплаву.

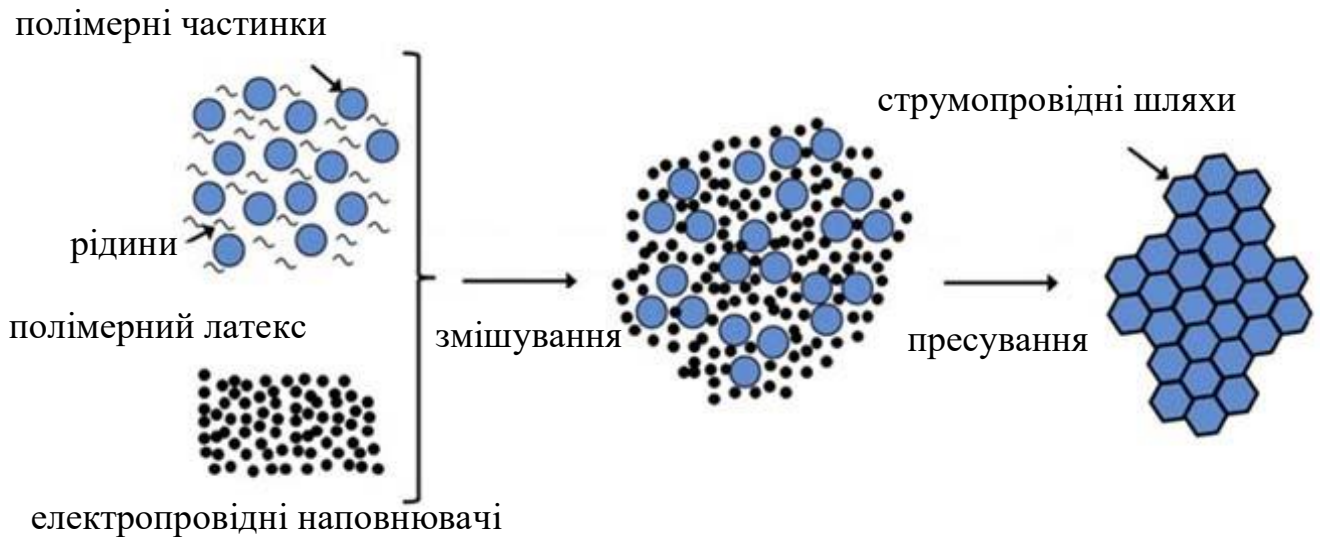


Рис. 1.2. Схематичне зображення виготовлення сегрегованої структури: латексна технологія [6].

3) Метод гарячого компактування. Сюди відносять методи змішування в розплаві, що полягають у сегрегуванні провідних наповнювачів у розплаві на межах розподілу нерозчинних полімерів [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Для виготовлення таких полімерних композитів на полімерні мікросфери спочатку наносять нанонаповнювачі, потім проводять гаряче пресування при відповідній температурі, що забезпечує розподіл електропровідних частинок наповнювача на межі між полімерними зернами. Метод складний, бо залежить від багатьох чинників: термодинамічні коефіцієнти і параметри кінетики, процедура та послідовність змішування, час змішування і т.д. Така методика зазвичай використовується при промисловому виготовленні сегрегованих композитних структур.

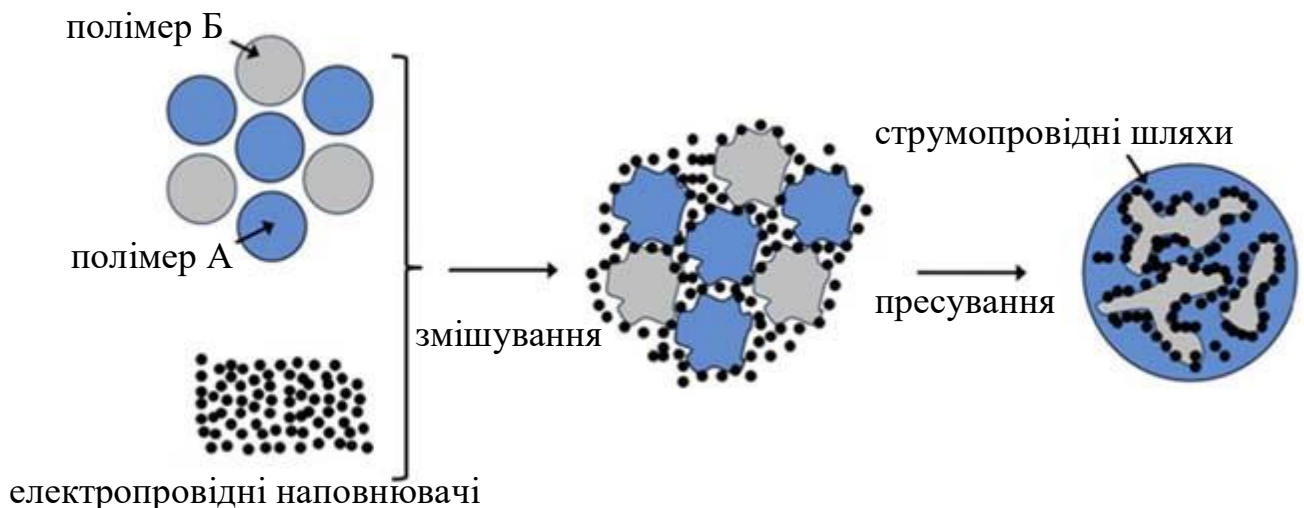


Рис. 1.3. Схематичне зображення виготовлення сегрегованої структури: метод гарячого компактування [6].

Серед інших методів виготовлення композитів з сегрегованою структурою: селективне мікрохвильове спікання [24]. Полімери, як правило, прозорі для мікрохвильового випромінювання, тоді як провідні наповнювачі, такі як ВНТ або графен, сильно поглинають НВЧ-випромінювання і можуть швидко нагріватися [25, 26]. Таким чином, під час селективного мікрохвильового спікання шар провідних частинок, яким покриті гранули полімеру, селективно нагрівається і далі відбувається розплавлення полімерних гранул, утворюючи міцний міжфазний зв'язок між сусідніми полімерними фазами. На рис. 1.4 наведено схему, за якою сегрегований композит було виготовлено в роботі [24]. Спочатку порошки полімеру були покриті вуглецевими нанотрубками за допомогою кулькової мельниці, після чого їх спікають в тривимірний продукт із сегрегованою структурою за різних умов мікрохвильового опромінення. ВНТ, що сконцентровані на границях полімеру, вибірково та швидко нагрівалися під дією мікрохвиль, а тепло, що виділяється, передається до сусідніх доменів полімеру, викликаючи молекулярну дифузію та зварювання гранул. Зі збільшенням часу опромінення ВНТ можуть руйнуватися, при цьому деградують механічні, електричні та електромагнітні властивості композиту, зазначають автори.

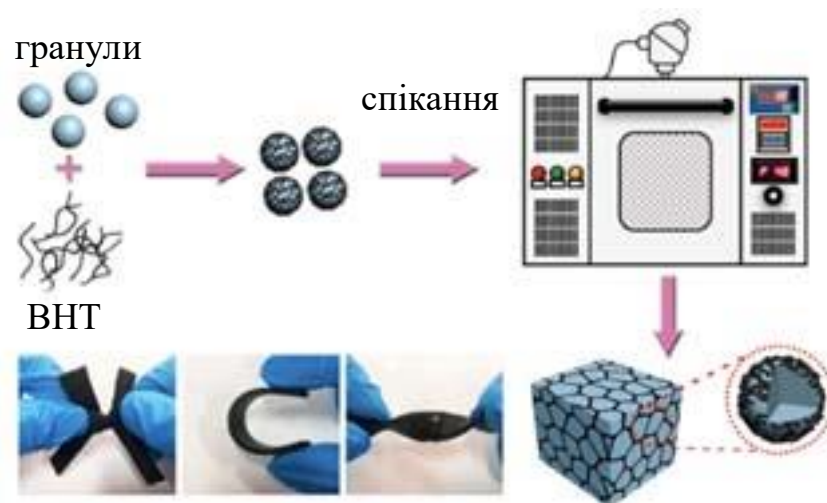


Рис. 1.4. Схематичне зображення виготовлення сегрегованої структури: метод селективного мікрохвильового спікання [24].

Однак, обговорені методи виготовлення композитів із сегрегованою структурою часто передбачають складну конструкцію або складні умови обробки, несприятливі для індустріалізації та практичного застосування. Таким чином, терміново необхідно розробити легкі та прості у використанні методики високопродуктивного виробництва сегрегованих композитів.

1.1.2 Типи сегрегованих структур

Вперше концепція сегрегованої електропровідної сітки була представлена Турнером зі співавторами [7, 8] у 1971 році для композиту нікель/поліетилен (високої щільності). Проте, відтоді з'явилося багато літературних робіт, де досліджено обробку–морфологію–властивості сегрегованих композитів на основі різних полімерних матриць та провідних наповнювачів. У більшості, матрицями сегрегованих композитів є полімери з високою в'язкістю розплаву (надвисокомолекулярний поліетилен (НВМПЕ), полістирол (ПС) і натуральний каучук тощо), де легко зберігаються локалізовані в міжфазних областях під час виготовлення провідні шляхи. Серед наповнювачів, на противагу традиційним (вугільна сажа, графітові луски, металеві частинки), в останніх роботах більше уваги приділяється наповнювачам з високим аспектним співвідношенням (графітові нанопластинки, вуглецеві нанотрубки). Це пояснюється впливом такого параметру, як аспектне співвідношення наповнювача, на перколяційні властивості композиту та на його електропровідність, а також на більш ефективне утворення сегрегованої структури, якщо наповнювач має високе аспектне співвідношення. Типові мікрофотографії сегрегованої структури наведено на рис. 1.5, де представлено зображення композитів з вуглецевими нанотрубками та поліпропіленом і НВМПЕ, отримані оптичним мікроскопом[27]. Видно, що при збільшенні вмісту наповнювача в

сегрегованому композиті відбувається «ущільнення» каркасу наповнювача (рис. 1.5 б, в).

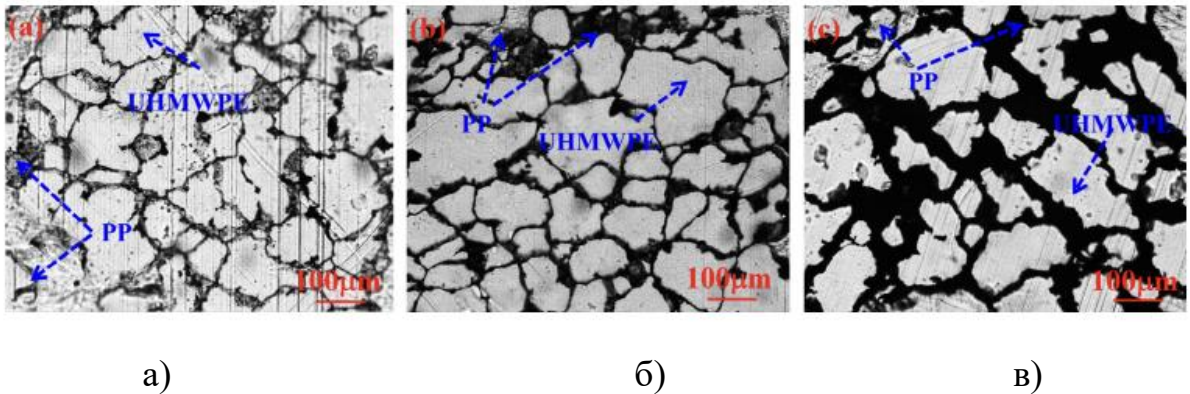


Рис. 1.5. Оптичні зображення сегрегованих композитів ВНТ/поліпропілен/НВМПЕ в залежності від вмісту наповнювача: а) 0.132 об%, б) 0.44 об%, в) 3.2 об% [27].

Було виконано багато робіт, присвячених вивченню сегрегованих систем з металевими (і провідними керамічними) наповнювачами [28, 29, 30, 31]. Широкі дослідження сегрегованих систем з вуглецевими наповнювачами (зокрема з нанотрубками) та можливості їх застосування були представлені в роботі [32].

Тобто, виділяють такі типи сегрегованих структур: з металевим, вуглецевим, багатокомпонентним наповнювачами. Окремо можна виділити такі гібридні композити, де наповнювач є багатокомпонентним та складним чином хімічно модифікованим. Таких робіт мало і вони є перспективними з точки зору розробки матеріалів з заданими електричними та електродинамічними характеристиками.

1.2. Електропровідність композитів з сегрегованою структурою

1.2.1 Моделі електропровідності композитів з сегрегованою структурою

Як відомо [33, 34], електропровідність композитів описується перколяційним законом:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t, \quad (1.1)$$

де σ являє собою електропровідність композиту, σ_0 – електропровідність наповнювача, φ – вміст наповнювача, φ_c – значення перколяційного порогу, а t – критичний показник, пов'язаний з розмірністю утвореної провідної сітки. У цій моделі $t \approx 2$ і $t \approx 1,3$ для тривимірного (3D) і двовимірного (2D) випадку, відповідно. Однак наявні в літературі експериментальні значення зазвичай відрізняються від теоретичних [35, 36].

Згідно моделі Турнера [7], у сегрегованих системах досягнення порогу перколяції відбувається при їх об'ємному вмісті V_a завдяки формуванню безперервного ланцюга контактів металевих частинок, розподілених одним шаром на границі між зернами полімеру. Завершення перколяційного переходу, згідно цієї моделі, відповідає завершенню формування подвійного шару (при $V_b = 2V_a$). Важливим параметром моделі є співвідношення D/d (розмір частинок полімеру/розмір частинок дисперсного провідного наповнювача). Авторами [7] отримано значення порогу перколяції $V_a = 14\%$ при $D/d = 7,5$ та $V_a = 6\%$ при $D/d = 16$, в той час як для композиту з випадковим розподілом металевих частинок в поліетилені отримано значення порогу перколяції близько 30% . В той же час, у моделі Турнера, яка представляла сегреговані структури металевих частинок у вигляді плоских гексагональних, квадратних і трикутних решіток не було отримано узгодження теорії та експерименту щодо електричних властивостей.

При дуже низькому вмісті наповнювача в композиті середня відстань між частинками наповнювача перевищує розмір зерен полімеру. В такому випадку можна вважати, що сегрегованої структури немає, композит характеризується випадковим розподілом наповнювача. Далі, при збільшенні вмісту наповнювача, відбувається впорядкування його структури на межах зерен полімеру, хоча перколяційний поріг ще не досягнуто. При $\varphi = \varphi_c$ (а в моделі Турнера це значення відповідає порогу перколяції V_a) структура утворює нескінченний провідний кластер. Подальше зростання вмісту наповнювача збільшує число шарів провідних частинок на межі розділу між полімерними зернами, які утворюють провідний каркас [37]. Тому, сегреговані системи характеризуються двома значеннями концентрації

наповнювача: середня концентрація φ (по всьому об'єму композиту) і локальна концентрація φ_{loc} (в стінці утвореної сітки з частинок наповнювача). При цьому $\varphi_{loc} > \varphi$. Перевищення $\varphi_{loc} > \varphi$ є причиною низького значення порогу перколяції в сегрегованих системах [38].

Серед інших ранніх спроб описати перколяційні властивості сегрегованих систем можна виділити роботу [8], де запропоновано модель розподілу провідних частинок на поверхні зерен полімеру, яка визначає умови безперервності сегрегованої структури, створеної дисперсним металом у рамках моделі взаємопроникних сіток метал/полімер. У роботі [39] також наводиться кілька різних моделей сегрегованих систем. Особливості перколяційних кривих в залежності від типу сегрегованої структури, геометричного фактору наповнювача та хімічного природи, обговорено в [40]. В роботі [41] використано підхід несферичного виключеного об'єму, а в моделях роботи [28] обчислено масову частку колоїдних частинок металу, які покривають частинки латексу.

В роботах Мамуні [32] для пояснення експериментальних результатів застосовують геометричну модель сегрегованої системи, яка передбачає 3D сітку дисперсного наповнювача. Вводять позначення: $D = L + nd$, де L – розмір виключеного об'єму, n – число шарів провідних частинок в каркасі. При цьому параметром моделі є структурний коефіцієнт, який вводять наступним чином:

$$K_s = \varphi_{loc}/\varphi = F/F_s \quad (1.2)$$

На рис. 1.6 проілюстровано геометричну модель сегрегованої системи [32], що представлена у вигляді каркасу провідних частинок навколо гранул матриці полімеру. З врахуванням цієї моделі, формула (1.2) набуває вигляду:

$$1/K_s = 1 - (1 - nd/D)^3 \quad (1.3)$$

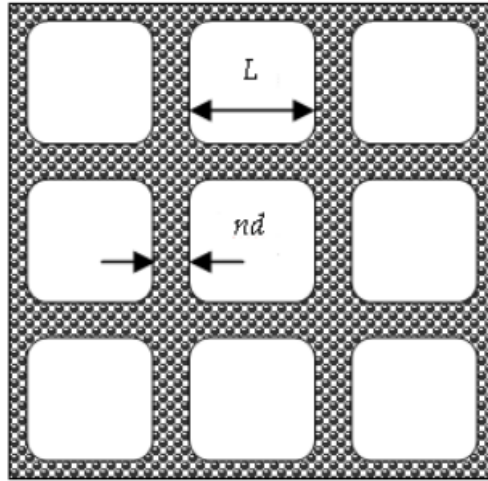


Рис. 1.6. Геометрична модель каркасної структури сегрегованих дисперсних частинок металу в полімерній матриці [32].

Тоді, формула для визначення перколяційного порогу набуває наступного значення:

$$\varphi_{cs} = \varphi_c [1 - (1 - nd/D)^3] \quad (1.4)$$

де φ_c – перколяційний поріг аналогічного композиту з випадковим розподілом наповнювача; φ_{cs} – перколяційний поріг сегрегованої системи. Автори [32] отримали в даній моделі гарне узгодження експерименту та теорії (див. рис. 1.7) для композиту на основі полівінілхлориду з нікелем при співвідношенні діаметрів гранул полімеру та металевого наповнювача $D/d = 10$ та при числі шарів провідних частинок $n = 2$.

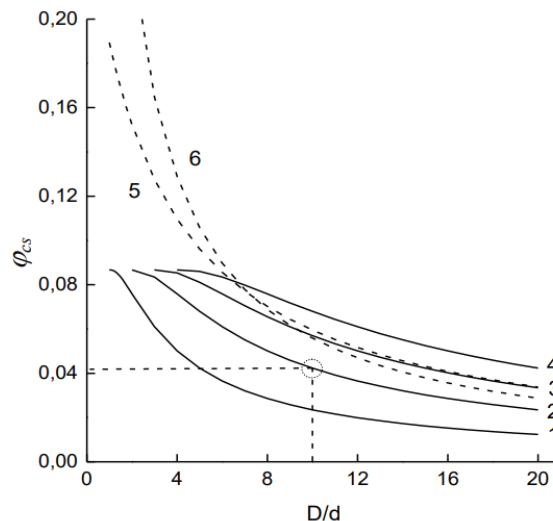


Рис. 1.7. Поріг перколяції сегрегованої системи, розрахований згідно геометричної моделі каркасної структури сегрегованих дисперсних частинок металу в полімерній матриці в залежності від відношення D/d . Розрахунки проведено при різних n (від 1 до 4, що відповідає номеру кривої) [32]. Криві 5, 6 – розрахунки, проведені за моделями, представленими в роботах [7, 8].

В роботі [29] запропоновано наступне рівняння для визначення порогу перколяції сегрегованої системи:

$$x_c = p_c^\infty [1 - (1 + n_{eff}/\lambda)^{-\delta}] \quad (1.5)$$

де x_c – поріг перколяції сегрегованої системи, p_c^∞ – перколяційний поріг для випадкового розподілу наповнювача в нескінченній системі, n_{eff} – ефективне число провідних шарів ($n_{eff}/n = 1 + cn^{-k}$, c і k – параметри, які є різними для 2D і 3D систем, тобто коли δ – розмірність системи, складає 2 або 3, відповідно, $\lambda = D/d$).

1.2.2 Вплив типу сегрегованої структури на електропровідність

В роботі [27] досліджено електричні властивості композитів з сегрегованою структурою, отриманих удосконаленим методом лиття під тиском, а саме, лиття під тиском плунжерного типу, що дозволило отримати композити з покращеними електричними та електромеханічними властивостями. Інші дослідники також відмічають вплив методу виготовлення сегрегованої структури на електропровідність отриманого матеріалу. Так, в роботі [42] зазначено, що відносно високі значення перколяційного порогу ϕ_c для композитів, отриманих латексною технологією, можуть бути спричинені занадто малим розміром частинок латексу (~нм), через що ускладнено рівномірний розподіл наповнювача на межах гранул полімеру, а також низькою в'язкістю розплаву, що ускладнює стабілізацію наповнювача на межі розділу з матрицею. Висока в'язкість розплаву полімеру перешкоджає проникненню частинок наповнювача в ПЕ матрицю і деформацію

полімерних частинок при гарячому пресуванні, що знижує значення порогу перколяції. З цієї точки зору, надвисокомолекулярний поліетилен (НВМПЕ) є кращою матрицею для сегрегованих систем [43].

В роботі [44] показано, що збільшення тривалості перемішування порошкоподібних полімеру та наповнювача від 25 до 100 хв. дає зниження опору композитів на чотири порядки через більш ефективне диспергування, що викликане руйнуванням агрегатів дрібних провідних частинок і їх розподілом на поверхні великих гранул полімеру. Також більш тривале компактування під вищим тиском сприяє нижчому значенню опору у композитів. В той же час, у системах ПЕ/сажа значення тиску не впливали на морфологію композитів, а вищі температури і триваліше пресування приводили до проникнення частинок наповнювача в об'єм гранул полімеру і викликали збільшення опору композитів [45].

Визначальним фактором впливу на формування електропровідності композитів з сегрегованою структурою є тип наповнювача. Відмінності у аспектному співвідношенні, морфології, власній електропровідності наповнювача призводять до відмінностей у параметрах перколяційної кривої сегрегованих композитів з певними наповнювачами. Згідно припущення виключеного об'єму [46], у сегрегованих композитах з наповнювачами з більшим аспектним співвідношенням зменшується φ_c . Наприклад, в роботі [47] наводять дані щодо зменшення φ_c на 20% для композитів БВНТ/полістирол при використанні наповнювача, у якого аспектне співвідношення збільшене в 3 рази (з 40 до 120). Варто зазначити, що використання наповнювачів з високим аспектним співвідношенням завжди ускладнюється їх схильністю до агломерації. Тому одночасно потрібно застосовувати додаткові методи диспергування наповнювача: додавання поверхнево-активних речовин з наступною інтенсивною обробкою ультразвуком, посилене механічне перемішування іт.д. Що стосується впливу типу наповнювача на параметр перколяції σ_0 , котрий відображає електропровідність наповнювача, відомо, що для композитів з металами цей параметр вищий, ніж для композитів з вуглецевими наночастинками з великою кількістю включень (аморфний вуглець, поверхневі дефекти, залишки продуктів каталізу) [48, 49, 50]. Є роботи [51], де вдалося досягти таких значень σ_0 , котрі

характерні для композитів з вуглецем. Проте, висока густина і схильність металевих частинок до корозії перешкоджає їх промислового використанню при виготовленні композитів.

Параметр t відображає відстань тунелювання між складовими композиту, тому також спостерігається сильна залежність цього параметру від виду наповнювача, а отже, вплив на формування електропровідності композитів залежить від геометрії наповнювача. А саме, можна порівняти два популярні наповнювачі з високим аспектним співвідношенням (вуглецеві нанотрубки та графітові нанопластинки), проте з різною геометрією частинки: 1D у вуглецевої нанотрубки та 2D у графітових нанопластинок.

Як правило, сегреговані композити із 2D наповнювачем ГНП виявляють перколяційну поведінку, характерну для 2-вимірних систем (тобто, параметр t близький до 1.3). Проте, сегреговані композити з 1D наповнювачем ВНТ характеризуються $t > 2$, що вказує на утворення 3D провідної сітки [52, 53, 54, 55]. Такі відмінності у розмінностях пояснюються різною мікроструктурою сегрегованої провідної сітки при використанні наповнювачів різної геометрії. В роботі [56] автори коментують ці особливості утворення провідної сітки, опираючись на СЕМ-мікрофотографії (рис. 1.8). В пучках ВНТ часто переплетені та відбувається перекриваючий контакт, в той час як нанолісти ГНП контактують площина до площини, утворюючи низькорозмірну відокремлену провідну сітку.

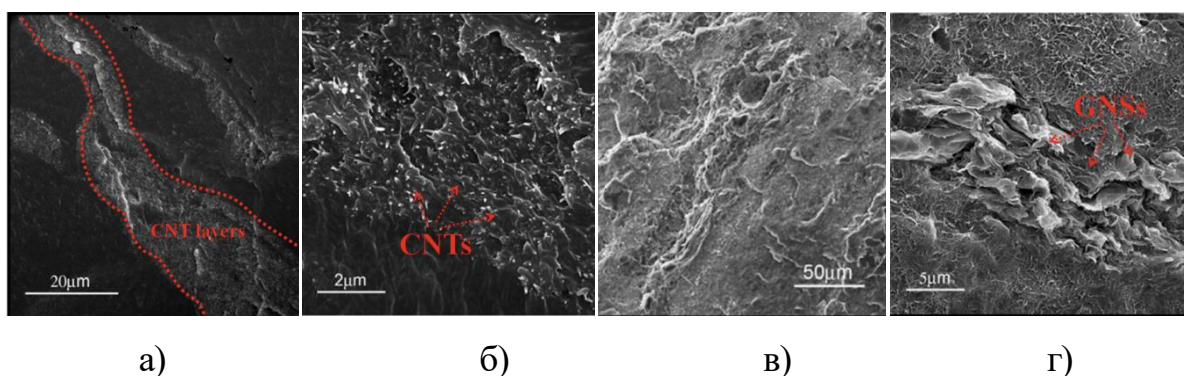


Рис. 1.8. СЕМ-зображення поверхні зламу сегрегованих композитів на основі поліетилену високої густини з БВНТ ((а) і (б)) і ГНП ((в) і (г)); (б) і (г) є збільшеними зображеннями відокремлених БВНТ та ГНП у полімері [56].

Тип та стан полімерної матриці також визначає властивості отриманого композиту. У сегрегованих системах з метилмета- та бутілакрилату отримали значення перколяційного порогу $\varphi_c = 1,5\%$, якщо модуль Юнга полімеру $E' = 640$ МПа, тоді як перколяційний поріг φ_c становив $4,9\%$ якщо $E' = 3,6$ МПа [57].

Іншим фактором, що впливає на електропровідність композитів з сегрегованою структурою, є хімічні властивості поверхні. В залежності від стану поверхні, змінюється власна електропровідність та дисперсія провідних наповнювачів. Так, автори [58] виготовили сегрегований композит на основі полі-метил-метакрилату та полістирену з наповнювачем ГНП, що був ковалентно функціоналізований. При цьому перколяційна крива характеризувалась значенням $t \sim 6.9$, що нехарактерно для класичної перколяційної теорії. Такий результат пояснено слабкою електропровідністю хімічно модифікованих ГНП та ізоляцією деяких щеплених ланцюгів, на поверхні яких знаходяться провідні частинки.

В роботі [44] автори приводять результати, згідно яких зниження розміру D полімерних частинок у 5 разів (при розмірі провідних частинок $d = 0,8$ мкм) викликає збільшення φ_c від 5 до 25%. У композитів політетрафторетилен/сажа значення $\varphi_c = 5\%$ при розмірі частинок полімеру $D = 1$ мкм, тоді як $\varphi_c = 1\%$, якщо розмір полімерних частинок збільшувався до $D = 100$ мкм [41].

1.3. Мікрохвильові властивості полімер-вуглецевих композитів

Екранування від електромагнітних перешкод визначається трьома основними факторами: відбивання, поглинання та багаторазове внутрішнє відбиття [59]. Тому, SE_T можна виразити наступним чином:

$$SE_T = SE_A + SE_R + SE_{MR} \quad (1.6)$$

Відбивання ЕМВ (SE_R) сильно залежить від несучільності показника заломлення, а також від провідності матеріалу екрана. SE_R для провідників може бути записано як:

$$SE_R = 39.5 - 20 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} \quad (1.7)$$

Поглинання (SE_A) залежить від електричних і магнітних диполів у матеріалі екрана, а також від його товщини:

$$SE_A = 20 \log e^{d/\delta} \quad (1.8)$$

де δ - глибина тунелювання:

$$\delta = (\sqrt{\pi f \mu \sigma})^{-1}, \quad (1.9)$$

f - частота, σ - електропровідність, μ - магнітна проникність, d - товщина екрану.

Багаторазові відбиття визначаються відображеннями хвиль на різних інтерфейсах або поверхнях екрана, і ним можна знехтувати, якщо відстань між відбиваючими поверхнями або інтерфейсами є значною порівняно з глибиною скін-шару. Багаторазові внутрішні відбиття можна виразити так:

$$SE_{MR} = 20 \log |1 - e^{d/\delta}| \quad (1.10)$$

Кожен із параметрів, що входять у SE_T , підвищує захист об'єкта від впливу ЕМВ. Основними вимогами до екрануючих матеріалів є високі показники поглинання ЕМВ в широкій смузі частот, висока корозійна стійкість, міцність і рівень адгезії до металевих підкладок; також екрани повинні бути тонкими і легкими.

Отже, ефективність захисту від електромагнітних перешкод екрануючими матеріалами тісно пов'язана з їх електропровідністю та іншими властивостями складових композиту. Для комерційного використання такі матеріали повинні мати електропровідність не менше 1 См/м та ефективність екранування електромагнітних перешкод (SE) має бути не нижче 20 дБ [60,61]. Величина ефективності екранування ЕМВ композитами, як правило, зростає при збільшенні вмісту наповнювача в них. Проте, в композитах, отриманих звичайними методами, достатні величини параметрів екранування ЕМВ досягаються при високих значеннях вмісту наповнювача, коли інші важливі властивості (механічні, теплові, та ін.) вже деградують. Побудова сегрегованої

структури в КМ є перспективним підходом зниження перколяційного порогу. Тому, важливо розробляти сегреговані композити, де потрібні екрануючі властивості можливо досягнути при менших значеннях концентрації наповнювача.

1.3.1 Вплив характеру розподілу провідного наповнювача на екрануючі властивості КМ

Дослідженню мікрохвильових властивостей сегрегованих структур також присвячено значну кількість робіт. Так, автори [62] наводять результати, що у полімерному композиті з сегрегованою структурою з 15 мас. % графітових нанопластинок значення ефективності екранування становить ~ 33 дБ. При цьому значенні композит вже придатний для широкого використання в електроніці. Проте, при вищій концентрації графенових нанопластин величина ефективності екранування була ще вищою (~ 83 %) і була досягнута за рахунок втрат на поглинання. У роботі [63] отримано композит з сегрегованою структурою на основі гібридного наповнювача графіт-вуглецеві нанотрубки та над високомолекулярний поліетилен (НВМПЕ). Дослідження показали чудову електропровідність $195,3$ См/м і надвисоку ефективність екранування електромагнітного випромінювання $81,0$ дБ у такому композиті. Ці результати вищі, ніж для випадково розташованих графіту або ВНТ в полімерній матриці завдяки синергетичному ефекту. В роботі [24] досліджено виготовлені авторами сегреговані композити полі(етилен-ко-октен)/вуглецеві нанотрубки, в яких значно покращені механічні, електричні властивості та екранування електромагнітних перешкод: композит лише з $2,1$ об. % ВНТ продемонстрував відмінну електропровідність $26,0$ См/м і ЕМВ параметр SE $34,7$ дБ на частоті $12,0$ ГГц.

Будова сегрегованої структури забезпечує багаторазові відбиття всередині шарів такого матеріалу при взаємодії з ЕМВ, тому загальні втрати на поглинання в таких композитах збільшуються. Як було показано в

[64], сегреговані полімерні композити забезпечують високі властивості екранування ЕМІ при низькому вмісті наповнювача.

Проте, у вищезгаданій роботі [24] автори стверджують, що, замість відбивань, ЕМВ у сегрегованих композитах найбільш ефективно поглинається та розсіюється у вигляді тепла [65, 66, 67]. Інтенсивність ЕМВ всередині екрануючого матеріалу зменшується за законом $1/e$ від початкового значення на поверхні, що визначає значення SE_A матеріалів із фіксованою товщиною d . Для оцінки екрануючої здатності сегрегованих композитів наведено залежність глибини тунелювання (δ) від вмісту ВНТ (рис. 1.9).

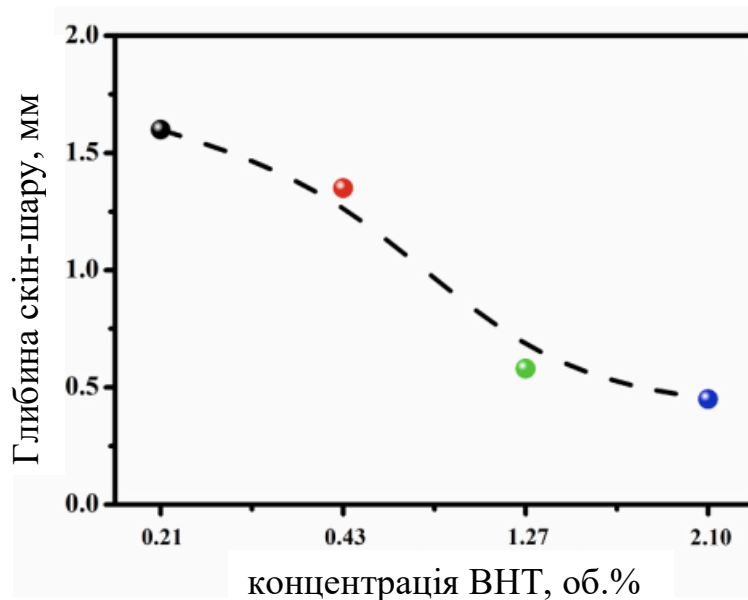


Рис. 1.9. Глибина скін-шару сегрегованих композитів з різним вмістом ВНТ на частоті 12 ГГц [24].

Різне зменшення глибини тунелювання відбулося при збільшенні вмісту ВНТ до 1.27 та 2.10 об.%, при цьому скін-шар у сегрегованих композитах полі(етилен-ко-октен)/вуглецеві нанотрубки становив 0,58 мм та 0,45 мм відповідно [24]. Ці значення є значно меншими, ніж товщини досліджуваних зразків (2,0 мм), що свідчить про те, що сегреговані композитні матеріали з ВНТ мають відмінні характеристики екранування електромагнітних перешкод.

Таким чином, використання сегрегованих композитів як матеріалів екранування ЕМВ демонструє високий рівень поглинання ЕМВ при малому та помірному вмісті вуглецевого наповнювача з різними комбінаціями полімерів і

наповнювачів [68, 69, 70]. Сui та ін. [71] розробили сегреговану структуру електропровідної мережі ВНТ у полімолочній кислоті (PLA). За рахунок підвищення локальної концентрації наповнювача у такому композиті автори отримали високу електропровідність $12 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ і значну ефективність екранування ЕМВ (SE) 35,5 дБ при низькому вмісті наповнювача. У [72] сегреговані полімерні композити були синтезовані з використанням термічно відновленого оксиду графену з НВМПЕ, автори заявляють про ЕМІ SE з домінуванням поглинання у таких матеріалах до 27,29 дБ у X-діапазоні.

1.3.2 Діелектричні властивості полімер-вуглецевих композитів

На даний момент найбільш поширеним підходом до створення високоякісного екранування від ЕМВ, що задовольняє вищезазначеним вимогам, є розробка електропровідних полімерних композитів з наповнювачами з високою електропровідністю, такими як багат шарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) [73, 74, 75, 76, 77], графенові нанолісти [78, 79] та вуглецеві волокна [80]. Теоретичні прогнози та експерименти підтвердили, що формування безперервної провідної мережі є ключем до отримання композитів з високим рівнем ефективності екранування ЕМВ [81, 82]. Як було показано в роботах [83, 84], зміна типу та концентрації нановуглецевого наповнювача в полімерній матриці дає змогу отримати значні значення діелектричної проникності, а отже, високоефективний захист від ЕМВ, головним чином за рахунок відбиття від поверхні покриття. Однак для досягнення значної провідності часто потрібна висока концентрація провідного наповнювача, що супроводжується високою в'язкістю змішування та крихкістю композитних плівок з великою пористістю через агрегований наповнювач [85]. Щоб подолати цю проблему, використовується кілька стратегій. Одна стратегія базується на використанні гібридного наповнювача, який містить наночастинки різних типів (провідні, діелектричні, магнітні) з різними механізмами поглинання ЕМВ. Найбільш поширеним є використання в якості електропровідних наночастинок комбінації різних нановуглецевих

наповнювачів: вуглецевих нанотрубок, наночастинок графіту та графену [86, 87, 88]. Поєднання 1D та 2D нановуглецевих наповнювачів з високодielekтричними (BaTiO_3 , TiO_2 , ZnO) [89, 90, 91, 92, 93] та магнітними частинками (Fe , Fe_3O_4) [94, 95, 96, 97, 98] значно розширює можливості варіювання електродинамічних параметрів у таких композитах як за рахунок сумісної дії самих наповнювачів при їх оптимальному вмісті та за рахунок міжфазної взаємодії, синергічного ефекту узгодження імпедансів, утворення електропровідних кластерів у композиційних матеріалах [99, 100] з підвищеними значеннями ефективності екранування. Крім того, модифікації методу виготовлення композиту також впливають на остаточні властивості щодо електромагнітної взаємодії. Наприклад, спінювання зменшує вагу композитних матеріалів, тоді як порожнечі всередині матеріалу зменшують дійсну частину діелеkтричної проникності, таким чином зменшуючи відбиття від зовнішньої поверхні та посилюючи поглинання хвиль [101]. Провідний композит зі спіненим покриттям показує виняткову ефективність захисту від електромагнітних перешкод у 56 дБ при наднизькій щільності $0,03 \text{ г/см}^3$ із вмістом SWNT лише 0,171 об.%. Структура сендвічного типу є ще однією цікавою конструкцією, де ефективність екранування можна підвищити шляхом чергування шарів вуглецевого наповнювача та полімеру [102, 103]. В роботі [104] пори та включення у фазах полі-етилен-ко-октену, що викликають багаторазові відбиття та розсіювання, також розглядають як ефективну стратегією для подальшого вдосконалення ефективності захисту від електромагнітних перешкод сегрегованих композитів з вуглецевим наповнювачем.

1.3.3 Зміна екрануючих властивостей мультифазних композитів за рахунок додаткового магнітного наповнювача

Тенденцією останніх років є виготовлення нових сегрегованих структур з гібридними наповнювачами [105, 106]. Дослідження показують [107], що інтеграція графену та неорганічних добавок в композит сприяє

значним синергетичним ефектам та взаємодоповнюючій поведінці щодо покращення електромагнітних властивостей. Зокрема, ЕМ-властивості композитів на основі графену та вуглецю можна оптимізувати шляхом включення вторинних магнітних компонентів [108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115]. Тому, використання мультифазних композитів на основі вуглецю та магнітного наповнювача стає популярним підходом для отримання покриттів з високою ефективністю поглинання електромагнітних хвиль.

Одним з перспективних додаткових наповнювачів є карбонільне залізо, що має високі магнітні властивості. Тому, вуглець/полімерні композити з карбонільним залізом можуть мати високе поглинання електромагнітних хвиль за рахунок комбінування магнітних та діелектричних втрат. В роботі [116] було досліджено нанокompозит ціанатного ефіру (CE) з графеном та магнітним карбонільне залізо-нікелевим сплавом, що показав високі властивості ефективності екранування (EMBSE) і високу теплопровідність. Композит було виготовлено шляхом змішування нанолістів графену і порошку магнітного карбонільне залізо-нікелевого сплаву шляхом змішування розчину складових і подальшим гарячим пресуванням. Слід відмітити, що у вуглець/полімерних композитах з магнітними додатками також відбувається певне структурування наповнювачів. Зазвичай, магнітні частинки важкі та схильні до злипання, тому перемішування з вуглецем сприяє їх кращому розподіленню у полімерній матриці. Як показали автори [116] (див. рис. 1.10), пластинчаста структурою графенових нанолістів перешкоджає випаданню в осад і агрегації магнітного порошку карбонілового залізонікелевого сплаву (CINAP). Зі збільшенням вмісту наповнювача створюється унікальна мікроструктура, що складається з каркасу графенових нанолістів, між яким розміщено ізольовані магнітні частинки (рис. 1.10f і g). Під високим збільшенням (рис. 1.10 h) чітко видно, що частинки CINAP в матриці оточені взаємопов'язаними листами вуглецю, що, як показали дослідники, сприяє покращенню тепло- та електропровідності, електромагнітних властивостей матеріалу.

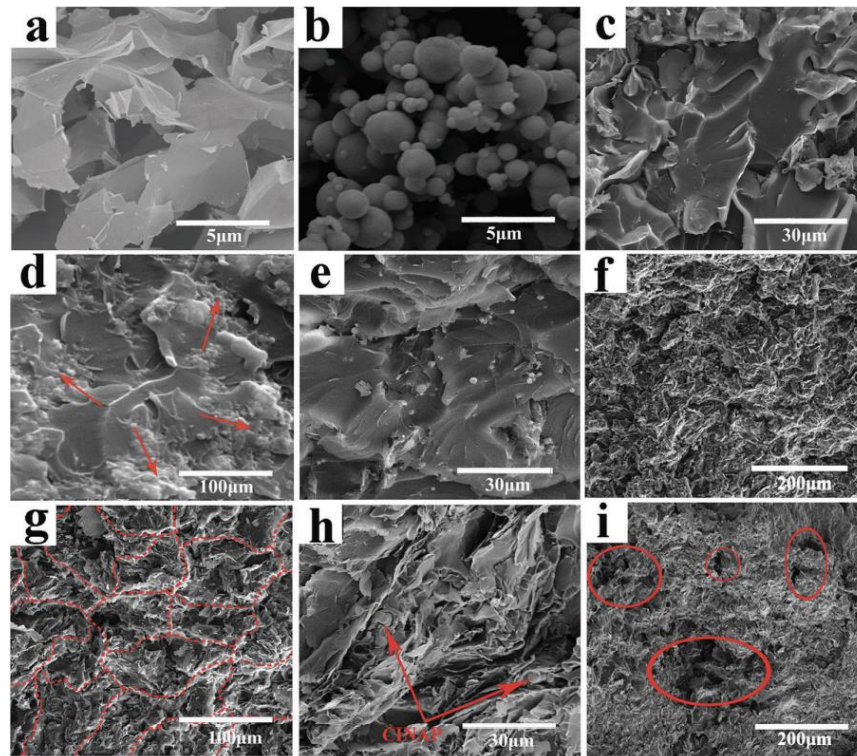


Рис. 1.10. SEM зображення (а) графенових нанолістів, (б) CINAP, (с) композиту 1 мас.% графенових нанолістів в матриці CE, (д) 15 мас.% CINAP/CE, (е) 1 мас.% графенових нанолістів та 15 мас.% CINAP/CE, (ф–h) 5 мас.% графенових нанолістів /15 мас.%CINAP/CE під різними збільшеннями та (і) 5 мас.% графенових нанолістів /20 мас.% CINAP/CE [116].

Коли в композиті містяться магнітні наповнювачі, можна отримати високі значення μ' і μ'' , оскільки комплексна проникність нанокompозиту залежить від вмісту магнітних наповнювачів. Таким чином, включення магнітних наповнювачів сприяє екрануванню від електромагнітних перешкод, підвищуючи магнітні втрати. Механізм магнітних втрат, в основному, пояснюється природним феромагнітним резонансом [117]. Збільшення значення тангенса втрат у композитах з магнітними наповнювачами вказує на вищу здатність матеріалу перетворювати електромагнітні хвилі в інші форми енергії [118, 119]. Комбінація діелектричних і магнітних втрат посилюють екрануючі властивості нанокompозиту.

Взаємозв'язок електропровідності та електромагнітних властивостей композитів показано на рис. 1.11 на прикладі системи графенові нанолісти /CINAP/CE з роботи [116], де автори приводять співвідношення SE_{abs} , SE_r і електропровідності (див. рис. 1.11). При низькій електропровідності (рис. 1.11 а) SE_{abs} значно збільшується зі збільшенням електропровідності, тоді як SE_r майже не має приросту. При підвищенні електропровідності до певного ступеня (більше 1 См/м) SE_{abs} і SE_r швидко збільшуються. Тобто, нанокompозити демонструють екранування електромагнітних перешкод, достатнє для практичного застосування, тільки при високій провідності. Незважаючи на це, нахил SE_{abs} більше, ніж SE_r . Це означає, що ЕМ поглинання сильно згасає при високій електропровідності для досліджених нанокompозитів. На рис. 1.11 б показано зміну SE_{abs} і SE_r при високій електропровідності для нанокompозитів графенові нанолісти /CINAP/CE з високим вмістом нанолістів (5 мас.%). І SE_{abs} , і SE_r збільшуються зі збільшенням вмісту CINAP (від 32,9 до 44,8 дБ і від 4,1 до 8,4 дБ відповідно). Більш значний приріст спостерігається для SE_{abs} , ніж для SE_r . Цей результат додатково підтверджує, що поглинання є переважаючим механізмом екранування ЕМВ для гібридних нанокompозитів GNS/CINAP/CE.

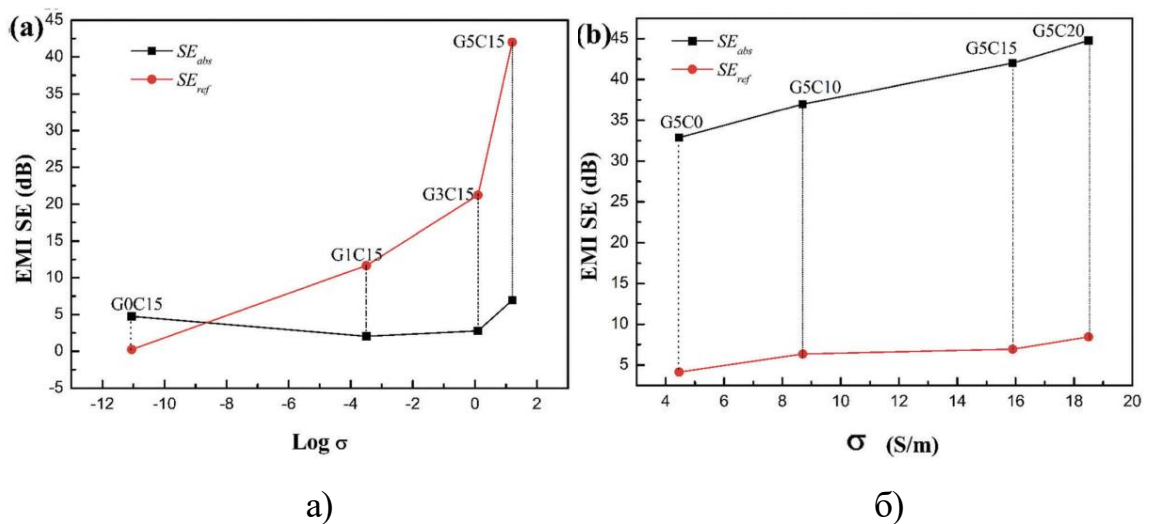


Рис. 1.11. Залежності SE_{abs} і SE_r від електропровідності: (а) наноккомпозит GNS/15 мас.% CINAP/CE з різним вмістом ГНС та (б) наноккомпозит 5 мас.% GNS/CINAP/CE з різним вмістом CINAP [116].

Отриманий у [120] наноккомпозит із сегрегованим гібридом поліметилметакрилату/- відновленого оксиду графену/- Fe_3O_4 (PMMA/rGO/магнетит) успішно поєднав як переваги сегрегованої структури rGO, так і магнітні властивості магнетиту. Розроблені відокремлені наноккомпозити показали надзвичайну ефективність екранування електромагнітних перешкод. Наприклад, композитний шар ПММА товщиною 2,9 мм з 1,1 об.% графену + 0,5 об.% магнетиту продемонстрував електромагнітне екранування 29 дБ у X-діапазоні.

1.4. Висновок по розділу

Не дивлячись на значну кількість літературних робіт, присвячених дослідженню полімерних композитів з гібридними наповнювачами та з сегрегованою структурою провідного кластера, залишаються актуальними питання зі зниженням порогу перколяції таких систем, а також питання досягнення заданих електродинамічних параметрів, особливо за допомогою легкої, економічної та ефективної техніки обробки. Це важливо для виготовлення сучасних матеріалів для електроніки та може відкрити нові можливості для практичного застосування композитів з графеновими матеріалами.

РОЗДІЛ 2.МЕТОДИКИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

2.1. Вихідні речовини

У роботі були виготовлені та досліджені композитні системи на основі ультрависокомолекулярного поліетилену УВПЕ ($\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$) з розміром частинок 100 мкм та густиною $\rho = 0.94 \text{ г/см}^3$, температура плавлення $T_m = 120^\circ\text{C}$.

У ролі наповнювачів досліджуваних композитних систем було використано такі речовини:

Графітові нанопластинки були отримані методом ультразвукового диспергування терморозширеного графіту в середовищі ацетону в ультразвуковій ванні Ваку-9050 з максимальною вихідною потужністю 50 Вт і частотою ультразвуку 40 кГц протягом 3 год. Терморозширений графіт (ТРГ) отримали при швидкому нагріванні (термоударі) інтеркальованих сполук графіту, що призводить до "розбухання" частинок графіту внаслідок випаровування і розпаду інтеркалянта. Товщину стінок окремих лусочок ТРГ можна оцінити в 20-40 нм, розмір пор коливається від 5-10 мкм. Загальна довжина частинки ТРГ велика, близько 3-5 мм, а діаметр 50-100 мкм. Особливістю морфології частинок ТРГ є черв'якоподібна форма його частинок і шарувата структура. При отриманні ГНП обробка ультразвуком проводилась до повного руйнування черв'ячної структури ТРГ, після чого дисперговані ГНП були просушені при кімнатній температурі до повного випаровування диспергуючої рідини.

ГНП являють собою дископодібні пластини з латеральним розміром 1–10 мкм і товщиною 15–45 нм з максимальним розподілом по товщині при 30 нм.

Багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ) (CheapTubesIns, США) отримано каталітичним хімічним осадженням з газової фази та очищено від

каталізаторів розчинами кислот (чистота $\sim 90\%$). Типові розміри вуглецевих нанотрубок, що використовувалися в роботі, згідно даних виробника: зовнішній діаметр $d = 10 \div 30$ нм, довжина $l = 10 \div 30$ мкм.

На рис. 2.1 наведено електронно-мікроскопічні зображення вихідних наповнювачів: графітові нанопластинки (а, б) та багатостінні вуглецеві нанотрубки (в, г). Зображення виконано при різних збільшеннях.

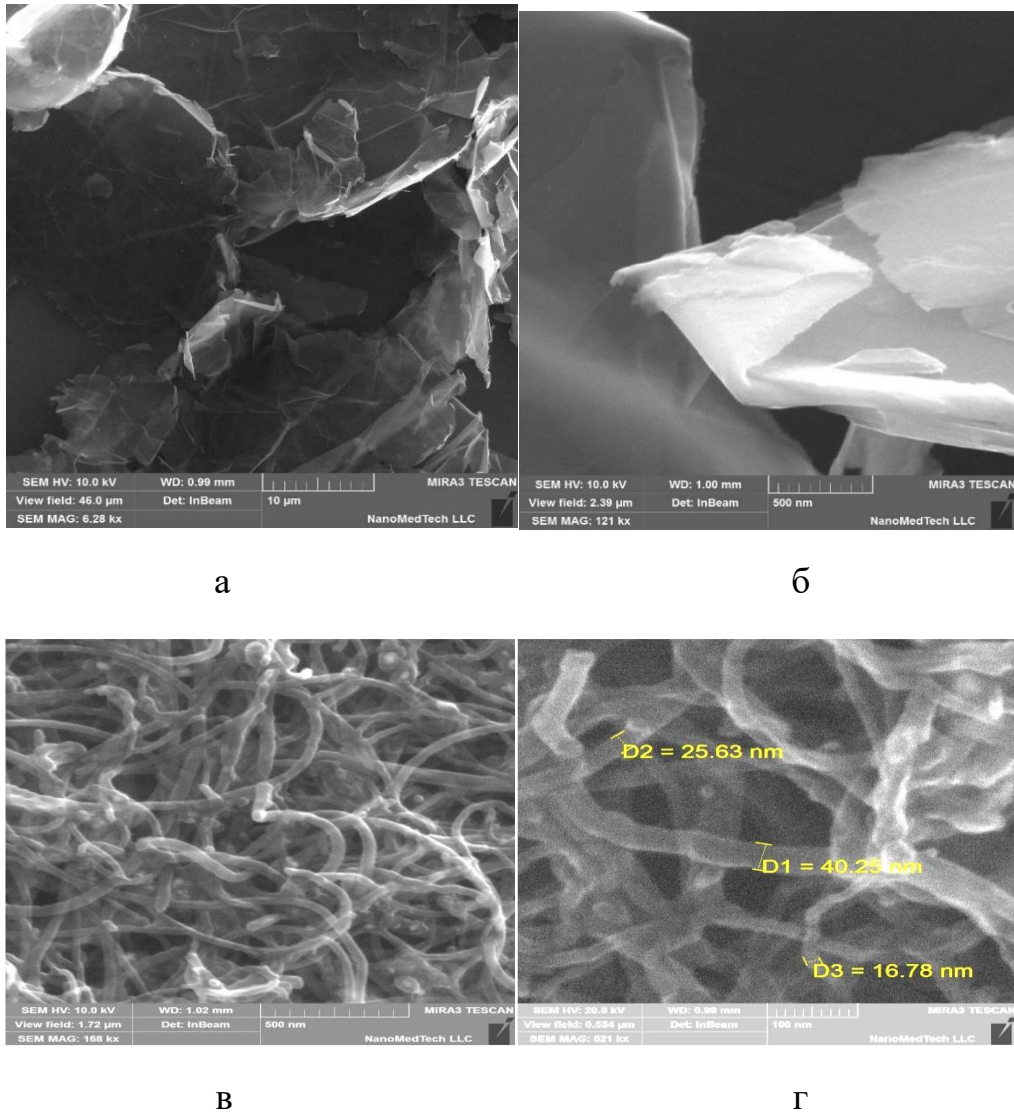


Рис. 2.1. Електронно-мікроскопічні знімки ГНП (а, б) та БВНТ (в, г)

Далі, з вихідних наповнювачів (ГНП, БВНТ) за допомогою хімічних методів було отримано гібридні наповнювачі ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$; БВНТ- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$; ГНП- Fe_3O_4 .

2.2. Хімічні методи отримання гібридного наповнювача: ГНП-Ni₈₀Fe₂₀; БВНТ-Ni₈₀Fe₂₀; ГНП-Fe₃O₄

ГНП-Ni₈₀Fe₂₀; БВНТ-Ni₈₀Fe₂₀. Металеві порошки реагентного заліза (Fe, 99,95%) та нікелю (Ni, 99,95%) було придбано в Aldrich. Для приготування розчину нітратів металів використовували концентровану азотну кислоту Merck (65 об.% HNO₃). Для відновлення оксидів металів використовували такі гази: водень (H₂), який отримали з допомогою генератора водню FID, та гелій (He) з балонів, що постачаються Linde Gas Ukraine (99,995 % об.) Перед використанням H₂ зневоднювали в системі сухого очищення (рис. 2.2).

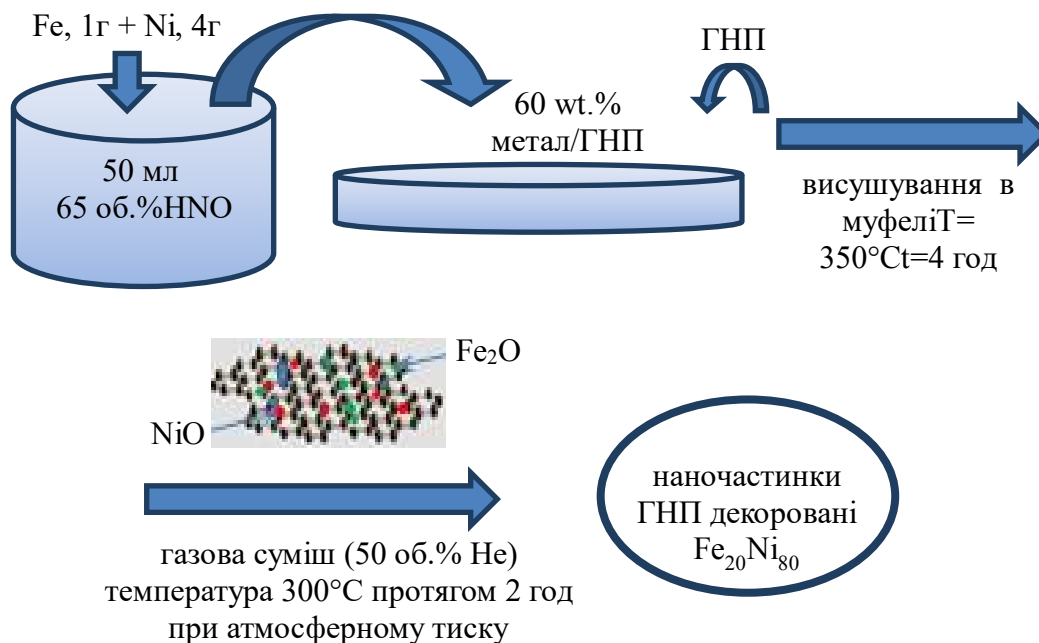


Рис. 2.2. Схема синтезу декорованих ГНП

Для отримання вуглецевих наночастинок, декорованих сплавом Ni₈₀Fe₂₀, було використано метод сольового просочення. Типова процедура приготування вуглецевих наночастинок, декорованих наночастинами сплаву NiFe з номінальним співвідношенням 80 ваг. % Ni до 20 ваг. % Fe (Ni₈₀Fe₂₀) виглядає наступним чином: спочатку суміш чистих металевих порошків – 1 г Fe

і 4 г Ni розчиняли в 50 мл 65 об.% HNO_3 і кип'ятили зі зворотним холодильником за допомогою піщаної бані протягом 30 хв. Коли обидва метали повністю розчинялися, розчин нітрату охолоджували до кімнатної температури. Відповідну масу ГНП (ВНТ) просочували розчином нітрату (при 60 ваг. % металів на ГНП (ВНТ)). Потім отриману вологу речовину висушують на піщаній бані, яка використовується для випаровування залишків розчинника. У фарфоровому посуді випаровували залишки розчинника при 100°C протягом 4 год, а потім сушили в муфельній печі при 350°C протягом 4 год до одержання суміші порошоків Fe_2O_3 та NiO . Відновлення отриманих оксидів до металу Ni-Fe проводили потоком газової суміші (50 об.% H_2 – 50 об.% He) при температурі 300°C протягом 2 год при атмосферному тиску.

ГНП- Fe_3O_4 . Наважку ГНП(2,03 г) просочували розчином нітрату заліза (0,4 г Ферозчиняли в ~ 20 мл. HNO_3). Отриману суміш перемішували 1 год і упарювали до сухого залишку при 120°C . Наступним етапом був термічний розклад при температурі 600°C у атмосфері аргону 1 год.

2.3. Методика отримання композитів

Зразки сегрегованих композитів на основі поліетилену з наночастинками графіту готували методом гарячого ущільнення. Для цього спочатку потрібна кількість поліетилену та вуглецевих наночастинок (вихідні або гібридні ГНП, БВНТ) була зважена на високоточних аналітичних вагах VIBRA HT, де маса порошку вимірюється з точністю до 0,0001 г. На рис. 2.3 наведено фотографії аналітичних вагів VIBRA HT (а) та просіяного порошку поліетилену (б). Як видно з рис. 2.3 б, полімерні частинки дійсно мають сферичну форму та рівномірний розподіл за розмірами.



а



б)

Рис. 2.3. Фотографії: а) аналітичні терези VIBRA HT, б) поліетилен після просіювання

Суміші полімерних і нановуглецевих порошоків гомогенізували шляхом змішування в пробірці гомогенізатора IKA ULTRA TURRAX Tube Drive з мішалкою. На рис. 2.4 наведено фотографії загального вигляду гомогенізатора зі встановленою пробіркою (а), а також вмісту пробірки в процесі перемішування (б).



а



б)

Рис. 2.4. Фотографії: а) гомогенізатор IKA ULTRA TURRAX Tube Drive, б) пробірка з кульками для гомогенізації суміші полімеру та нановуглецевих наповнювачів

Швидкість обертання становила 3000 об/хв. Для визначення оптимального часу перемішування для осадження шару оболонки вуглецевого наповнювача на поверхню полімерних частинок змішування проводили протягом 10, 20, 30 та 40 хвилин, потім порошок досліджували під оптичним

мікроскопом. На рис. 2.5 зображено поліетилен з наповнювачем, що були гомогенізовані після перемішування у гомогенізаторі IKA ULTRA TURRAX Tube Drive.

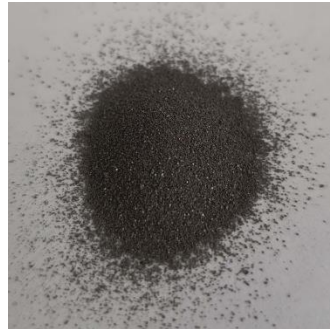
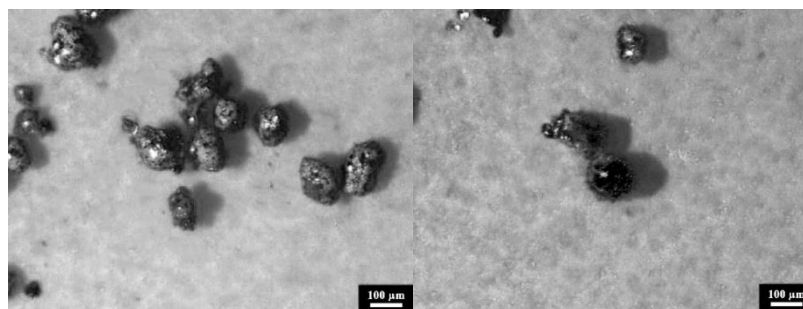


Рис. 2.5. Фотографія поліетилену після перемішування з наповнювачем

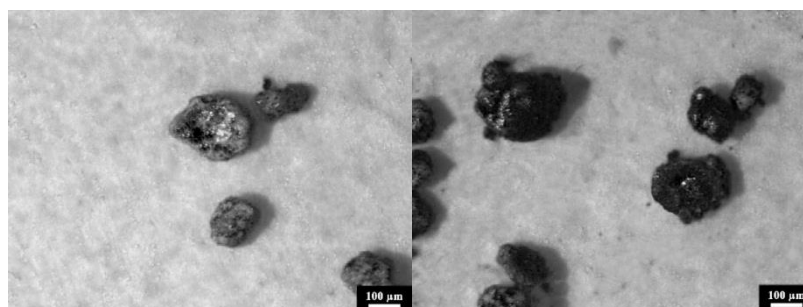
Після аналізу порошків, отриманих при різному часі гомогенізації, виявилось, що достатній час перемішування становить 30 хв для рівномірного покриття полімерних куль нановуглецевим порошком. Товщина шару вуглецю прямо пропорційна кількості вуглецю, тобто його концентрації в композиті.

На рис.2.6 представлені оптичні зображення поліетилену, покритого ГНП або ВНТ, що декоровані наночастинками NiFe різної концентрації.



а

б



в

г

Рис. 2.6. Оптичні зображення поліетилену, покритого ГНП та ВНТ декорованими частинками NiFe з концентрацією NiFe-ГНП (а) – 3 ваг.%, (б) – 4,5 ваг.%; NiFe-ВНТ (в) – 3 ваг.%, (г) – 4,5 ваг.%

Як видно з рис.2.6, більша концентрація порошку ГНП-NiFe відповідає більш щільному шару вуглецевого покриття навколо поліетиленових глобул. Середній розмір УВПЕ глобул модифікованих нановуглецем становить ~100 мкм, проте спостерігаються також агломерати розміром 200 мкм

На наступному етапі отриману гомогенну суміш поміщали в гарячу матрицю (закритого типу), нагріту до 160 °С, і пресували (гаряче ущільнювання) протягом 5 хв при 50 МПа з подальшим охолодженням до кімнатної температури. На рис. 2.7 наведено фотографію ручного гідравлічного пресу, що використовувався для ущільнення композитних зразків. Основними складовими пресу є: гідравлічна система, що дозволяє створювати навантаження до 50 МПа, основа, на яку ставилася пластина з теплоізолюючого матеріалу, прес-форма, нагрівач та захисний кожух, пристрої для контролю тиску та температури а також вентилятор для охолодження прес-форми після гарячого ущільнювання.



Рис. 2.7. Фотографія пресу для гарячого ущільнення композитних зразків

На рис. 2.8 наведено типові зображення виготовлених методом гарячого ущільнення композитних зразків з нановуглецю в матриці поліетилену. Окремі композити ГНП(БВНТ)/НВМПЕ та (ГНП(БВНТ)-NiFe)/НВМПЕ з вмістом наповнювача ГНП(БВНТ) (ГНП(БВНТ)-Ni₈₀Fe₂₀) в діапазоні концентрацій 0,5-3,5 об.% готували у формі циліндрів діаметром 15 мм і висотою 1 мм.



Рис. 2.8. Фотографії композитних зразків, отриманих методом гарячого ущільнення: а) – вигляд в перерізі; б) – вид в товщину

Таким чином, було зроблено 4 серії зразків, перелік яких наведено в Табл. 2.1:

Таблиця 2.1–Перелік виготовлених композитів ГНП(БВНТ)/НВМПЕ та (ГНП(БВНТ)-NiFe)/УВПЕ

1. ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ			
№	Зразок	φ, %	Сн, %
1.	0,4 об.%ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	0,4	1,5
2.	0,7 об.%ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	0,7	2,9
3.	1,0 об.%ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	1,0	4,2
4.	1,3 об.%ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	1,3	5,5
5.	2,0 об.% ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	2,0	8,2
6.	3,4 об.% ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	3,4	13,2
2. БВНТ-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100УВПЕ			
1.	0,3 об.%БВНТ-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	0,3	1,4
2.	0,7 об.%БВНТ-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	0,7	2,8
3.	1,0 об.%БВНТ-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	1,0	4

4.	1,4 об.%БВНТ-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	1,4	5,4
5.	2,1 об.%БВНТ-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	2,1	7,9
6.	3,4 об.%БВНТ-Ni ₈₀ Fe ₂₀ _100НВМПЕ	3,4	12,7
3. 60% ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ			
1.	0,1 об.%ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ	0,28	1
2.	0,3 об.%ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ	0,14	0,5
3.	0,5 об.%ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ	0,51	1,8
4.	1,0 об.%ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ	1,00	3,5
5.	1,5 об.%ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ	1,50	5,2
6.	2,0 об.%ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ	2,02	6,9
7.	3,0 об.%ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ	3,03	10,1
8.	5,0 об.%ГНП-Fe ₃ O ₄ _100НВМПЕ	5,02	16

2.4. Методи дослідження фізичних властивостей композитних матеріалів

2.4.1. Методи дослідження морфологічних властивостей: оптичні та СЕМ

Оптичні методи. Дослідження морфології та розміру частинок порошків полімерів та композитів проводилося за допомогою оптичного мікроскопа Мікмед-1 з приставкою ЕТРЕК РСМ-510. Для цього було нанесено по краплі суспензії порошку з розчинником, взятого з середини пробірки, на скляну підкладку. Після випаровування зі скла розчинника залишилися тільки частинки досліджуваних порошків на скляній підкладці, а оптична мікроскопія проводилася в режимі просвічування при збільшенні в 20, 40 і 60 разів.

Для забезпечення рівномірності розподілу гранул полімеру за розмірами проводили просіювання порошку з використанням сита з різними розмірами отворів – 100 мкм та 60 мкм.

Скануюча електронна мікроскопія. Оцінку структурно-морфологічного стану отриманих наповнювачів та композитів було також

здійснено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) Mira 3 Tescan.

2.4.2. Метод рентгенівської дифракції

Фазовий склад досліджуваних нанопорошків та композитів було здійснено за допомогою методу дифракційного рентгенівського аналізу. Експериментально дифракційні спектри було отримано за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, при кімнатній температурі, випромінювання Co K_α ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) або Fe-K_α . При аналізі порівнювали відповідні спектри досліджуваного зразка та розрахункові положення відбиттів для графіту, кобальту, оксиду заліза, α - та γ -Fe та ін.

2.4.3. Методика дослідження резистивних характеристик

Дослідження електропровідності композитних матеріалів було здійснено з використанням методики вимірювання електроопору на постійному струмі. Для вимірювання питомого опору зразків використовували двохзондовий метод на постійному струмі з межею вимірювання електричного опору 10^{10} Ом . Опори до 10^8 Ом було виміряно з точністю 5 %; опори до 10^9 Ом було виміряно з точністю 10 %. Досліджувані зразки мали правильну геометричну форму та постійний поперечний переріз. На торцевих гранях зразка були зроблені омичні контакти (рис. 2.9), через які вздовж зразка пропускали електричний струм.



Рис. 2.9. Фотографія зразка, закріпленого у стенді для вимірювання питомого опору

2.4.4. Методики дослідження електромагнітних характеристик

Для дослідження електромагнітних характеристик використовували прилад Agilent Technologies N5227A-200 та скалярний аналізатор мереж типу P2-65.

2.4.4.1. Векторний аналізатор мереж

Agilent Technologies N5227A-200 - це векторний аналізатор мереж Keysight Network Analyzer з сенсором Agilent Dielectric Probe, що дозволяє проводити високочастотні виміри методом стимулювання-відгук в діапазоні частот падаючого ЕМВ від 300 кГц до 67 ГГц.

Фотографію установки наведено на рисунку 2.10. Джерело ЕМВ 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.



Рис. 2.10. Фотографія приладу Agilent Technologies N5227A-200

Вимірювання проводили для зразків, виготовлених у вигляді прямокутних паралелепіпедів з розмірами $4.8 \times 2.4 \times 1.0 \text{ мм}^3$. Зразок такої форми забезпечує щільне покриття поперечного перерізу прямокутного хвилеводу. Експериментальна камера Agilent Technologies N5227A-200, устаткованого прямокутним хвилеводом, представлена на рис. 2.11.

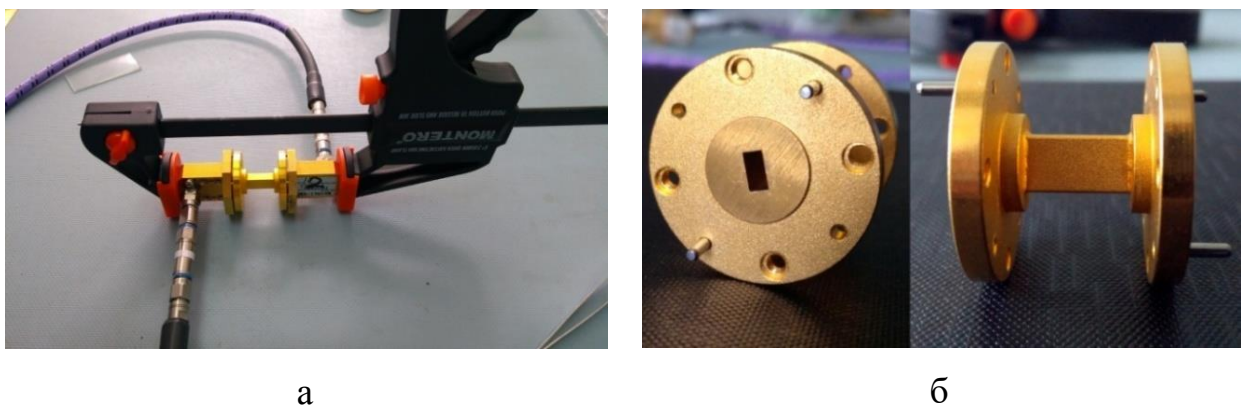


Рис. 2.11. Фотографія вимірювальної камери експериментальної установки Agilent Technologies N5227A-200, устаткованої прямокутним хвилеводом: а) загальний вигляд вимірювальної камери; б) прямокутний хвилевід.

Фізичні параметри для оцінки взаємодії електромагнітного випромінювання з матеріалом композиту: SE_T , SE_R та SE_A . Ці параметри

обчислюються з елементів матриці розсіювання S_{11} та S_{21} за рівняннями (2.1)-(2.7). Коефіцієнти поглинання (A), проходження (T) та відбивання (R) електромагнітної хвилі через матеріал композиту та відповідні величини SE_A , SE_R , та SE_T пов'язані наступними залежностями [121]:

$$R = S_{11}^2, \quad (2.1)$$

$$SE_R = 10\log(R), \quad (2.2)$$

$$T = S_{21}^2, \quad (2.3)$$

$$SE_T = 10\log(T), \quad (2.4)$$

$$A = 1 - R - T, \quad (2.5)$$

$$SE_A = 10\log \frac{T}{1-R}. \quad (2.6)$$

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.

2.4.4.2. Скалярний аналізатор мереж

Для дослідження електродинамічних властивостей композитних матеріалів зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів розмірами $7,2 \times 3,4 \times 3,4$ мм³ або $5,2 \times 2,6 \times 2,6$ мм³ (відповідно до досліджуваного частотного діапазону 26-37 ГГц або 36-55.5 ГГц, що відповідає діапазону K_a 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. 2.12.

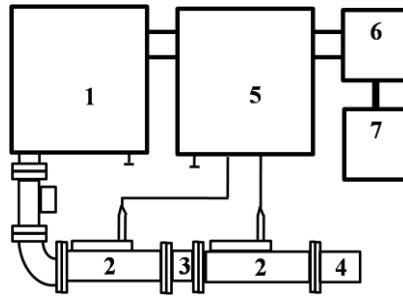


Рис. 2.12. Блок-схема скалярного аналізатора надвисокочастотних кіл (1 – генератор скануючої частоти, 2 – хвилеводні детекторні секції падаючої і відбитої хвилі, 3 – хвилевід разом з зразком, 4 – узгоджене навантаження, 5 – індикатор, 6 – АЦП, 7 - ПК).

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:

$$\Delta A = \pm(0.05A_x + 0.5) \quad , \quad (2.7)$$

де A_x – значення ослаблення, яке вимірюється, у дБ.

Взаємодія між електромагнітним випромінюванням і композитним матеріалом визначається загасанням ЕМВ на шляху свого розповсюдження через хвилевід із досліджуваним композитним зразком.

Рівняння балансу енергії (2.5) 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:

$$RL = 10 \lg R \quad \text{та} \quad SE_T = 10 \lg Tr \quad (2.8)$$

Крім того, існують такі фізичні величини r та t :

$$r = \frac{(r_{12} - r_{12}e^{-2k_z l})}{(1 - r_{12}e^{-2k_z l})} \quad t = \frac{(1 - r_{12}^2)e^{-k_z l}}{(1 - r_{12}^2e^{-2k_z l})}, \quad (2.9)$$

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:

$$RL = 20 \lg|r|, \quad SE_T = 20 \lg|t|. \quad (2.10)$$

У цих виразах:

$$r_{12} = \frac{(1 - n)}{(1 + n)} \text{ – коефіцієнт відбиття на границі поділу вакуум-речовина; } n = k_z/k_0$$

– 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.

2.5. Висновки по розділу

1. Розроблено експериментальний стенд для виготовлення композитів методом гарячого ущільнення під тиском.

2. Розроблено хімічні методи отримання гібридного модифікованого наповнювача: ГНП-NiFe; БВНТ-NiFe; ГНП-Fe₃O₄.

3. Методом гарячого ущільнення виготовлено ряд полімер-вуглецевих композитних систем на основі ультрависокомолекулярного поліетилену УВПЕ з різним співвідношенням компонент для подальшого дослідження їх фізичних властивостей.

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО - МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОСЛІДЖЕНИХ МАТЕРІАЛІВ

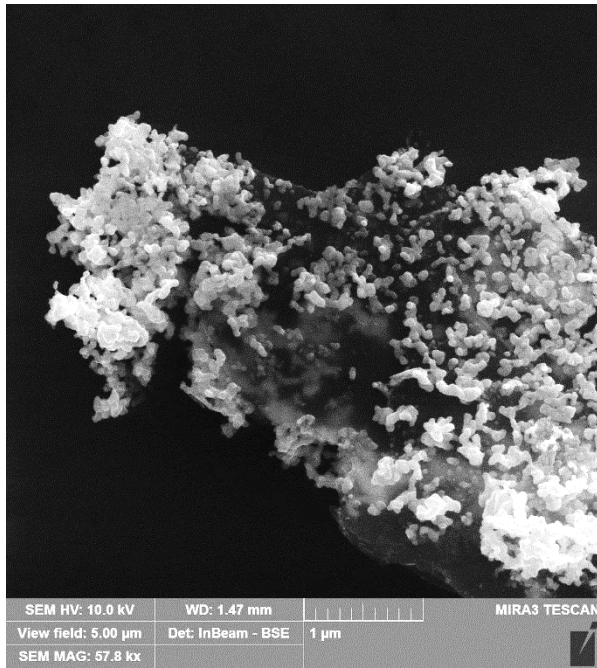
3.1. Структурно-морфологічні характеристики вуглецевих наповнювачів, модифікованих $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

Електронно-мікроскопічні зображення вихідних наповнювачів: графітові нанопластинки та багатостінні вуглецеві нанотрубки було наведено в попередньому розділі на рис. 2.1.

3.1.1 Структурно-морфологічні характеристики графітових нанопластин (ГНП) модифікованих $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

3.1.1.1. Дослідження ГНП модифікованих $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ методом СЕМ

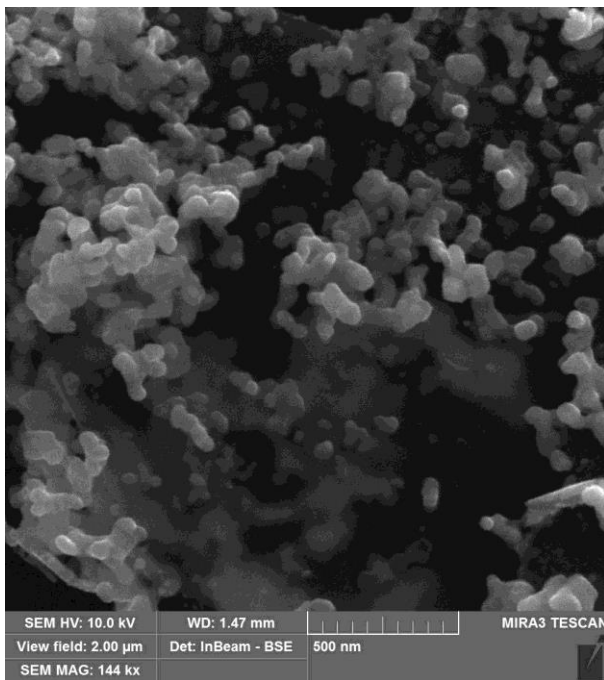
Результати СЕМ-досліджень (при різному збільшенні) ГНП, декорованих $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, представлені на рис. 3.1. Електронно-мікроскопічні зображення вихідних ГНП було показано на рис. 2.1 (а, б). Для дослідження морфології порошок ГНП, декорованих $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, попередньо було дисперговано в етанолі.



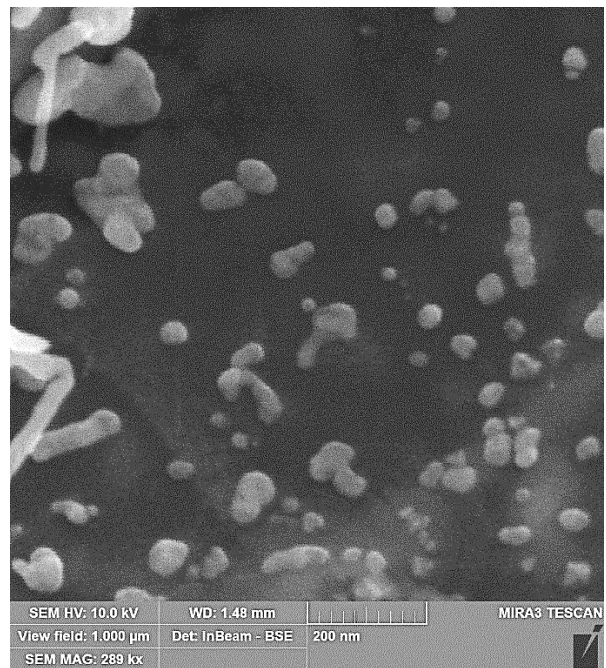
а



б



в



г

Рис. 3.1. Електронно-мікроскопічні зображення ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, отримані при різних збільшеннях

Як видно з рис. 3.1 а, б де представлені ГНП, декоровані $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, металевий компонент у вигляді гранул досить рівномірно розподілений по

поверхні графітової нанопластинки. При більшому збільшенні, на рис. 3.1 в, г, видно, що наночастинки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ переважно округлої форми і мають приблизно 20-40 нм в діаметрі, хоча зустрічаються агломерації наночастинок розміром 100-200 нм. На рис. 3.1 є деякі ділянки скупчення металевої фази (світліші ділянки зображення), також можна побачити агломерати різної форми: кулі, спікули та інші. Аналіз СЕМ-зображення нанодисперсного $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ -ГНП при більшому збільшенні (рис. 3.1 б) показує, що металева складова розподілена не лише на бічних поверхнях ГНП, але й на їх краях.

Як видно з рис. 3.2, де СЕМ-зображення $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ -ГНП представлені у вигляді багатошарової карти ЕДС (енергодисперсійна спектроскопія), частинки металу, загалом, рівномірно розподілені по поверхні ГНП, але спостерігаються також агломерати $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ розмірами до 0,2 мкм. Елементний склад частинок ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ представлений спектром ЕДС на рис. 3.3. У спектрі ЕДС виявлено залізо, нікель, вуглець, кисень і кремній (підкладка).

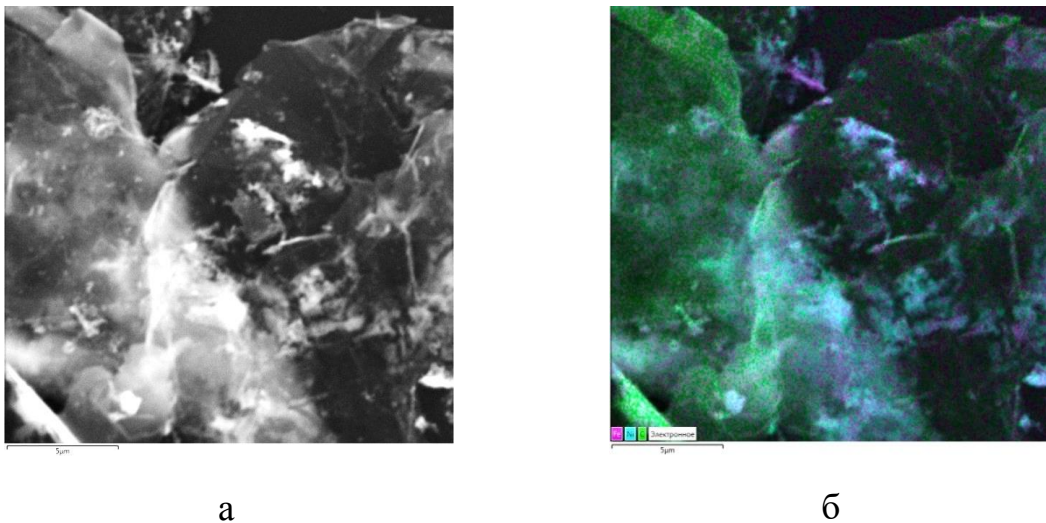


Рис. 3.2. (а) – Електронно-мікроскопічне зображення ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$; (б) – відповідна багатошарова мапа ЕДС (елементів Fe, Ni, C)

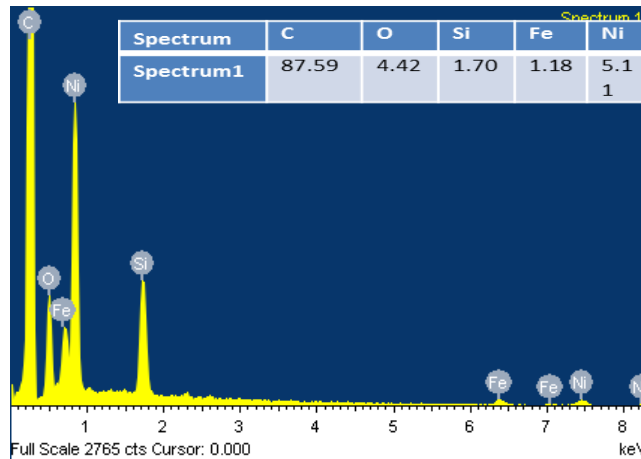


Рис. 3.3. Енергодисперсійний спектроскопічний аналіз частинок ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$

Ми припускаємо, що вуглець у спектрі відповідає нанопластинкам ГНП, тоді як кисень, в основному, вказує на залишкові кисневмісні функціональні групи на нанопластинках ГНП. Як видно з рис. 3.3, співвідношення між Fe та Ni становить майже 1:4 для досліджених частинок ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, що відповідає початковому співвідношенню солей металів. Слід зазначити, що це значення дуже близьке до пермаллою (FeNi_3) на фазовій діаграмі Fe–Ni.

3.1.1.2. Дослідження структурних характеристик ГНП модифікованих $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ методом рентгенівської дифракції

На рис.3.4 показано рентгенограму синтезованого ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$.

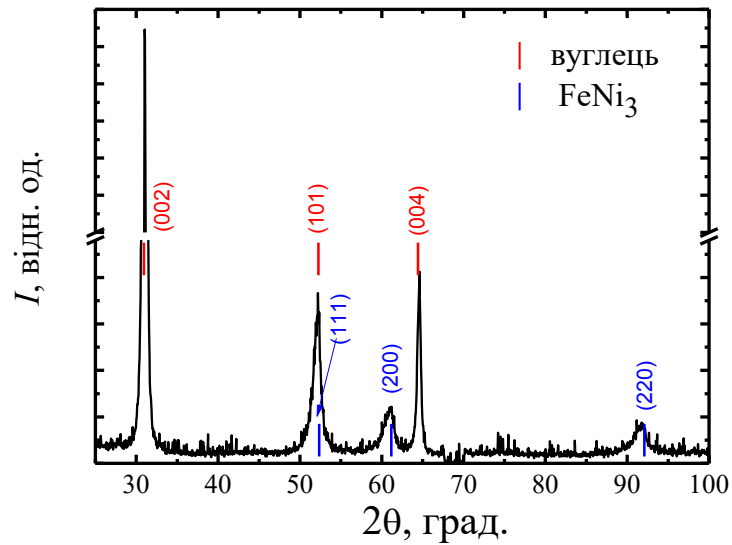


Рис. 3.4. Дифракційний спектр нанопорошку ГНП- Fe₂₀Ni₈₀

Аналіз даних, представлених на рис. 3.4, показує наступне. У рентгенівському спектрі є різкий дифракційний пік при $2\theta=30,92^\circ$, який відповідає рефлексу (002) графіту. Інші найбільш інтенсивні рефлекси розташовані на кутах $2\theta=52,25^\circ$, $2\theta=64,43^\circ$ і визначаються як рефлекси (101) і (004) графіту відповідно. Піки приблизно на $2\theta=52,25^\circ$, $2\theta=61,07^\circ$ і $2\theta=91,75^\circ$ можна розглядати як відбиття (111), (200) і (220) гранецентрованої кубічної (ГЦК) фази сплаву FeNi₃, відповідно, які дуже подібні до ГЦК Ni (JCPDS 01-1260), але з невеликим зсувом положень піків у бік менших кутів. Щодо лінії на $2\theta\sim 50^\circ-52^\circ$, то вона досить широка, може відповідати з внеску рефлексів графіту та FeNi₃.

Таким чином, аналіз рентгеноструктурних даних підтверджує, що в дослідженому нанопорошку переважає фаза графіту, а компонент Fe₂₀Ni₈₀ переважно містить ГЦК FeNi₃.

3.1.2 Структурно-морфологічні характеристики ВНТ модифікованих $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$.

3.1.2.1. Дослідження ВНТ модифікованих $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ методом рентгенівської дифракції

На рис. 3.5 представлено рентгенівський спектр нанопорошку ВНТ- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$.

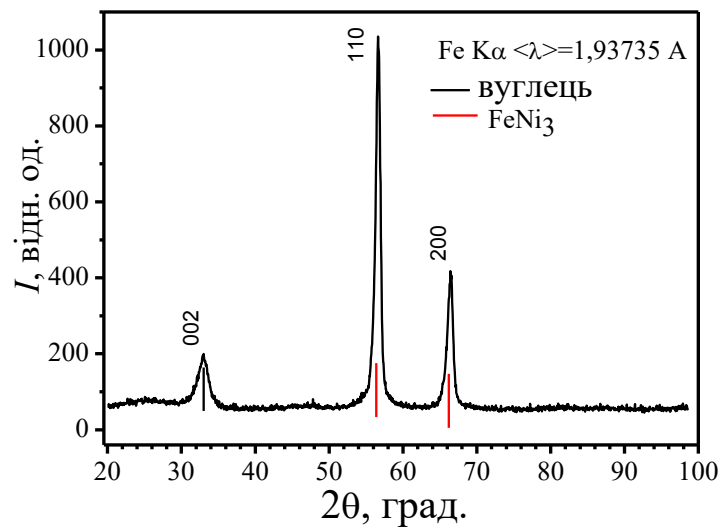
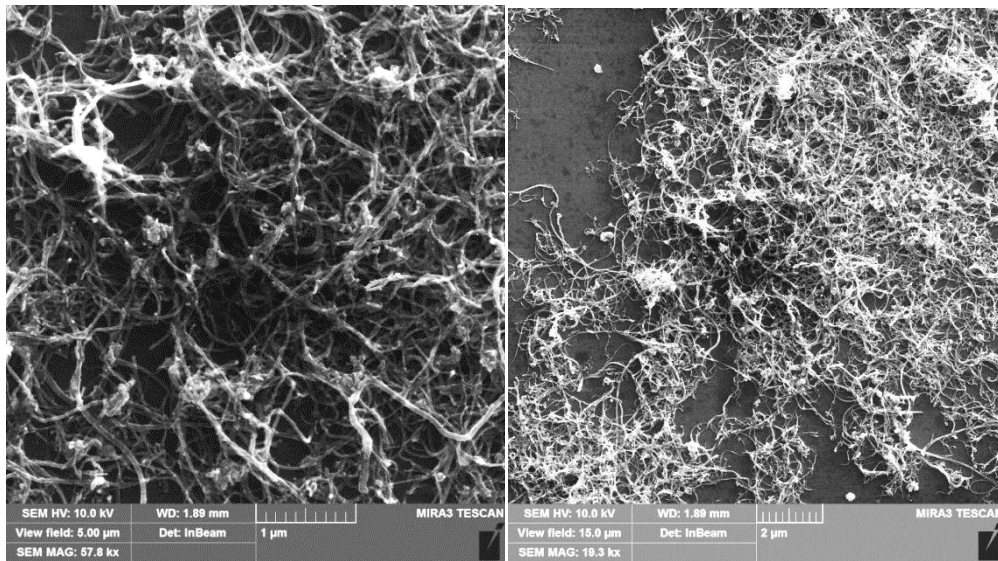


Рис. 3.5. Дифракційний спектр нанопорошку ВНТ- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$.

Аналіз дифракційного спектру нанопорошку ВНТ- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, представленого на рис. 3.5, показує наступне. Широка лінія при $2\theta = 33,02^\circ$ відповідає відбиттю (002) графіту. Інші найбільш інтенсивні відбиття розташовані на кутах $2\theta = 56,53^\circ$, $2\theta = 66,31^\circ$ і ідентифікуються як (101) і (004) відбиття графіту відповідно. Піки при $2\theta = 52,25^\circ$, $2\theta = 61,07^\circ$ і $2\theta = 91,75^\circ$ можна розглядати як (111), (200) відбиття гранецентрованої кубічної (ГЦК) фази сплаву FeNi_3 відповідно, які дуже подібні до ГЦК Ni (JCPDS 01-1260).

3.1.2.2. Дослідження ВНТ модифікованих $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ методом СЕМ

На рис. 3.6 а, б представлено СЕМ зображення (виконані при різних збільшеннях) нанодисперсного порошку ВНТ-60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, який було попередньо дисперговано 1 год в ізопропиловому спирті.



а

б

Рис. 3.6. SEM зображення нанодисперсного порошку ВНТ-60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ після 1 год диспергування

На рис. 3.6 видно, що вуглецеві нанотрубки після модифікування сполукою 60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ сплутані у нитки та мають досить рівномірний розподіл металевої фази (світлі ділянки зображення). Товщини деяких ниток ВНТ модифікованих 60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ сягають 0.1-0.2 мкм, проте більшість ниток тонші. Для аналізу елементного складу нанодисперсного порошку ВНТ-60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ також було використано метод енергодисперсійної спектроскопії. ЕДС мапи для нанопорошку ВНТ-60 ваг.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ показано на рис. 3.7.

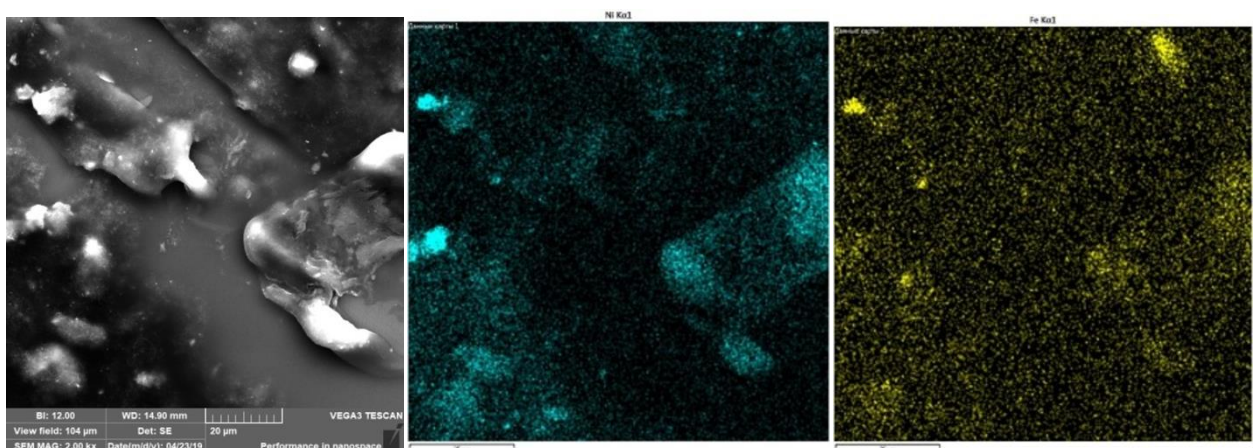


Рис. 3.7. СЕМ зображення нанодисперсного порошку ВНТ-60 ваг.% Ni₈₀Fe₂₀ (а), відповідні мапи ЕДС для Ni (б) і Fe (в)

Аналіз даних, представлених на рис. 3.7, свідчить про наявність елементів Ni та Fe у досліджених нанопорошках ВНТ-Ni₈₀Fe₂₀, причому вміст нікелю перевищує вміст заліза, про що свідчить більш інтенсивне забарвлення відповідної карти ЕДС. У таблиці 3.1 представлено відсотковий елементний склад дослідженого нанопорошку ВНТ-Ni₈₀Fe₂₀.

Таблиця 3.1– Склад нанопорошку ВНТ-Ni₈₀Fe₂₀у вагових %

Спектр	C	O	Si	Fe	Ni
Спектр 1	40.31	0.90	57.45	0.46	0.88
Спектр 2	54.68	1.94	40.38	1.05	1.94
Спектр 3	53.51	1.58	43.75	0.00	1.16
Спектр 4	32.69	0.71	65.95	0.00	0.65
Середнє	45.30	1.28	51.88	0.38	1.16
Відхилення	10.64	0.58	11.93	0.50	0.56
Max	54.68	1.94	65.95	1.05	1.94
Min	32.69	0.71	40.38	0.00	0.65

3.2. Дослідження структурно-морфологічних характеристик ГНП, модифікованих Fe₃O₄.

Нанопорошок ГНП, модифікованих Fe₃O₄, було охарактеризовано за допомогою методу рентгенівської дифракції, СЕМ та спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС).

3.2.1 Структура ГНП, модифікованих Fe_3O_4 .

Фазовий склад і кристалічна структура синтезованих зразків ГНП, модифікованих Fe_3O_4 , було проаналізовано на основі рентгенограми, що представлена на рис. 3.8. Дифракційні піки на $33,52^\circ$, $54,12^\circ$, $57,01^\circ$, $70,46^\circ$ можна віднести до рефлексів графітової структури (002), (100), (101), (004) відповідно.

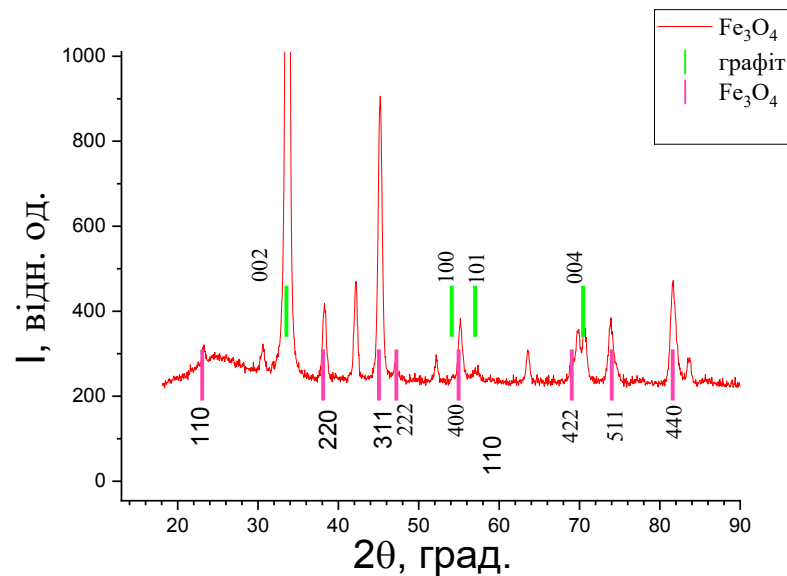


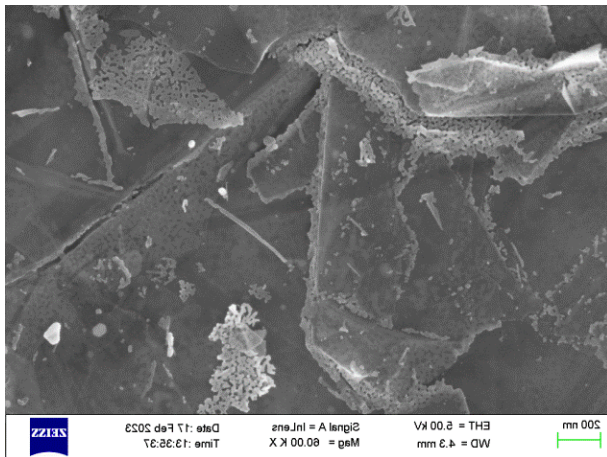
Рис. 3.8. Дифракційний спектр нанопорошку ГНП- Fe_3O_4

Крім того, аналіз рентгенограми, представленої на рис. 3.8, показує, що модифікування ГНП частинками Fe_3O_4 призводить до появи кількох нових піків, які можуть бути індексовані як рефлекси (111), (220), (311), (222) (400), (422), (511) і (440) кристалічної структури кубічної шпінелі Fe_3O_4 . Окрім фази Fe_3O_4 також представлені низькоінтенсивні відбиття, що відповідають фазі Fe_2O_3 .

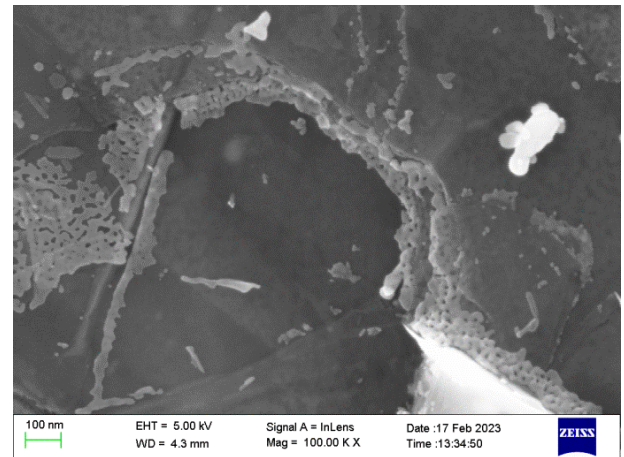
3.2.2 Морфологія ГНП, модифікованих Fe_3O_4 .

Результати СЕМ-досліджень (при різному збільшенні) морфології порошку ГНП- Fe_3O_4 , попередньо диспергованого в етанолі, представлені на зображеннях на рис. 3.9.

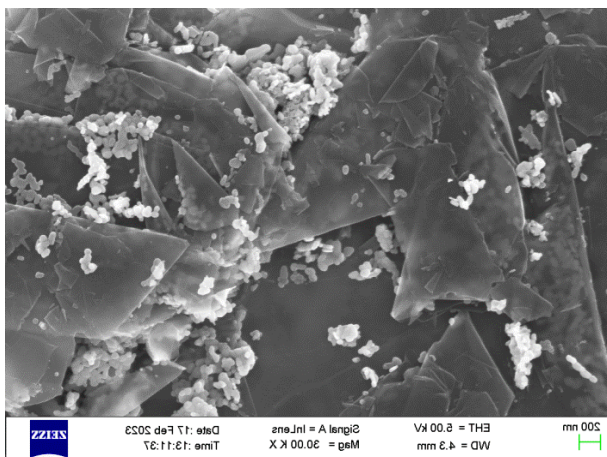
Як видно з рис. 3.9, металева складова нанопорошку ГНП- Fe_3O_4 знаходиться у формі гранул або їх скупчень і досить рівномірно розподілена по поверхні пластин ГНП. СЕМ-зображення нанопорошку ГНП- Fe_3O_4 при більшому збільшенні (рис. 3.9 в, г) показують, що металевий компонент розподілений не тільки на бічних поверхнях ГНП, а й у порах між ГНП. Наночастинки Fe_3O_4 здебільшого округлі і мають діаметр приблизно 40-70 нм (рис. 3.9 д); проте зустрічаються агломерації наночастинок розміром 100-200 нм. Також є окремі ділянки накопичення металевої фази (світліші ділянки зображення) у вигляді агломератів різної форми: сфери, спікули та ін. (рис. 3.9 в, г) розміром 200-800 нм.



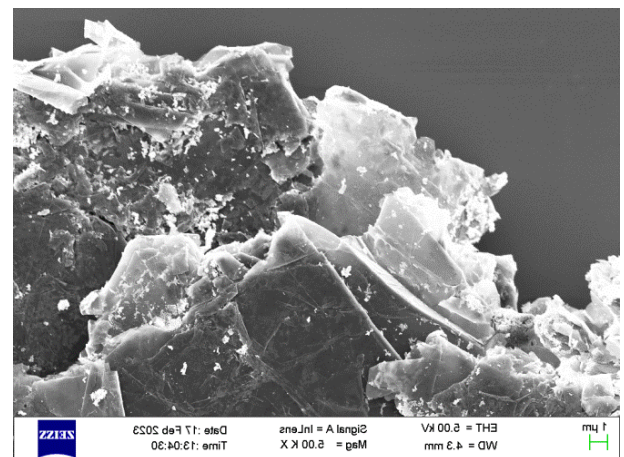
а



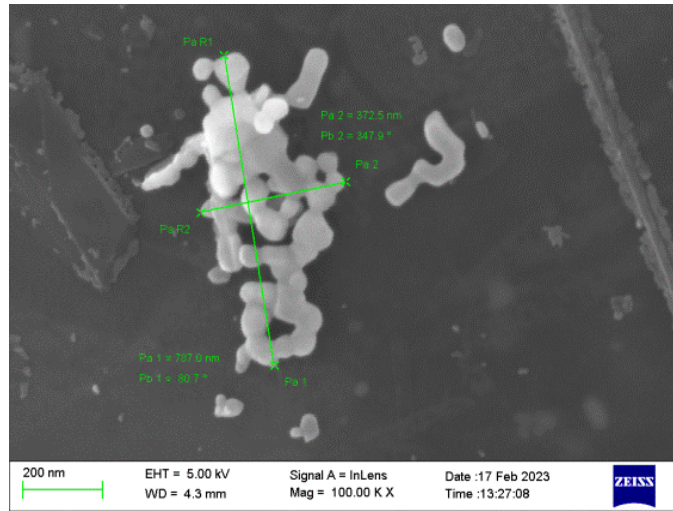
б



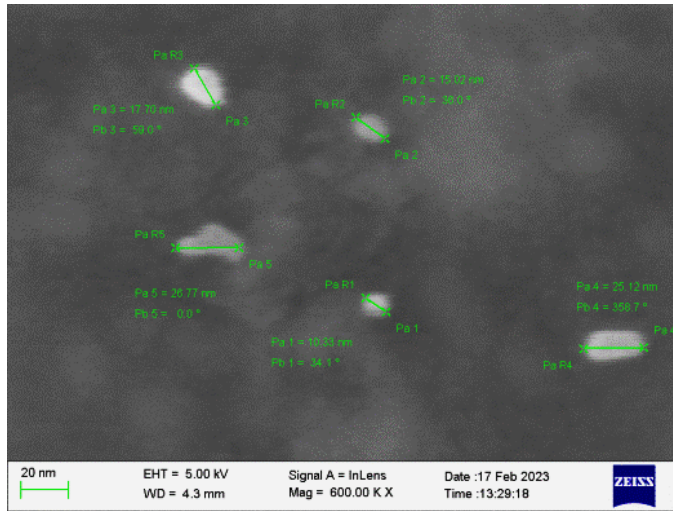
в



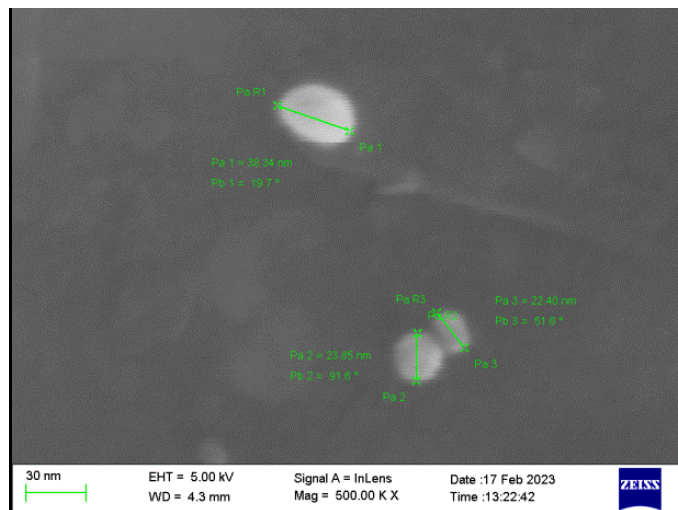
г



Д



e



e

Рис. 3.9. СЕМ-зображення (при різному збільшенні) нанопорошку ГНП-Fe₃O₄

Як відомо, раманівська спектроскопія є потужним і неруйнівним методом для характеристики матеріалів на основі вуглецю, таких як вуглецеві нанотрубки, графен і графеноподібна структура, графіти з різним ступенем досконалості структури [122]. У спектрі монокристалічного ідеального графіту є лише одна інтенсивна смуга. Це так званий G-діапазон ($\nu^1=1580 \text{ см}^{-1}$ і напівширина $\Delta\nu = 12,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$). У спектрах КРС менш впорядкованих графітів з'являється додаткова лінія в області $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$. Ця смуга (D-смуга) пов'язана з порушенням правил відбору через неупорядкованість, кінцевий розмір кристалітів, дефект і повторну гібридизацію атомів вуглецю з sp^2 -стану в sp^3 -стан. Із збільшенням дефектності структури графіту інтенсивність D-смуги зростає. При цьому положення лінії G-діапазону зміщується в інтервалі від 1570 см^{-1} до 1585 см^{-1} , а її півширина збільшується до 25 см^{-1} [123]. Відношення інтенсивності смуги G до смуги D ($I_{G/D}$) зазвичай є мірою sp^2/sp^3 [124].

Результати дослідження спектроскопії КРС для ГНП і ГНП, декорованих Fe_3O_4 , представлені на рис. 3.10. Як показано на рис. 3.10, два піки сигналу виникли при $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ (D-діапазон) і $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ (G-діапазон) для обох типів зразків. Неоднорідність структури ГНП за спектром КРС досить виражена. Спектри КРС, отримані для різних зразків, сильно відрізняються. Для частини зразків спектр КРС подібний до спектру КРС чистого графіту. Співвідношення A_G/A_D досягає 26. Для іншої частини зразків співвідношення A_G/A_D є меншим, з усіх досліджених зразків найменше A_G/A_D становить 3,0 і 2,48. Подібна висока інтенсивність D-лінії, що виникає внаслідок активації в процесі розсіювання першого порядку sp^3 -вуглецю, свідчить про зростання кількості дефектів у шарах графіту або зменшення розміру кристалітів уздовж площин графіту при модифікуванні частинок ГНП частинками Fe_3O_4 .

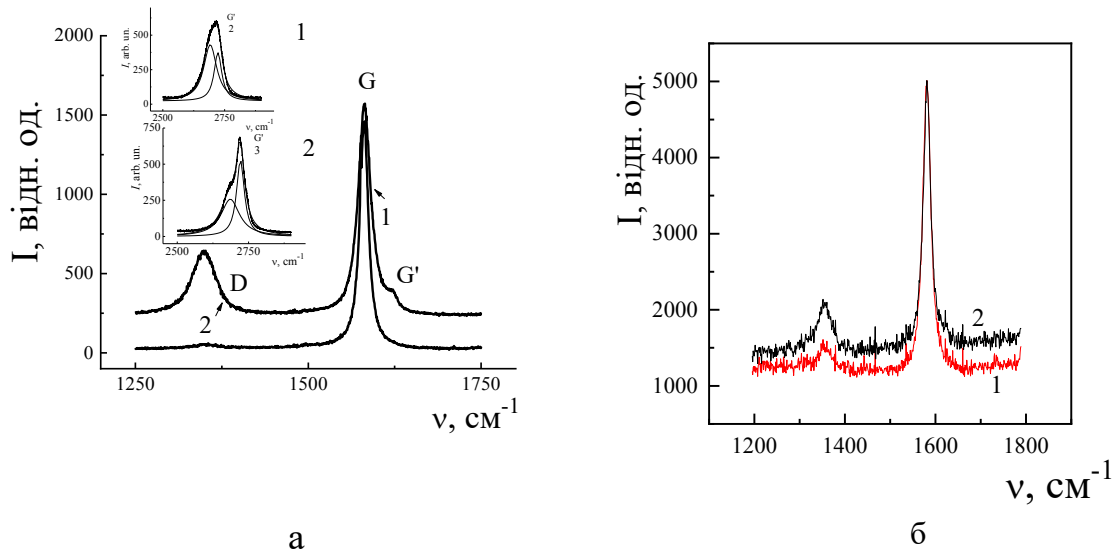


Рис. 3.10. Спектри КРС вихідних ГНП (а) та ГНП-Fe₃O₄ (б)

У таблиці 3.2 представлено профільний аналіз спектрів КРС вихідних зразків графіту та модифікованих зразків. Відношення інтенсивності смуги G до смуги D ($I_{G/D}$) для ГНП-Fe₃O₄ (Таблиця 3.2) становить 2,95-3 для різних точок зразків, що дозволяє припустити, що немає суттєвого зменшення середнього розміру доменів sp^2 при хімічній модифікації ГНП частинками Fe₃O₄.

Таблиця 3.2. Профільний аналіз спектрів КРС вихідних зразків ГНП та модифікованих зразків ГНП-Fe₃O₄

χ_D, cm^{-1}	χ_G, cm^{-1}	$I_{G/D}$
ГНП		
1348,9	1582,0	3.09
1348,9	1582,0	2,44
1350	1582,9	26,7
ГНП-Fe ₃ O ₄		
1368	1579	2,95
1360,15	1581,16	2,38

3.3. Дослідження характеру розподілу наповнювачів ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ та ВНТ-Ni₈₀Fe₂₀ в полімерній матриці

На рис. 3.11 показано оптичні зображення поліетилену, покритого частинками ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ або ВНТ-Ni₈₀Fe₂₀ з різними концентраціями нанокарбону та NiFe: (а) 3 мас.% NiFe-ГНП; (б) 4,5 мас.% NiFe-ГНП; (в) 3 мас.% NiFe-ВНТ; (г) 4,5 мас.% NiFe-ВНТ.

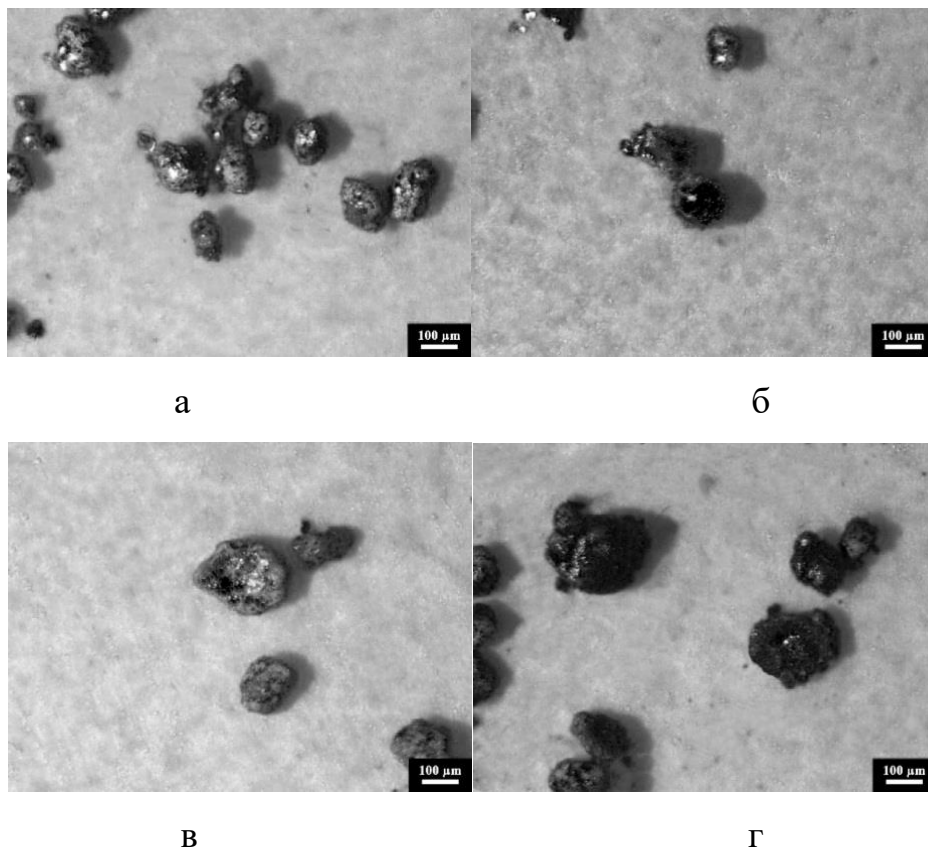


Рис. 3.11. Оптичні зображення поліетилену, покритого частинками ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ або ВНТ-Ni₈₀Fe₂₀ з різними концентраціями нанокарбону та NiFe: (а) 3 мас.% NiFe-ГНП; (б) 4,5 мас.% NiFe-ГНП; (в) 3 мас.% NiFe-ВНТ; (г) 4,5 мас.% NiFe-ВНТ

Як вже було показано, чим вища концентрація порошку ГНП-NiFe, ВНТ-NiFe, тим щільніший вуглецевий шар навколо поліетиленових глобул. Середній розмір глобул поліетилену та модифікованого нанокарбону становить близько 100 мікрон, однак спостерігаються також агломерати розміром 200 мікрон.

На рис. 3.12 представлено типові оптичні зображення зразків поліетилену, що був покритий наночастинками ГНП-60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (а), ВНТ-60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (б) методом гарячого ущільнення.

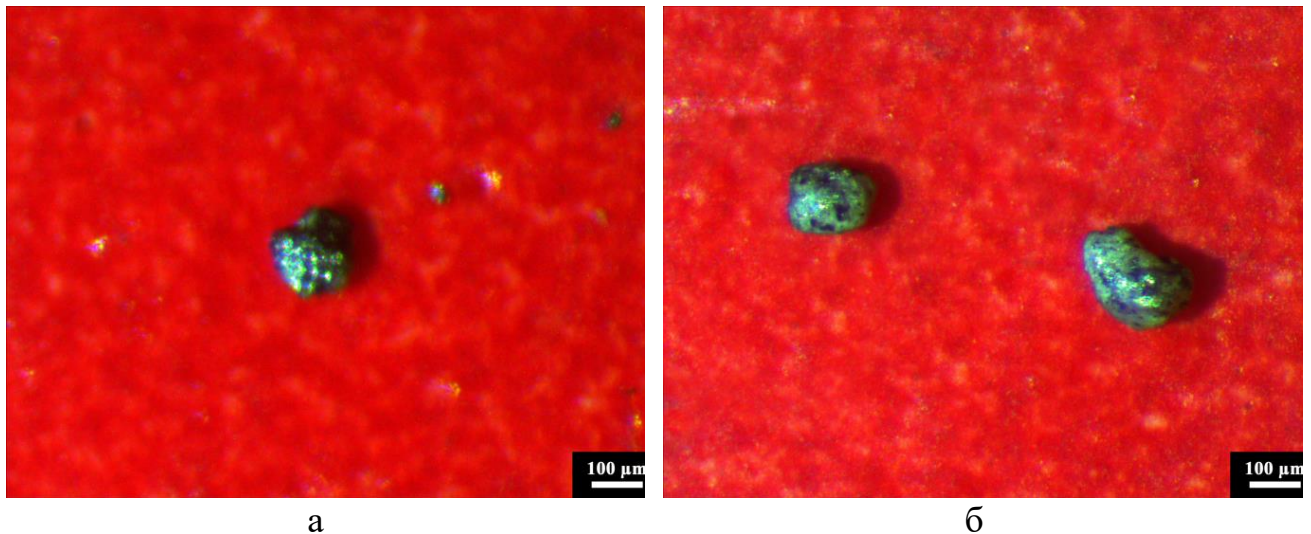


Рис. 3.12. Оптичні зображення нанодисперсного порошку поліетилену, що був покритий наночастинками ГНП-60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (а), ВНТ-60 ваг. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (б).

На рис. 3.13 представлені оптичні зображення композитів ГНП/НВМПЕ та ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ /НВМПЕ, наповнених різним вмістом ГНП. Мікроскопічні дослідження композиційних зразків ГНП/НВМПЕ та ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ /НВМПЕ проводили за допомогою оптичного мікроскопа «Мікмед-1» з насадкою ETREK РСМ-510.

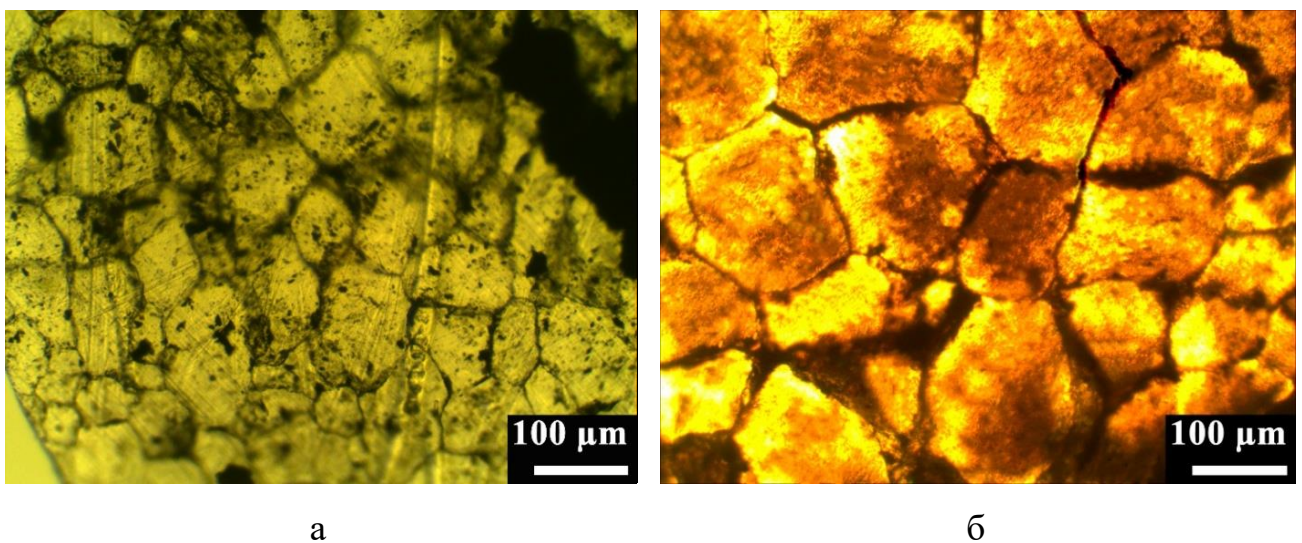


Рис. 3.13. Оптичні зображення утворення провідної мережі ГНП в сегрегованих композитах 0,5 об.% ГНП/НВМПЕ (а) і 0,5 об.% ГНП-FeNi/НВМПЕ (б).

Як видно з рис. 3.13, структура розподілу провідних частинок ГНП відповідає сегрегованій структурі: частинки розташовуються між полімерними гранулами і утворюють провідну мережу з високою локальною щільністю. З аналізу рис. 3.13 випливає, що така сегрегована структура вже формується при вмісті ГНП у композиті 0,5 об.%.

3.4. Висновки по розділу.

На основі аналізу СЕМ-зображень та відповідних карт ЕДС вуглецевих наповнювачів, модифікованих NiFe, показано наявність у синтезованих та досліджених нанопорошках ГНП(ВНТ)-Ni₈₀Fe₂₀ елементів Ni та Fe, причому вміст нікелю перевищує вміст заліза, про що свідчить більш інтенсивне забарвлення відповідної карти ЕДС.

Аналізом рентгеноструктурних даних вуглецевих наповнювачів, модифікованих NiFe, підтверджено, що в синтезованих та досліджених нанопорошках переважає фаза графіту, а компонент Fe₂₀Ni₈₀ переважно містить ГЦК FeNi₃.

Аналізом рентгенограми нанопорошку ГНП-Fe₃O₄ показано, що модифікування ГНП частинками Fe₃O₄ призводить до появи кількох нових піків, які можуть бути індексовані як рефлекси (111), (220), (311), (222) (400), (422), (511) і (440) кристалічної структури кубічної шпінелі Fe₃O₄. Окрім фази Fe₃O₄ також представлені низькоінтенсивні відбиття, що відповідають фазі Fe₂O₃.

Висока інтенсивність D-лінії, що виникає внаслідок активації в процесі розсіювання першого порядку sp³-вуглецю у спектрах КРС нанопорошків ГНП-Fe₃O₄, свідчить про зростання кількості дефектів у шарах графіту або зменшення розміру кристалітів уздовж площин графіту при модифікуванні

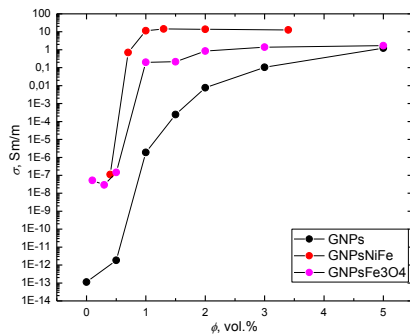
частинок ГНП частинками Fe_3O_4 . Відношення інтенсивності смуги G до смуги D ($I_{G/D}$) для ГНП- Fe_3O_4 становить 2,95-3 для різних точок зразків, що дозволяє припустити, що немає суттєвого зменшення середнього розміру доменів sp^2 при хімічній модифікації ГНП частинками Fe_3O_4 .

На основі дослідження характеру розподілу наповнювача в композиті методом оптичної мікроскопії встановлено, що сегрегована структура вже формується при вмісті ГНП у композиті 0,5 об. %.

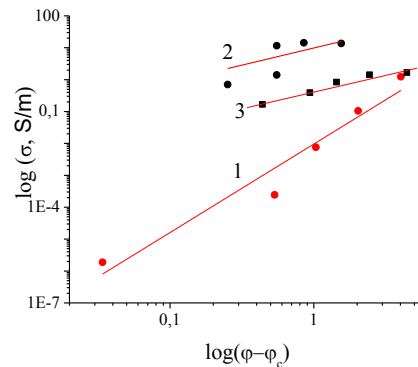
**РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОЧАСТИНОК $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}$ В НАНОКОМПОЗИТАХ З БВНТ ТА
ГНП ТА КОМПОЗИТИВ З ГНП- Fe_3O_4 З СЕГРЕГОВАНОЮ
СТРУКТУРОЮ НАПОВНЮВАЧА ПРОВІДНОГО КЛАСТЕРА**

4.1 Електричні властивості композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП- $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}$)/НВМПЕ та (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера

Досліджено електропровідність на постійному струмі σ_{DC} композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП- $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}$)/НВМПЕ та (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера як функцію об'ємного вмісту ϕ наповнювача; результати показані на рис. 4.1. Електропровідність усіх досліджених систем демонструє перколяційну поведінку з різким збільшенням величини електропровідності при досягненні порогу перколяції ϕ_c , проте форма кривих відрізняється для кожного типу композиту. Проаналізуємо детальніше відмінності та особливості кожної залежності.



а



б

Рис. 4.1. Концентраційні залежності електропровідності композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера (а); концентраційна залежність електропровідності систем ГНП/НВМПЕ (1), (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ (2), (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ (3) з сегрегованою структурою провідного кластера в log-log представленні (б).

Згідно з класичною теорією перколяції, значення порогу перколяції φ_c можна розрахувати шляхом підгонки провідності σ композитів і відповідної об'ємної частки φ наповнювачів у наступному рівнянні [125].

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad (4.1)$$

де σ_0 – провідність повністю наповненого композиту (коли на залежності $\sigma(\varphi)$ досягається плато), а t – критичний показник. Представлені в координатах $\log \sigma \sim \log(\varphi - \varphi_c)$, криві перколяції стають лінійними та дозволяють визначити параметри t і σ_0 . Приклад підгонки для композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП-FeNi)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера показано на рис. 4.1 б. Параметри перколяції всіх досліджуваних систем наведено в табл. 4.1. Поріг перколяції φ_c , параметри t і σ_0 було отримано підгонкою експериментальних даних.

Таблиця 4.1. Параметри φ_c , t і σ_0 для досліджуваних композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера

Композит	φ_c , об.%	t	σ_0 , См/м
ГНП/НВМПЕ	0.97	2.78	9.78
(ГНП-Fe ₃ O ₄)/НВМПЕ	0,56	0.61	0.71
(ГНП-Ni ₈₀ Fe ₂₀)/НВМПЕ	0.45	1.08	$9.6 \cdot 10^{-3}$

Як бачимо, використання ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ та ГНП-Fe₃O₄ як наповнювача у сегрегованих композитах на основі НВМПЕ призводить до значного зниження φ_c в порівнянні з композитами з вихідним наповнювачем ГНП. А саме,

розрахований поріг перколяції становить 0.97 об.%, 0.56 об.% і 0.45 об.% для зразків композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ і (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ, відповідно. Тобто, найнижчі значення порогу перколяції отримано для системи (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера, перколяційний поріг знизився більш, ніж в 2 рази в порівнянні з композитами ГНП/НВМПЕ. Як видно з рис. 4.1, в композитах (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ, (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера збільшення електричної провідності зі збільшенням вмісту наповнювача в композиті більш різке порівняно з композитом ГНП/НВМПЕ. В композитах, де в ролі наповнювача було взято вихідні частинки ГНП, ріст провідності з підвищенням вмісту наповнювача відбувається значно повільніше, ніж в композитах з модифікованим Fe₃O₄, Ni₈₀Fe₂₀ наповнювачем. Такі особливості ходу перколяційних кривих досліджених композитних систем відобразилися на розрахованих значеннях параметрів φ_c , t і σ_0 , як помітно з таблиці 4.1.

Поріг перколяції φ_c , параметри t і σ_0 визначаються структурно-морфологічними характеристиками наповнювача: розміром частинок наповнювача, співвідношенням сторін частинок наповнювача, типом частинок наповнювача та їх електропровідністю. Відомо [126], що електропровідність композиту повністю визначається електропровідним компонентом (у нашому випадку ГНП, ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ та ГНП-Fe₃O₄) та контактним опором між провідними частинками. Модифікація поверхні частинок ГНП призводить до різкого збільшення σ_0 , що визначається електропровідністю частинок наповнювача. Крім того, ГНП можуть розшаруватися в процесі хімічної обробки, що призводить до збільшення їх аспектного співвідношення. На це побічно вказує зменшення параметра t в композитах з ГНП-FeNi та ГНП-Fe₃O₄ в порівнянні з композитами з вихідними ГНП. Відомо, що критичний параметр t представляє розмірність системи. Теоретичне випадкове значення перколяції $1 < t < 1,3$ означає двовимірну систему, тоді як тривимірною системою формується з $1,6 < t < 2$ [127]. Насправді, у багатьох дослідженнях експериментальне значення

t зазвичай відхиляється від теоретичного. Однак значення $t < 2$ і $t > 2$ представляють утворення двовимірної та тривимірної провідних мереж відповідно [128]. Як видно з Таблиці 4.1, значення t становить 2,78 для композиту ГНП/НВМПЕ, що припускає утворення тривимірних провідних мереж, тоді як це значення оцінюється як 1,08 для композиту (ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$)/НВМПЕ, що вказує на утворення двовимірної провідної мережі у системах з ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Найнижчі значення параметру $t=0,61$ отримано для композиту (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ, такі низькі значення, як свідчить аналіз, також відповідають 2Д провідній сітці сегрегованого кластера в композиті.

Іншим важливим фактором для визначення чітко різних порогів перколяції у досліджених композитах є контакт між провідними частинками. Очевидно, що наявність металевих частинок на планарній та бічній поверхнях ГНП призводить до зниження контактного опору між частинками наповнювача, що призводить до підвищення електропровідності композитів з модифікованими ГНП порівняно з композитом ГНП/НВМПЕ.

4.2 Магнітні властивості наночастинок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ в нанокompозитах з БВНТ та ГНП з сегрегованою структурою провідного кластера

На рис. 4.2 а показано петлі гістерезису частинок ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (металева складова порошку становить 60 мас. %) при різних температурах, намагніченість виміряна на 1 грам частинок ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. На рис. 4.2 б та в табл. 4.2 представлені температурні залежності основних магнітних параметрів порошку ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Як видно з рис. 4.2 а, б та табл. 4.2, намагніченість насичення частинок ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ становить 24 емо/г і слабо залежить від температури. З цих даних випливає, що намагніченість насичення металевих наночастинок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, які декорують наночастинки ГНП, становить 40 емо/г (в перерахунку на масовий вміст металевих наночастинок, $24/0,6=40$). З літератури відомо, що для частинок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ мікронного розміру намагніченість насичення становить 73 емо/г [129]. Існує кілька причин для зменшення

намагніченості насичення (M_s) у досліджених порошках частинок ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ порівняно з об'ємними або мікронними частинками $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Як було показано в [130], зі зменшенням розміру частинок їх намагніченість насичення M_s зменшується. Як було показано на рис. 3.2 та рис. 3.3 в Розділі 3, де представлені результати дослідження методом енергодисперсійної спектроскопії, єдиними виявленими елементами в досліджуваному порошку ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ є залізо, нікель, вуглець і кисень. Вуглець і кисень походять з графітових нанолістів та із залишкових кисневмісних функціональних груп на ГНП. Таким чином, можливо, що цей органічний агент сильно взаємодіє з поверхнею наночастинок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Поверхнева намагніченість та анізотропія наночастинок Ni-Fe на ГНП сприяють зменшенню їх намагніченості насичення, і це можна пов'язати зі структурною та магнітною неоднорідністю наночастинок.

Петлі гістерезису на рис. 4.2 а добре узгоджуються з теоретичними кривими для ансамблю однодомених магнітних наночастинок із розорієнтованими осями магнітної анізотропії частинок, отриманими в теорії Стонера-Вольфарта [131]. У теорії Стонера-Вольфарта [131] відношення залишкової намагніченості до намагніченості насичення становить $M_r/M_s=0,5$. Отримане співвідношення цих значень в експерименті при низькій температурі ($T=100$ К) є близьким до теоретичного значення і дорівнює $M_r/M_s=0,45$. Для ансамблю частинок Стонера-Вольфарта коерцитивна сила дорівнює половині величини поля магнітної анізотропії H_a , тобто $H_c=H_a/2$. Використовуючи це співвідношення, можна отримати, що поле магнітної анізотропії наночастинок сплаву $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, що декорує поверхню ГНП, становить $H_a=660$ Ое.

У [130] наночастинки сплаву $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ оцінюють як суперпарамагнетики. У нашому дослідженому зразку порошку розміри частинок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ досить великі, вони мають велике поле магнітної анізотропії, тому навіть при кімнатній температурі вони є феромагнетиками і мають гістерезис з великими значеннями коерцитивної сили (H_c) і залишкової намагніченості (M_r) (див. рис. 4.2 в).

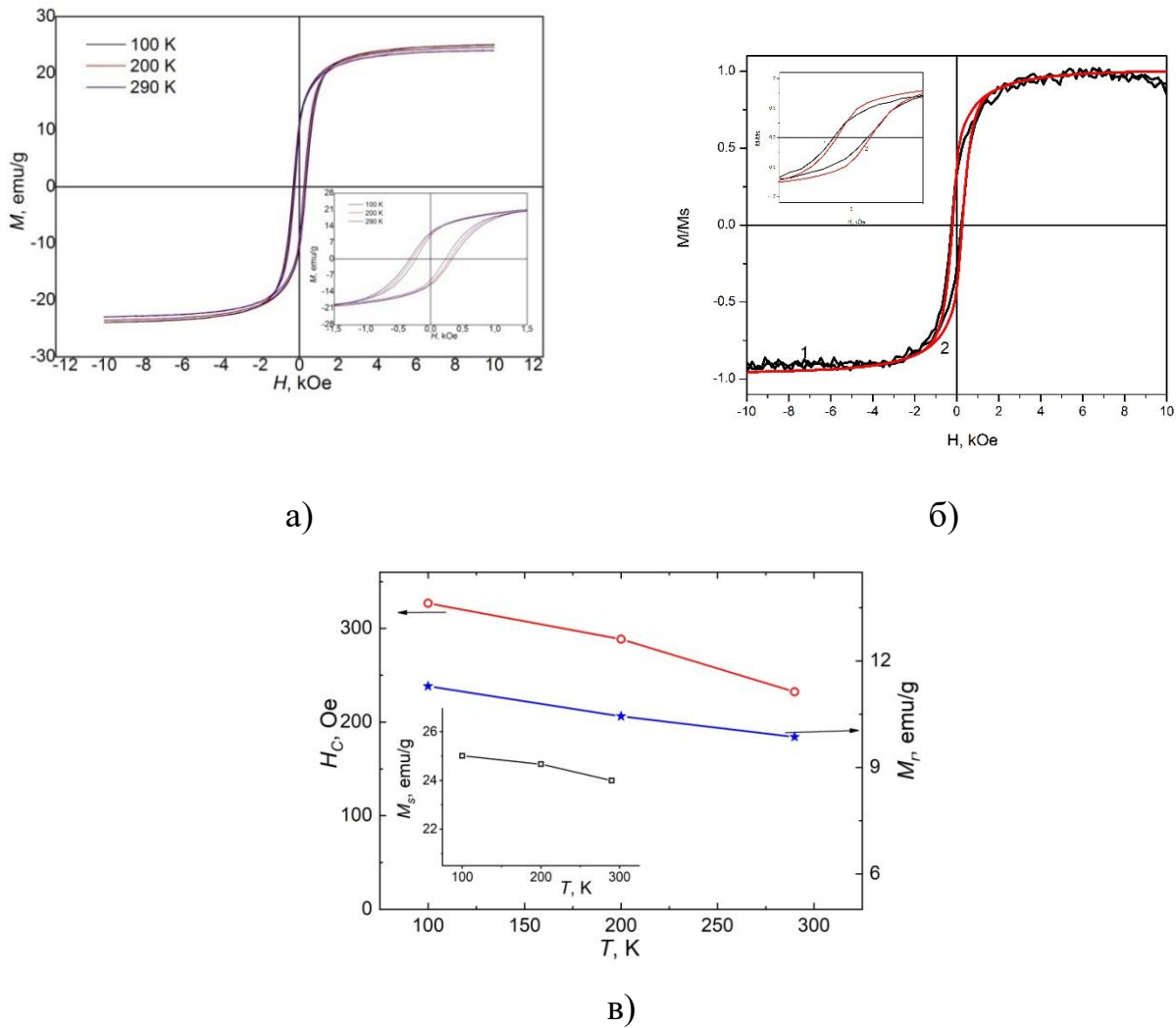


Рис. 4.2. Криві намагнічування частинок порошку ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ (60 мас. % металевої компоненти у порошку), виміряні при різних температурах (а); порошку ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ (крива 1) та композиту 1.45 об. % (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/епоксидна смола (крива 2) (б); температурні залежності намагніченості насичення (M_s), коерцитивної сили (H_c), співвідношення (M_r/M_s) частинок порошку ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ (в).

Отримані значення H_c для частинок порошку ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ (60 мас. % металевої компоненти у порошку) добре збігаються з результатами для композитів вуглецеві нанотрубки - FeNi [132] і є вищими за H_c для композитів з відновленого оксиду графену - Fe₂₀Ni₈₀, які були представлені в [133].

Таблиця 4.2. Температурні залежності залишкової намагніченості (M_r), намагніченості насичення (M_s), коерцитивної сили (H_C), співвідношення M_r/M_s частинок порошку ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ (60 мас. % металевої компоненти у порошку)

T, K	$M_r, \text{e.m.v./Г}$	$M_s, \text{e.m.v./Г}$	H_C, Oe	M_r/M_s
290	9.86	24.00	232.4	0.41
200	10.44	24.67	288.5	0.42
100	11.29	25.01	328.9	0.45

Більш високі значення H_C , отримані для частинок порошку ГНП-Ni₈₀Fe₂₀ (60 мас. % металевої компоненти у порошку), можуть бути пов'язані з вищою внутрішньою деформацією, межею зерна та часткою атомів на поверхні частинок металу через особливості методу синтезу отриманого порошку ГНП-Ni₈₀Fe₂₀. Слід зазначити, що, згідно з теорією Стенера Вольфарта, велике збільшення величини поля магнітної анізотропії та коерцитивної сили в однодомених феромагнітних частинках може бути викликане спотворенням сферичної форми частинок.

Вплив теплових флуктуацій призводить до зменшення залишкової намагніченості та коерцитивної сили з підвищенням температури, однак навіть при кімнатній температурі напрямки магнітних моментів частинок добре блокуються полем їх магнітної анізотропії, а перемагнічення відбувається у вигляді когерентного обертання магнітних моментів частинок іонів.

Таким чином, ми отримали, що Ni₈₀Fe₂₀ є невеликим однодоменим, хаотично орієнтованим скупченням сферичних (або близьких до сферичних) частинок на поверхні ГНП.

Відомо, що комплексна магнітна проникність μ_r близька до статичної проникності μ_s , а на частотах, близьких до резонансної частоти f_r , на яких проникність різко зникає, намагніченість насичення M_s визначає не тільки величину магнітної проникності $\mu_{r,s}$ композиту, а й впливає на частоту магнітного резонансу (f_r). Обидві величини (μ_r і f_r) пов'язані з намагніченістю насичення M_s межею Снука, $f_r(\mu_s-1) \propto M_s$ [134]. Тому, для отримання значних

значень μ_r при високих f_r , необхідно отримати матеріали із високими величинами M_s .

Вплив епоксидного покриття поверхні на магнітні властивості композиту з ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ було досліджено на рис. 4.2 б, де показано петлі гістерезису порошку ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (крива 1) та композиту 1.45 об. % (4.5 мас. %) (ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$)/епоксидна смола (крива 2) при різних температурах. У порівнянні з чистим порошком ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, в композиті 1,45 об. % (ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$)/епоксидна смола форма залежностей $M_s(T)$ залишається незмінною, а коерцитивна сила демонструє приблизно таке ж значення.

Зміни коерцитивної сили приписують змінам розміру зерна магнітних частинок, вбудованих у полімерну матрицю, а також змінам у магнітній взаємодії магнітних частинок. Підвищення H_c у магнітних композитах метал/полімер спостерігалось в кількох роботах: для ВаМ/полістиролу [135], ВаМ/поліетилену [136], частинок ВаМ у кремнеземному ксерогелі [137,138] в основному за рахунок агломерації магнітних частинок у процесі формування композиту, і ефект не залежить від типу полімеру та розміру магнітних частинок. Але також є кілька робіт, де спостерігали зменшення коерцитивної сили для магнітних наночастинок, покритих немагнітною матрицею, коли взаємодія між частинками зменшилася через збільшення розділення частинок [139, 140, 141, 142].

У нашому випадку частинки $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ закріплені на поверхні ГНП і при їх розподілі в полімерній матриці не відбувається ні укрупнення магнітних частинок за рахунок агломерації, ні зміни характеру взаємодії між ними, тому змін H_c не спостерігалось.

Петлі магнітного гістерезису для нанокompозитів 60 мас. %-, 20 мас. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ з БВНТ, виміряних при різних температурах, представлено на рис. 4.3. Прикладене магнітне поле (H) коливається від -10 кЕ до 10 кЕ при температурах 100-290 К. На зразках видно різну ширину петель гістерезису. Феромагнітна поведінка NiFe у нанокompозитах з БВНТ підтверджується насиченням кривої намагніченості в досить малих зовнішніх магнітних полях

при різних температурах.

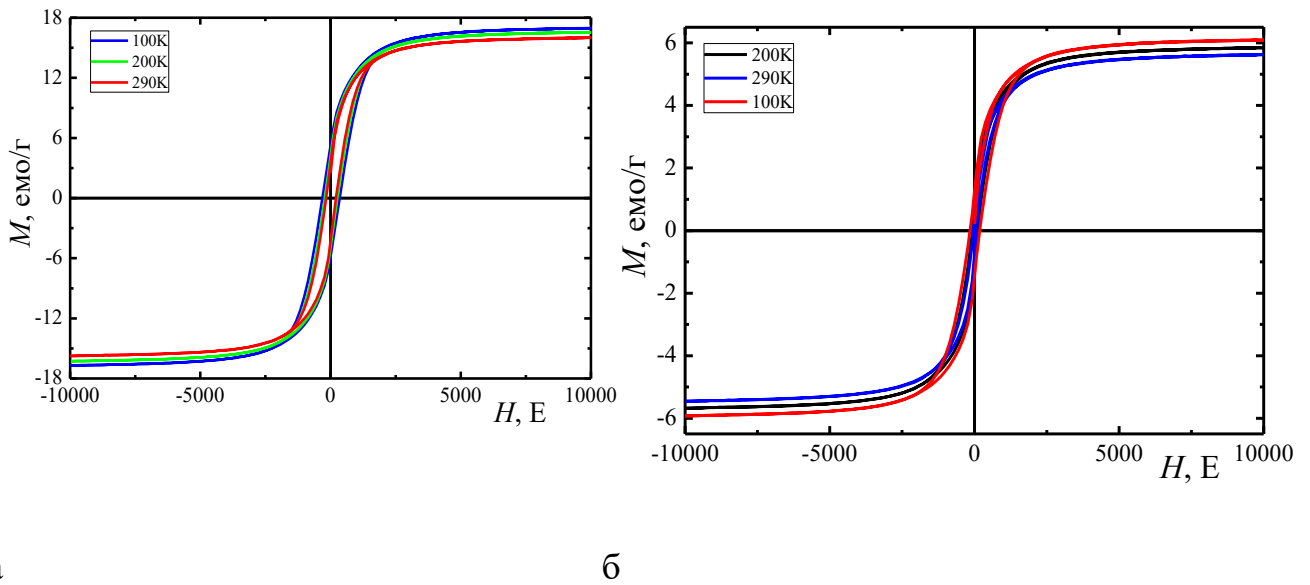


Рис. 4.3. Петлі гістерезису 60 мас. %- (а), 20 мас. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ з БВНТ (б), виміряні при різних температурах;

Зауважимо, що, як показано в роботі [143], БВНТ є парамагнітним матеріалом: насичення магнітного поля в петлі гістерезису для БВНТ не спостерігалось в магнітному діапазоні, хоча БВНТ містять близько 7 мас. % Fe каталізатору, який обов'язково утворюються при їх синтезі. Отже, насичення кривих намагніченості обумовлено виключно властивостями наночастинок NiFe , приєднаних до нанотрубок.

Характерні магнітні параметри: насичення намагніченості (M_s), залишкова намагніченість (M_r), коерцитивна сила (H_c) і відношення M_r/M_s 60 мас. %-, 20 мас. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ в нанокомпозитах з БВНТ для різних температур наведено в табл. 4.3. Як видно з табл. 4.3, насичення намагніченості для нанокомпозитів з 60 мас. % магнітних частинок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ значно перевищує M_s для нанокомпозитів з 20 мас. % магнітних частинок.

Таблиця 4.3–Температурні залежності насичення намагніченості (M_s), залишкової намагніченості (M_r), коерцитивної сили (H_c) і співвідношення M_r/M_s 60 мас. %-, 20 мас. % $Ni_{80}Fe_{20}$ з БВНТ

Наноккомпозити	T , К	M_s , Емо/Г	M_r , Емо /Г	H_c , Е	M_r/M_s
20 мас. % $Ni_{80}Fe_{20}$ зБВНТ	290	5.62	0.37	109.6	0.066
	200	5.85	0.67	178.6	0.115
	100	6.10	1.20	344.4	0.197
60 мас. % $Ni_{80}Fe_{20}$ з БВНТ	290	15.97	3.42	379.1	0.214
	200	16.53	4.11	485.6	0.249
	100	16.98	5.30	662.4	0.312

А саме, M_s для 60 мас. % $Ni_{80}Fe_{20}$ з БВНТ при 290 К перевищує M_s для 20 мас. % $Ni_{80}Fe_{20}$ з БВНТ майже в 3 рази. Усі досліджені структури характеризуються слабкими температурними залежностями їх магнітного параметра M_s . Таким чином, для 20 мас. % $Ni_{80}Fe_{20}$ з БВНТ M_s найбільше залежить від температури і збільшується від 5,6 емо/г при 290 К до 6,1 емо/г при 100 К. Температурні залежності M_r і H_c є сильнішими. Коерцитивне поле H_c істотно зростає при зниженні температури: найбільші зміни також спостерігалися для наноккомпозиту 20 мас. % $Ni_{80}Fe_{20}$ з БВНТ. Залежності представлені на рис. 4.4.

Як показує аналіз літератури, магнітні властивості наночастинок нікелю та заліза сильно залежать від розміру частинок [144]. Автори [145] повідомляють про суперпарамагнітну поведінку синтезованих наночастинок Ni розміром 15 нм без гістерезису та нульових результатів для коерцитивної сили. Об'ємний Ni має феромагнітний характер з коерцитивною силою $H_c = 1,531$ кЕ та залишковою намагніченістю M_r 23,18 Емо/г[146]. Насичення намагніченості M_s в об'ємному нікелі вища і становить 57,8 Емо/г, тоді як для нанорозмірних частинок значення змінюється до $M_s = 2,3$ Емо/г оскільки розмір частинок зменшується[147].

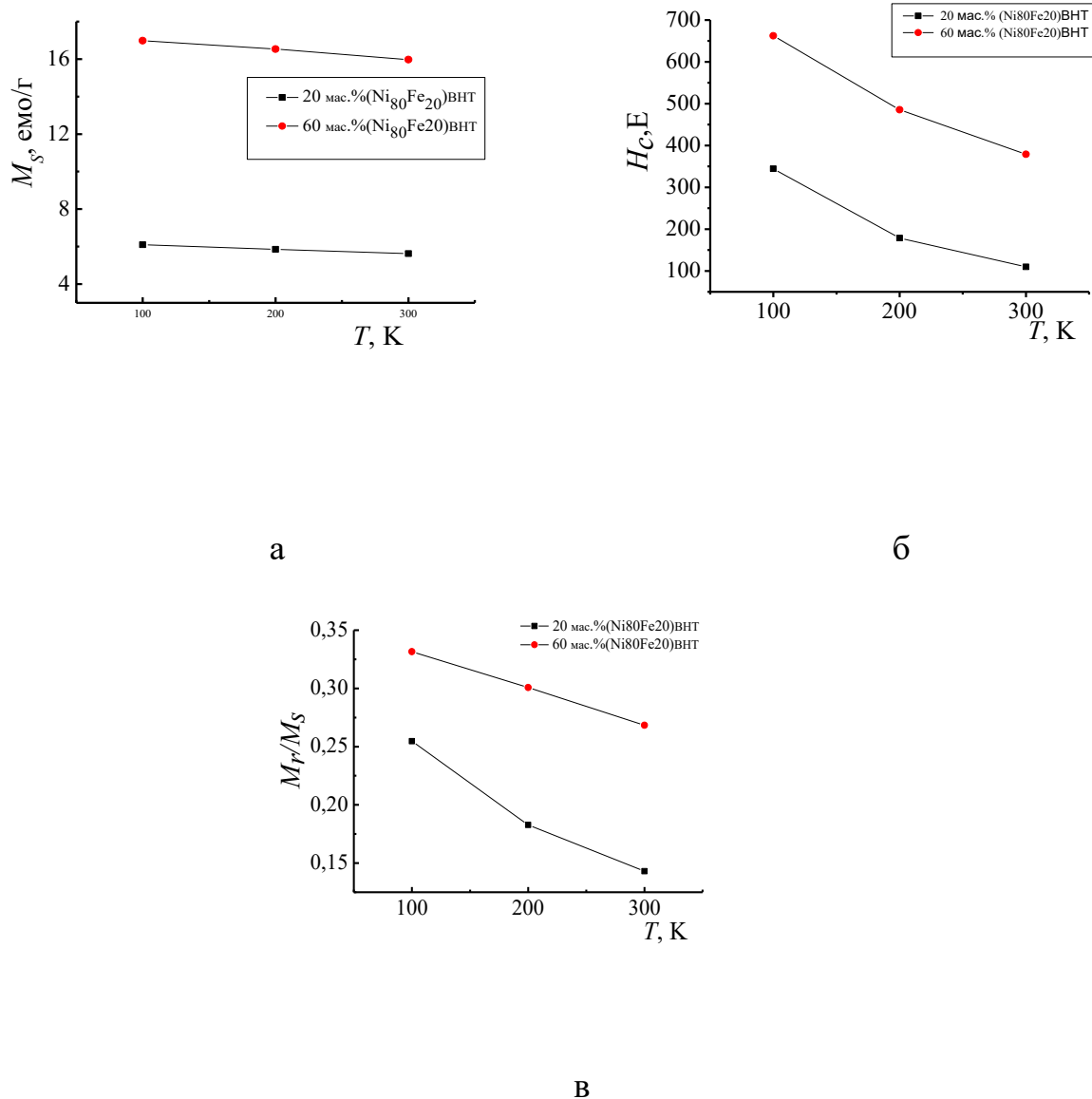


Рис. 4.4. Температурна залежність M_s (а), H_c (б) і M_r/M_s (в) нанокompозитів 60 мас. %-, 20 мас. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ на БВНТ

Наявність ГЦК-фази феромагнітного металу в досліджуваних нанопорошках робить їх магнітно-м'якими за своєю природою. Магнітно-м'які матеріали легко намагнічуються та розмагнічуються слабким зовнішнім магнітним полем завдяки легкому вирівнюванню магнітних доменів уздовж прикладеного магнітного поля в зовнішніх областях, що призводить до меншої коерцитивної сили порівняно з магнітно-твердими матеріалами. Для досліджуваних нанокompозитів 60 мас. %-, 20 мас. % $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ з БВНТ значення M_r/M_s дещо зменшуються з підвищенням температури. Це явище очікується для випадково орієнтованих, заблокованих наночастинок [148]. Відношення M_s/H_c і

співвідношення M_s/M_r можна використовувати як фактор для визначення типу феромагнітних матеріалів, тобто магнітно-м'яких або твердих. Було зроблено висновок, що збільшення концентрації Ni в сплавах Fe-Ni викликає перехід до магнітно-м'яких матеріалів, що видно із значень відношення M_s/M_r .

4.3. Висновки по розділу.

Досліджено електричні та магнітні характеристики отриманих наночастинок та композитів на їх основі і встановлено основні закономірності зміни цих параметрів при зміні фазового та структурно-морфологічного складу наночастинок, їх концентрації в композиті. Зокрема показано, що поєднання переваг сегрегованої структури композиту із синергетичним ефектом від використання гібридного наповнювача ГНП-Ni₈₀Fe₂₀, ГНП-Fe₃O₄ призводить до зменшення порогу перколяції з 0,97 об.% (у випадку наповнювача ГНП) до 0,45 об. % для ГНП-Ni₈₀Fe₂₀, 0,56 об.% для ГНП-Fe₃O₄, тобто, найнижчі значення порогу перколяції отримано для системи (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера. Значення t становить 2,78 для композиту ГНП/НВМПЕ, що припускає утворення тривимірних провідних мереж, тоді як це значення оцінюється як 1,08 для композиту (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ, що вказує на утворення двовимірної провідної мережі у системах з ГНП-Ni₈₀Fe₂₀. Найнижчі значення параметру $t=0,61$ отримано для композиту (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ, такі низькі значення, як свідчить аналіз, також відповідають 2Д провідній сітці сегрегованого кластеру в композиті.

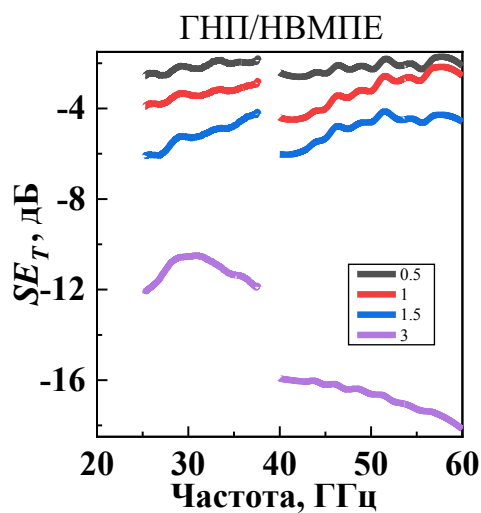
Намагніченість насичення (M_s), залишкова намагніченість (M_r), коерцитивна сила (H_c) та величина M_r/M_s для ВНТ та ГНП, декорованих 20 ваг.%, 60 ваг.% Ni₈₀Fe₂₀ визначається їх вмістом в наноструктурах ВНТ(ГНП)-метал. Результати досліджень магнітних властивостей ГНП, декорованих Fe₂₀Ni₈₀, підтвердили, що Fe₂₀Ni₈₀ є невеликими однодоменними, випадково орієнтованими збірками сферичних (або близьких до сферичних) частинок на поверхні ГНП. Отримано, що намагніченість насичення частинок

ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ становить 25 емо/г, а поле магнітної анізотропії наночастинок сплаву $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, яким декоровано поверхню ГНП, становить $H_a=660$ Ое. Показано, що магнітні характеристики композитів (ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$)/епоксидна смола порівняно з дрібнодисперсним порошком ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ залишаються практично незмінними, що може бути пов'язано з тим, що частинки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ фіксуються на поверхні ГНП і при їх розподілі в полімері не відбувається ні збільшення магнітних частинок внаслідок агломерації, ні зміна характеру взаємодії між ними.

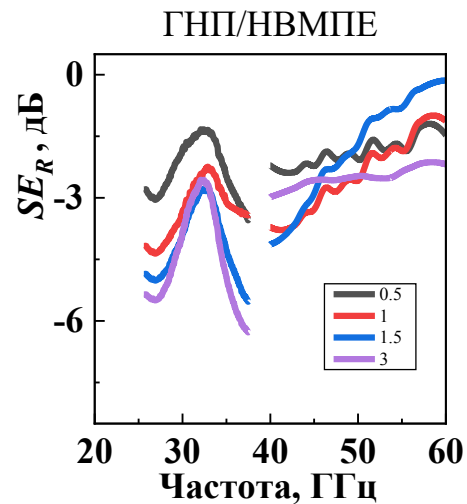
**РОЗДІЛ 5. МІКРОХВИЛЬОВІ
ВЛАСТИВОСТІ СЕГРЕГОВАНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ
ГНП/НВМПЕ, (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ ТА (Ni₈₀Fe₂₀-ГНП)/НВМПЕ**

5.1. Характеристики екранування сегрегованих композитних матеріалів ГНП/НВМПЕ та (Ni₈₀Fe₂₀-ГНП)/НВМПЕ

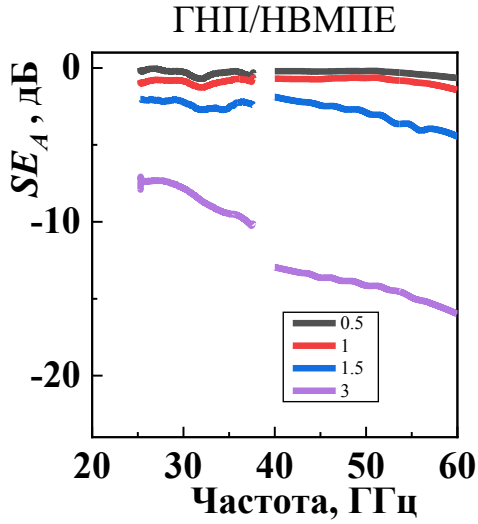
Проведено експериментальні дослідження характеристик екранування сегрегованих композитних матеріалів на основі НВМПЕ та наповнювачів ГНП, (Ni₈₀Fe₂₀-ГНП) та (Fe₃O₄-ГНП). На рис. 5.1 показані частотні залежності параметрів взаємодії ЕМВ та композитів, а саме SET, SEA та SER зразків ГНП/НВМПЕ (рис. 5.1 а, б, в), (ГНП-Ni₈₀Fe₂₀)/НВМПЕ (рис. 5.1 г, д, е) та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ (рис. 5.1 є, ж, з) з різним вмістом наповнювача у діапазоні частот 26–38 ГГц та 40–60 ГГц. Досліджували зразки композитів товщиною 1,0 мм.



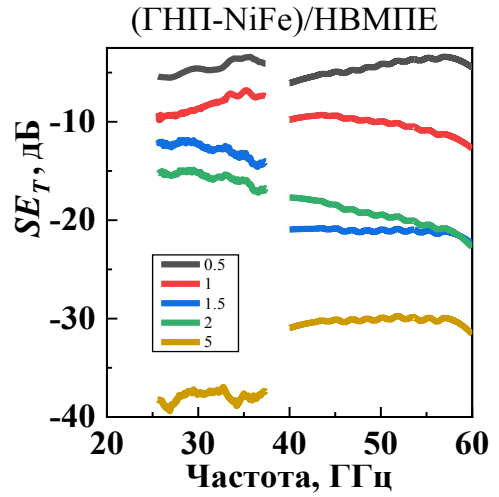
а)



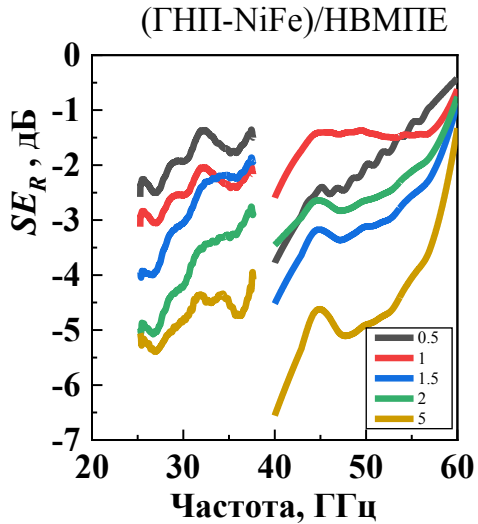
б)



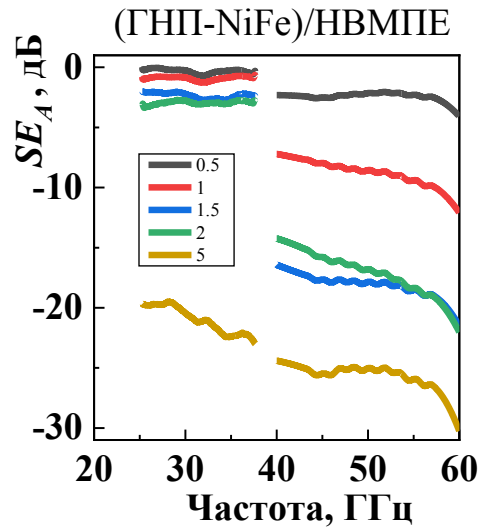
б)



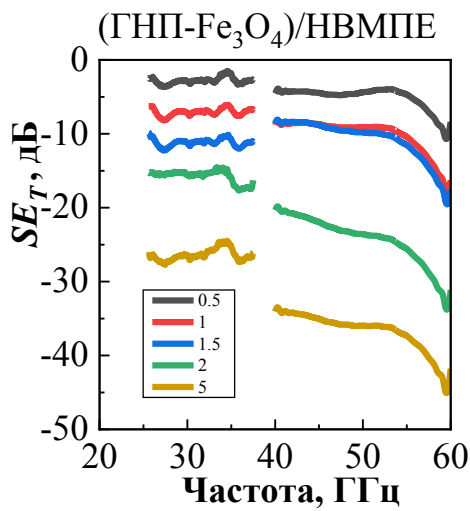
в)



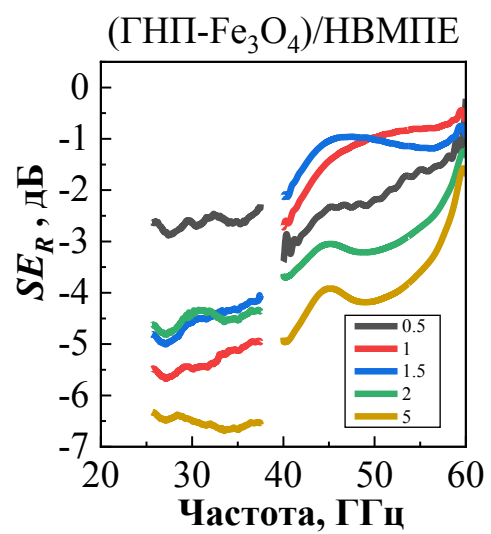
г)



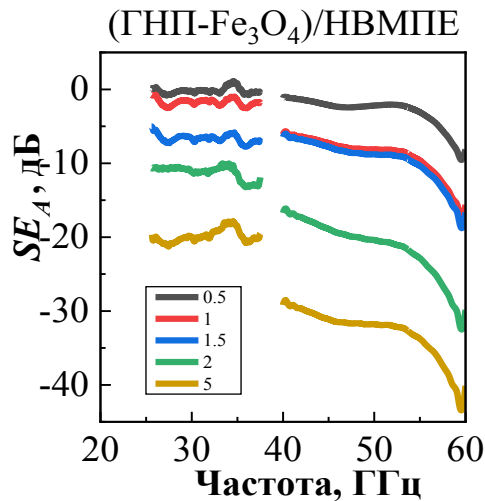
д)



е)



ж)



з)

Рис. 5.1. Частотні залежності SET, SER та SEA сегрегованих композитів ГНП/НВМПЕ (а, б, в) і (ГНП-NiFe)/НВМПЕ (г, д, е), (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ товщиною 1,0 мм при різному вмісті наповнювача. Криві а, б, в: 0,5 об. % ГНП; 1 об. % ГНП; 1,5 об. % ГНП; 2 об. % ГНП; 3 об. % ГНП; 5 об. % ГНП. Криві г, д, е: 0,5 об. % (ГНП-NiFe); 1 об. % (ГНП-NiFe); 1,5 об. % (ГНП-NiFe); 2 об. % (ГНП-NiFe); 3 об. % (ГНП-NiFe); 5 об. % (ГНП-NiFe). Криві є, ж, з: 0,5 об. % (ГНП-Fe₃O₄); 1 об. % (ГНП-Fe₃O₄); 1,5 об. % (ГНП-Fe₃O₄); 2 об. % (ГНП-Fe₃O₄); 3 об. % (ГНП-Fe₃O₄); 5 об. % (ГНП-Fe₃O₄)

З рис. 5.1 видно, що всі досліджені зразки демонструють слабку частотну залежність у вимірюваному діапазоні, а SET, SEA та SER збільшуються зі збільшенням вмісту наповнювачів. Тому, на рис. 5.2 наведено дані, що ілюструють концентраційну залежність параметрів взаємодії композитів з ЕМВ SET, SEA та SER для досліджених зразків. Видно, що криві частотних залежностей SET, SEA слабо залежать від частоти в діапазоні частот 25-30 ГГц, але в діапазоні 33-34 ГГц для всіх досліджених зразків композитів з сегрегованою структурою (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ спостерігається специфічний резонансний пік і його положення не залежить від вмісту наповнювача в композиті. Ця особливість відмічена також і для КМ (ГНП-NiFe)/НВМПЕ. Як показано в [149], виготовлення композиту при високих тисках (120 МПа) призводить до побудови високоорієнтованої сегрегованої структури, в якій

незвичайний резонансний пік з'явився на частотних залежностях SE через особливу анізотропну сегреговану структуру. Багаторазові відбиття ЕМВв зразках з сегрегованою структурою провідного кластера на межі полімерної матриці та провідного шару є додатковими механізмами поглинання в сегрегованих масивах. Підвищення тиску при формуванні сегрегованого композиту призводить до структурної анізотропії полімерної матриці та багаторазового відбиття електромагнітних хвиль певної частоти в орієнтованих кластерах, що є причиною появи резонансного піку за рахунок морфології композиту. В нашому випадку композити з сегрегованою структурою (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ та (ГНП-NiFe)/НВМПЕ були отримані при тиску в комірці 50 МПа, що перевищує загальноприйнятий тиск пресування (10 МПа), тому цілком логічно припустити, що спостережувані аномалії частотних залежностей пов'язані з проявом конструктивної інтерференції, викликані структурною анізотропією полімерної матриці в процесі формування.

Аналіз рис. 5.2 дозволяє зробити наступний висновок: (i) як SET, так і SEA значно зростають із збільшенням концентрації наповнювача для обох типів композитів і (ii) значення SEA набагато вищі, ніж значення SER. Це свідчить про провідну роль SEA в електромагнітному екрануванні для обох типів досліджених сегрегованих композитів (ГНП/НВМПЕ і (ГНП-NiFe)/НВМПЕ). (iii) SER практично не залежить від концентрації наповнювача в КМ, спостерігається дуже слабка зміна величини; (iv) різниця між значеннями SEA та SER збільшується зі збільшенням додавання наповнювачів.

Також з аналізу рис. 5.1 та рис. 5.2 можна помітити істотне підвищення екрануючих характеристик композитів з декорованим NiFe наповнювачем ГНП в порівнянні з композитами з вихідними ГНП. Примітно, що сегреговані системи з наповнювачем ГНП-NiFe демонструють набагато вищу величину SET, ніж у композитів з чистим ГНП. Коефіцієнт пропускання T становить $1,7 \times 10^{-4}$ при вмісті ГНП-NiFe 4 об. % в сегрегованому композиті, тоді як значення T для композиту ГНП/НВМПЕ більш ніж на два порядки вище ($3,5 \times 10^{-2}$) при тій же концентрації наповнювача. Такі високі значення SET для

зразків сегрегованих композитів NiFe-ГНП/НВМПЕ показують, що менше 0,1% електромагнітної потужності може проходити через шар матеріалу товщиною 1 мм при концентрації наповнювача $\geq 1,5$ об. %. Така ефективність екранування може бути досягнута в композитах ГНП/НВМПЕ при набагато вищій концентрації ГНП, що складає ≥ 4 об. % ГНП. Слід зазначити (див. таблицю 5.1), що така висока ефективність екранування ЕМВ по параметру SET у багатьох випадках набагато перевершує раніше досліджені значення для вуглець/полімерних композитів і досягається при істотно менших навантаженнях наповнювача.

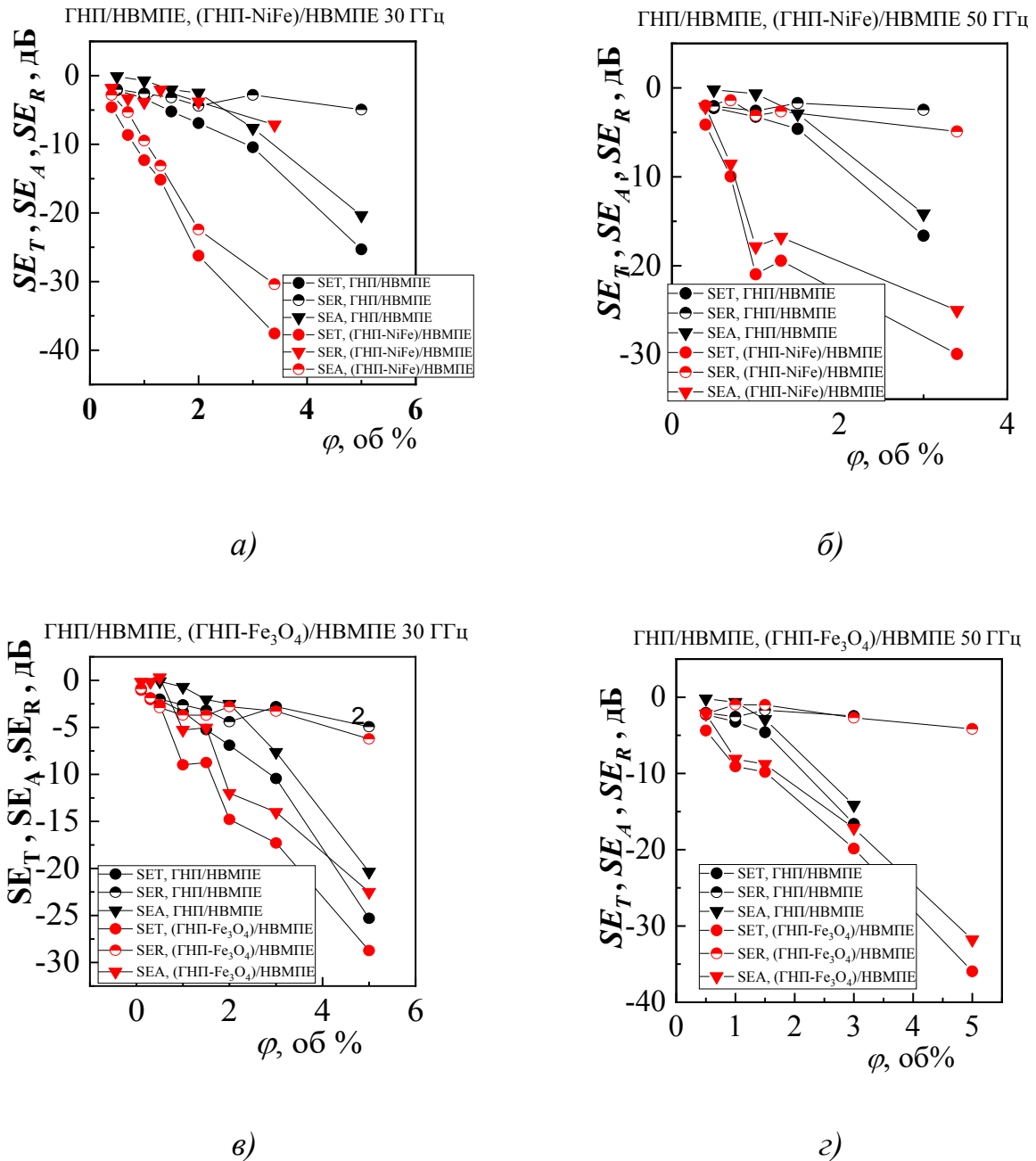


Рис. 5.2. Концентраційні залежності параметрів SET, SEA та SER сегрегованих композитів (ГНП-NiFe)/НВМПЕ (а, б), (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ (в, г) на частоті 30 ГГц, 50 ГГц.

Як і у випадку порівняння властивостей електромагнітного екранування сегрегованих композитів ГНП/НВМПЕ та (ГНП-NiFe)/НВМПЕ, при порівнянні ГНП/НВМПЕ та ГНП-Fe₃O₄/НВМПЕ можна також спостерігати суттєве підвищення захисних характеристик композитів (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ порівняно з композитами ГНП/НВМПЕ (рис. 5.2 в, г). Слід зазначити, що сегреговані композити з наповнювачем ГНП-Fe₃O₄ демонструють значно вищі

значення SE_T , ніж у композитах з чистим ГНП. Як видно з рис. 5.2 в, г, коефіцієнт переходу різкіше зменшується зі збільшенням вмісту наповнювача для систем (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ, ніж для ГНП/НВМПЕ, і навіть при 5 об.% наповнювача в сегрегованих композитах (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕТ становить $1,3 \times 10^{-1}$ що більш ніж у три рази вище ($3,5 \times 10^{-2}$), ніж для композитів ГНП/НВМПЕ при тій же концентрації наповнювача.

Як видно з рис. 5.2 в, г, SE_T і SEA для систем (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ та ГНП/НВМПЕ значно зросли із збільшенням концентрації наповнювача, тоді як зміна SER незначна, величина SER залишалася низькою при збільшенні концентрації наповнювачів до 3 об.% і практично не залежала від типу сегрегованого композиту. Отже, значення $(SER)_{3\%}/(SER)_{0,5\%}$ дорівнює 1,1, а $(SEA)_{3\%}/(SEA)_{0,5\%} = 80$. Крім того, значення SEA набагато вищі, ніж значення SER , і різниця між значеннями SEA та SER збільшується зі збільшенням додавання наповнювачів. Це вказує на важливу роль SEA в електромагнітному екрануванні для всіх типів досліджених сегрегованих композитів. Подальше збільшення вмісту наповнювача сприяє формуванню провідної мережі, тому SEA та SER збільшуються. Цей результат демонструє, що декорування наповнювача частинками Fe_3O_4 не тільки послаблює електромагнітні хвилі шляхом відбиття, але й поглинає мікрохвилі через зміну магнітних властивостей.

Таблиця 5.1 – Середні значення характеристики SE_T для різних полімерних композитів з вуглецем

ПС – полістирен, НВМПЕ – надвисокомолекулярний поліетилен, ПП – поліпропілен, ВОГ – відновлений оксид графіту, ПМК – полімолочна кислота, ПЕІ-ПМК – поліефірімідполімолочної кислоти, ВС – вуглецева сажа

Композит	Товщина зразка, мм	Вміст наповнювача	Частота смуги, ГГц	SE_T , дБ	Посилення
(ВС)-(НВМПЕ)/ПП	2	15 мас. %	12–24	27.29	[150]
G1-ВНТЗ/УН	2.1	15 мас. %	8–12	81.8	[150]

ВНТ/епоксидна смола	2	15 мас. %	8–12	17	[151]
ПСВОГ	2	10 мас. %	1–20	29.7	[152]
ПМК/ ВОГ	1.5	15 мас. %	9–12	17	[153]
ПС ВОГ	2	15 мас. %	8–12	21.4	[154]
ПЕІ/ВОГ	2.3	10 мас. %	8.2–12.4	22	[155]
ПС ВОГ	2.5	30 мас. %	8.2–12.4	29	[156]
ПС ВОГ	2	10 мас. %	1–20	29.7	[156156]
ГНП/НВМПЕ	1	5 об. %	25–37	25.3	Наш результат
(ГНП-NiFe)/НВМПЕ	1	3.4 об. %	25–37	37.9	Наш результат
ПЕІ ВОГ/Fe ₃ O ₄	1.8	10 мас. %	8.2–12.4	17	[157]

Як було зазначено в розділі 1, рівняння (1.6) і (1.8) вказують на сильну залежність ефективності екранування SE_T від електропровідності σ та товщини d матеріалів. Висока електропровідність і товстий екрануючий матеріал забезпечують більші значення екранування ЕМВ.

Зв'язки між параметрами ефективності екранування (SET, SER, SEA) та провідністю представлені на рис. 5.3 для всіх досліджуваних композитів на частотах $f=30$ ГГц та $f=50$ ГГц. Як видно з рис. 5.3, композити NiFe-ГНП/НВМПЕ та ГНП/НВМПЕ ведуть себе аналогічно, підвищення ефективності екранування відбувається при провідності вище 10^{-4} См/м і дуже різко зростає при провідності вище 10^{-3} См/см.

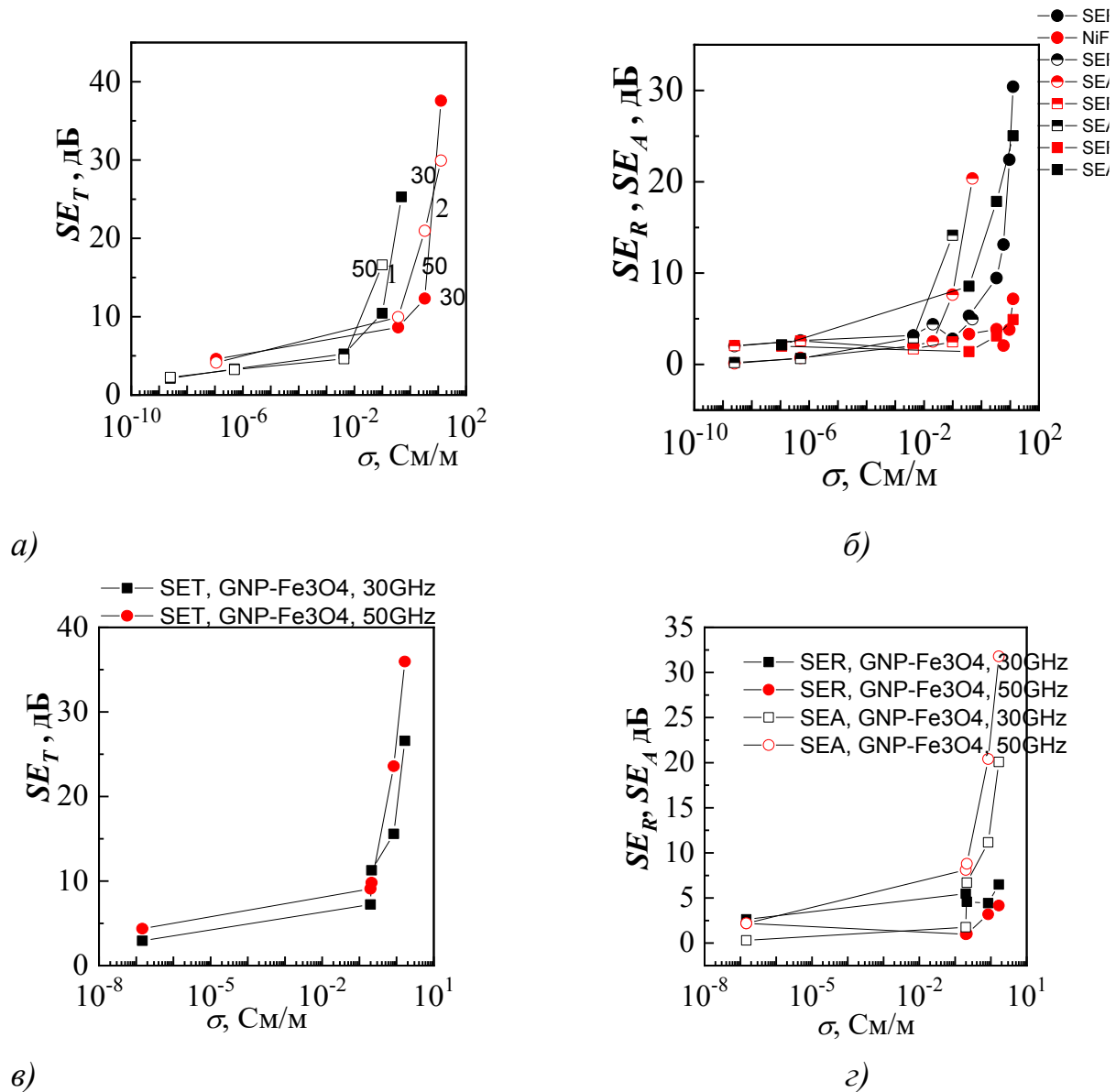


Рис. 5.3. Співвідношення між електропровідністю σ_{DC} та коефіцієнтом проходження SE_T (а, в) та SE_R , SE_A (б, г) гібридних композитів із сегрегованою структурою ГНП/НВМПЕ та(ГНП-NiFe)/НВМПЕ (а, б), (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ (в, г) на частоті 30 ГГц,50 ГГц

Таким чином, невеликі зміни DC-електропровідності вище порогу перколяції вказують на значне підвищення ефективності екранування ЕМВ за рахунок SE_A в той час як SE_R лишається не таким чутливим до незначних змін електропровідності. Значне зростання електропровідності та зниження перколяційного порогу композитів з наповнювачем (ГНП-NiFe) в порівнянні з чистим ГНП може бути однією з причин покращення SE_A . Товщина скін-шару також важливий параметр, визначає різницю у значеннях SE_A для матеріалів

однакової товщини d . Інтенсивність електромагнітного поля в матеріалі на товщині δ спадає на $1/e$ від свого початкового значення на поверхні. Товщина скін-шару у композитах з різними наповнювачами наведена на рис. 5.4 (для частоти 30.0 ГГц). У обчисленнях ми прийняли $\mu_r = 1$, що справедливо для немагнітного середовища, яким є композити ГНП/НВМПЕ. Для композитів (ГНП-NiFe)/НВМПЕ, значення μ_r можуть перевищувати 1 за рахунок феромагнітних частинок NiFe, що знаходяться на ГНП. Як видно з рис. 5.4, заміщення вихідного наповнювача (ГНП) декорованим (ГНП-NiFe) супроводжується різким зменшенням товщини скін-шару. Так, товщина скін-шару для зразків (ГНП-NiFe)/НВМПЕ знаходиться в діапазоні ≤ 0.46 мм при вмісті наповнювача ≥ 0.4 об. %. Отже, ця величина значно менше, ніж товщина досліджених зразків (1.0 мм). Саме тому композити (ГНП-NiFe)/НВМПЕ виявляють такі чудові екрануючі властивості при низькому вмісті наповнювача, тоді як умова $d \geq \delta$ у композитах ГНП/НВМПЕ задовольняється лише при вмісті ГНП в зразках 3 об. % та вище.

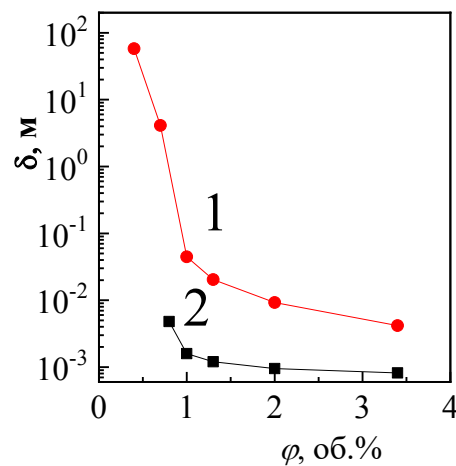


Рис. 5.4. Співвідношення між вмістом наповнювача та товщини скін-шару сегрегованих композитів ГНП/НВМПЕ (1) та (ГНП-NiFe)/НВМПЕ (2) на частоті $f=30$ ГГц

Серед інших причин (окрім електропровідності) високої ефективності екранування є важлива роль множинного відбивання електромагнітних хвиль всередині зразка композиту з гетерогенною структурою, що особливо має

значення у випадку композитів з сегрегованою структурою. Зазвичай множинні відбивання зменшують загальне екранування, якщо екран тонший за товщину скин-шару, а якщо екран товщий за товщину скин-шару, то ними можна знехтувати. При формуванні сегрегованої структури у матеріалі з'являється вагома частка міжфазних областей, що важливо для множинних відбивань. Так як гранули НВМПЕ у композиті покриті провідними частинками наповнювача, це являє собою міжфазні області у провідній сітці, на яких відбуваються множинні відбивання ЕМВ, і, як результат, спостерігається збільшення ефективного екранування за рахунок додаткового поглинання у сегрегованій структурі (див. рис. 5.5).

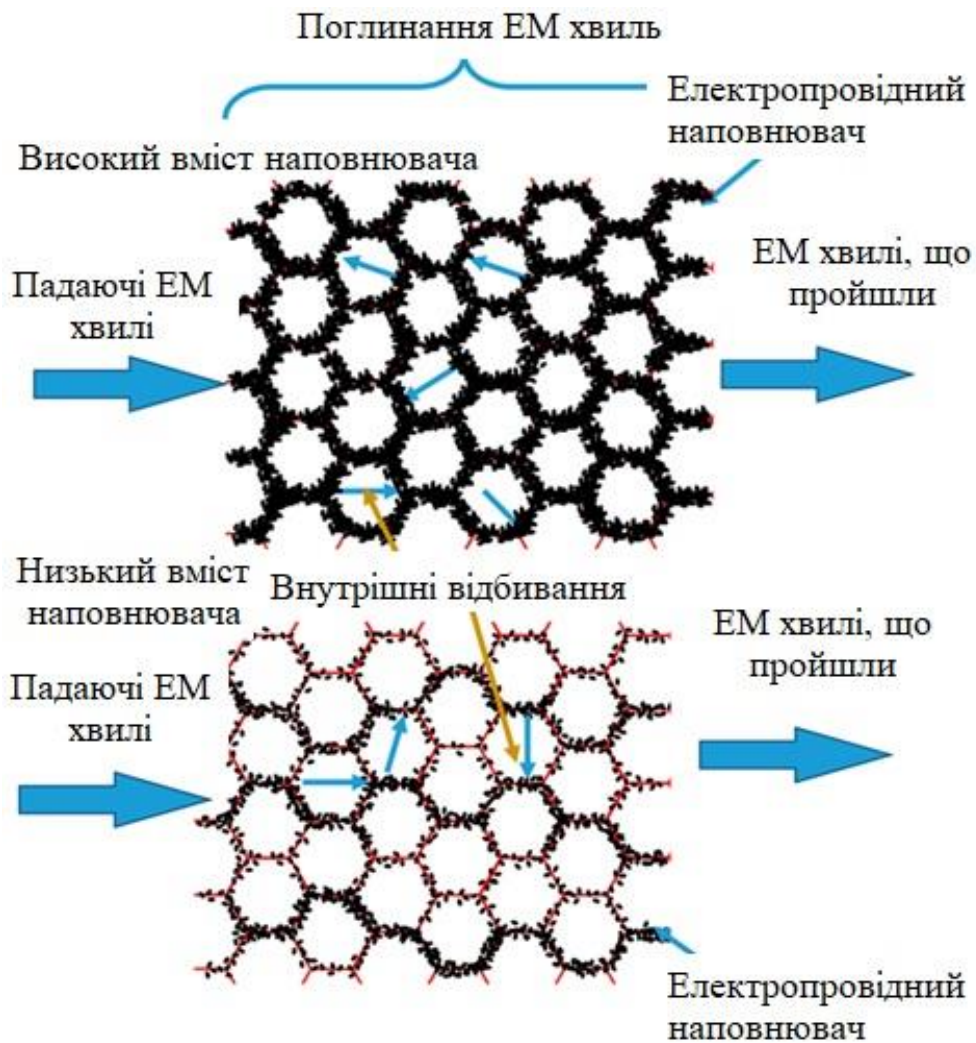


Рис. 5.5. Схематичне зображення механізму електромагнітного захисту у сегрегованих полімерних композитах ГНП/НВМПЕ з різним вмістом наповнювачів

Інша особливість, виявлена при порівнянні залежностей SE_T (σ_{DC}), пов'язана зі зсувом кривої SE_T (σ_{DC}) для композитів ГНП/НВМПЕ в область нижчих провідностей (див. рис. 5.3). Варто зазначити, що об'ємний вміст ГНП в композиті, що відповідає певній електропровідності, значно вищий у системах (ГНП-NiFe)/НВМПЕ. Отже, кількість провідних ланцюгів у сформованому провідному кластері зростає при збільшенні вмісту провідного наповнювача, як і кількість міжфазних областей між ГНП та НВМПЕ (див. рис. 5.5). Це означає, що внутрішні множинні відбиття також зростають. В той же час, максимальний вміст наповнювача у сегрегованих системах обмежений через деградацію механічних властивостей матеріалу. Цей концентраційний ліміт складає близько $\sim 12-15$ об. % для композитів ГНП/НВМПЕ. Зміни електропровідності композиту незначні при збільшенні вмісту ГНП понад 2 % у сегрегованих композитах ГНП/НВМПЕ (див. рис. 5.3), максимальне значення SE_T складає 28 дБ для композитів ГНП/НВМПЕ товщиною 1 мм. $SE_T \geq 40$ дБ отримано для композитів (ГНП-NiFe)/НВМПЕ при вмісті наповнювача ≤ 3.5 об. %. Подальше збільшення вмісту ГНП призведе до збільшення кількості провідних ланцюгів, отже, за рахунок внутрішніх множинних відбивань зросте ефективність екранування.

У співвідношення (1.6) потрібно додати деяку поправку, що пов'язана з внутрішніми множинними відбиваннями SE_{MRI}^* . Так як прямі вимірювання величини SE_I^* ускладнені, більш прийнятно врахувати її в поглинанні ефективності екранування, тобто, включити $m \cdot SE_{MRI}^*$ в SE_A для сегрегованих композитів. Для визначення ролі поглинання у загальній ефективності екранування матеріалу, було обчислено ефективне поглинання A_{eff} :

$$A_{eff} = \frac{1 - R - T}{1 - R} \quad (5.1)$$

Відомо, що екранування шляхом відбиття (SE_R) для провідних матеріалів можна виразити формулою (1.7) [158]. Другим важливим фактором є поглинання, яке, як вже було зазначено, залежить від товщини екрана d . Екранування шляхом поглинання (SE_A) посилюється, коли екрануючий

матеріал містить електричні та/або магнітні диполі, що взаємодіють з електромагнітними хвилями. SE_A задається формулами (1.8), (1.9). Третім фактором екранування є багаторазове відображення, що являє собою внутрішні відбиття всередині екрануючого матеріалу і може бути виражено як (1.10).

Результати обчислення A_{eff} гібридних композитів із сегрегованою структурою ГНП/НВМПЕ, (ГНП-NiFe)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ на частоті 30 ГГц, 50 ГГц представлено на рис. 5.6. Як видно з рис. 5.6, A_{eff} гібридних композитів із сегрегованою структурою ГНП/НВМПЕ, (ГНП-NiFe)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ різко зростає при підвищенні вмісту наповнювача в композитах, проте хід кривих відрізняється в залежності від виду наповнювача та від частоти ЕМВ. Концентраційна поведінка індексу поглинання корелює з кривою перколяції для електропровідності досліджуваного композиту. Так, при $f=30$ ГГц помітно різке зростання A_{eff} на частотних залежностях гібридних композитів із сегрегованою структурою (ГНП-NiFe)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ, тоді як для системи ГНП/НВМПЕ зростання A_{eff} майже лінійне (рис. 5.6 а). В той же час, при збільшенні частоти ЕМВ до 50 ГГц спостерігаємо різке підвищення A_{eff} при підвищенні вмісту наповнювача у всіх досліджених системах, включаючи ГНП/НВМПЕ. Використання в якості наповнювача композитів як графіту, модифікованого NiFe, так і модифікованого Fe₃O₄, підвищує ефективне поглинання композитів, проте більш значні зміни параметра A_{eff} в порівнянні з композитами з вихідними ГНП спостерігаються для гібридних систем (ГНП-NiFe)/НВМПЕ, ніж для систем (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ. Наприклад, при $f=30$ ГГц значні відмінності в A_{eff} спостерігаються при вмісті наповнювача $\leq 1,5$ %; вище цієї концентрації ефективне поглинання для композитів (ГНП-NiFe)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ змінюється від 0,95 до 0,999 для (ГНП-NiFe)/НВМПЕ та від 0,92 до 0,990 для (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ при зміні вмісту наповнювача від 2 % до 5 %. В той же час, для композитів з наповнювачем у вигляді вихідних ГНП, ГНП/НВМПЕ, A_{eff} перевищує 90 % лише при вмісті наповнювача 5 %; навіть для 3 % ГНП/НВМПЕ $A_{eff}=0,83$. Також слід відмітити, що при $f=30$ ГГц для

композитів з низьким вмістом наповнювача (ГНП-NiFe)/НВМПЕ також спостерігається значне ефективне поглинання, а саме, $A_{eff}=0,48$ при вмісті ГНП-NiFe 0,5 %, тоді як для композитів композитів 0,5% (ГНП)/НВМПЕ та 0,5 %(ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ A_{eff} становить лише 0,03 та 0,07, відповідно.

Як видно з рис. 5.6 б, A_{eff} гібридних композитів із сегрегованою структурою ГНП/НВМПЕ, (ГНП-NiFe)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ також різко зростає при $f=50$ ГГц та високі значення ефективного поглинання зміщуються в область нижчих концентрацій при використанні модифікованого наповнювача обох типів. Як і на частоті ЕМВ 30 ГГц, при $f=50$ ГГц ефект проявляється сильніше для композитів (ГНП-NiFe)/НВМПЕ, ніж для (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ. Так, при 1,5 % (ГНП-NiFe)/НВМПЕ $A_{eff}=0,99$, при 1,5 % (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ $A_{eff}=0,95$, а для 1,5 % ГНП/НВМПЕ A_{eff} складає всього 0,47. Отже, зі збільшенням частоти A_{eff} збільшується, тобто збільшується поглинальна здатність матеріалів, про що свідчать дані по SE_T , SE_R , SE_A .

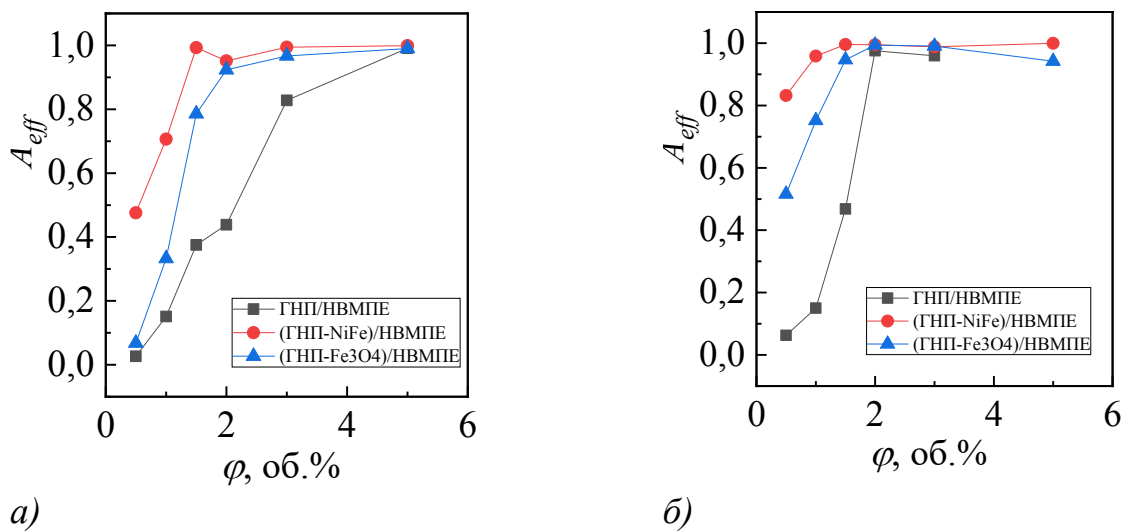


Рис. 5.6. Концентраційні залежності A_{eff} сегрегованих композитів ГНП/НВМПЕ, (ГНП-NiFe)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ на частоті 30 ГГц (а) та 50 ГГц (б)

Як видно з рис. 5.6, ефективне мікрохвильове поглинання для композитів 1,5 об. % (ГНП-Fe₂₀Ni₈₀)/НВМПЕ досягає значень 0.97 - 0.98 у всьому дослідженому діапазоні частот, тоді як для композитів 1,5 об. % (ГНП)/НВМПЕ

A_{eff} не перевищує 50 %. Тому, композити з наповнювачем у вигляді декорованих ГНП- $Fe_{20}Ni_{80}$ частинок однозначно можуть виступати високоефективними широкосмуговими мікрохвильовими поглиначами при більш низькому вмісті наповнювача. Композити (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ також перспективні матеріали в якості мікрохвильових поглиначів, як показує аналіз концентраційної та частотної залежностей їх поглинальної здатності. Проте, їх ефективність поглинання дещо нижча.

Аналіз даних рис. 5.6 також показує, що використання ГНП-NiFe та ГНП- Fe_3O_4 у ролі наповнювача замість вихідних частинок ГНП приводить до значного зростання SE_A і, відповідно, SE_T при такому ж вмісті наповнювача в композиті. Це пов'язано зі зменшенням товщини скін-шару за рахунок зростання електропровідності композитів (ГНП-NiFe)/НВМПЕ та (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ у порівнянні з електропровідністю ГНП/НВМПЕ.

Використовуючи експериментальні дані по дослідженню концентраційних залежностей SE_R та SE_A для сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ, було пораховано значення σ_{ac} та μ_r . Результати наведено на рис. 5.7.

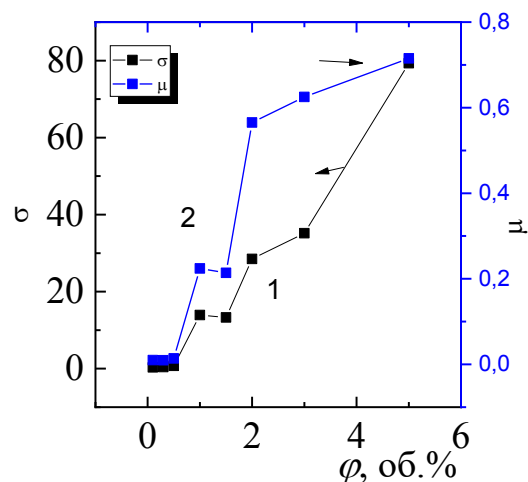


Рис. 5.7. Концентраційні залежності параметрів σ_{ac} (1) та μ_r (2) сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ.

Як видно з рис. 5.7, зміна SE_A зі збільшенням концентрації наповнювача в композиті визначається зміною величини σ_{ac}/μ_r , і слабка залежність SE_R для

сегрегованих композитів (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ пов'язана з одночасним збільшенням концентрації та як σ_{ac} , так і μ_r . Втрати на поглинання пропорційні значенню $\sigma_{ac} \cdot \mu_r$, вказуючи на те, що вища провідність, а також вища магнітна проникність призводять до вищих втрат на поглинання.

5.2 Дослідження комплексної діелектричної проникності сегрегованих композитних матеріалів (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ

З метою встановлення впливу вмісту наповнювача Fe₃O₄-ГНП на електродинамічні властивості композитних матеріалів (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ з сегрегованим типом провідного кластера частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної ε_r ($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$) та магнітної μ_r ($\mu_r = \mu' - j\mu''$) проникності досліджувались в діапазоні частот 40-50 ГГц. На рис. 5.8 показані частотні залежності ε' та ε'' для КМ (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ з різним вмістом наповнювача.

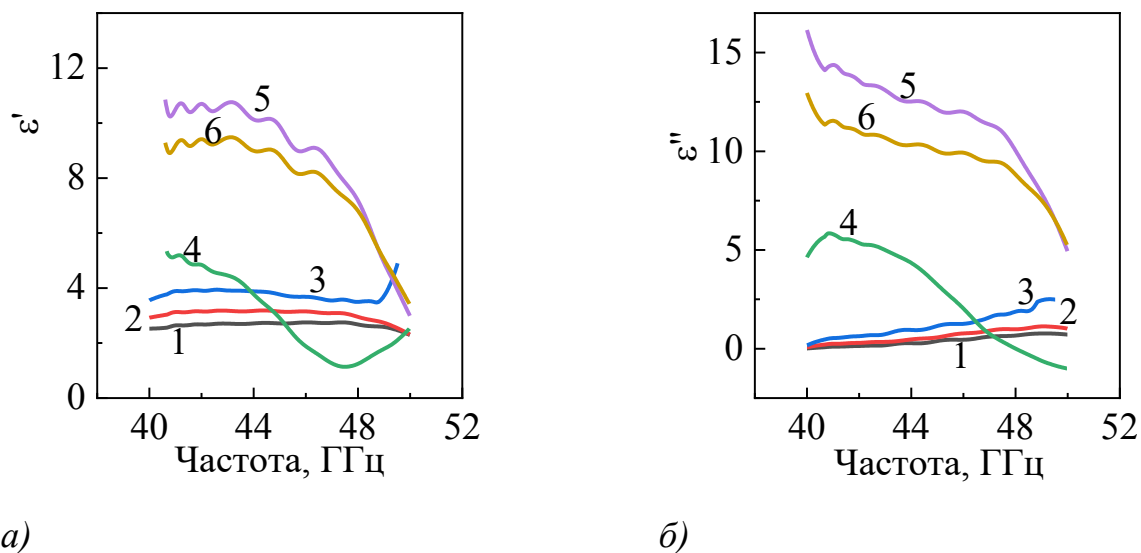


Рис. 5.8. Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності сегрегованих композитів (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ з різним вмістом наповнювача. 1-0,1 об.%, 2-0,3 об.%, 3-0,5 об.%, 4-1 об.%, 5-2 об.%, 6-3 об.%

Як видно на рисунку 5.8, значне зростання ε' , ε'' спостерігається для КМ (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ при збільшенні вмісту наповнювача. Як видно з рис. 5.9, на якому наведено концентраційну залежність ε' , ε'' при частоті 42 ГГц, ці величини різко зростають при $C \geq 0.5$ % і при вмісті наповнювача 1 об. % $\varepsilon' = 4.6$, $\varepsilon'' = 5.3$. При подальшому зростанні вмісту (Fe_3O_4 -ГНП) в КМ ε'' стає перевищувати ε' і ε'' досягає 26,7 при 5 об. %, тоді як $\varepsilon' = 15$.

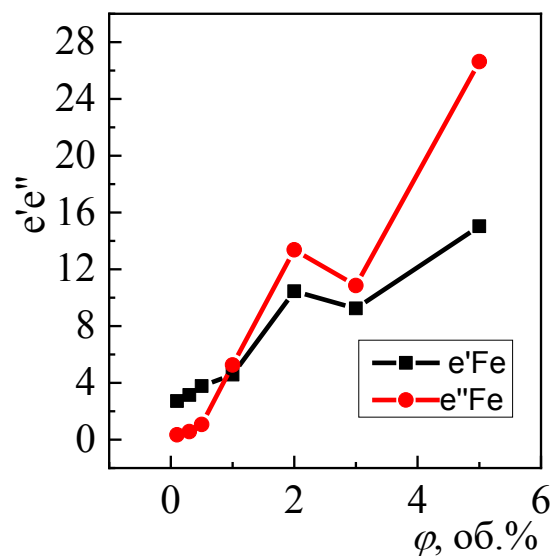


Рис. 5.9. Концентраційні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ при частоті 42 ГГц

Як відомо, діелектричні властивості сумішей можна описати в термінах моделі міжфазної поляризації Максвелла-Вагнера (міжфазна поляризація, що виникає на поверхні провідник-ізолятор), де акумулюються електричні заряди при введенні провідних наповнювачів. Міжфазна поляризація та пов'язана з цим релаксація завжди виникають у гетерогенній системі, а накопичення та нерівномірності розподілу об'ємних зарядів на межах поділу продукують макроскопічний електричний момент, здатний ефективно поглинати падаючу енергію ЕМ. Процес релаксації можна описати півкругами Коле-Коле, [159,

160], які можна отримати на основі Дебаєвської дипольної релаксації. Відношення між ε' і ε'' описується наступним чином [161, 162]:

$$(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 + (\varepsilon'')^2 = (\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)^2 \quad (5.2)$$

де ε_c - статична проникність, а ε_∞ - діелектрична проникність при високих частотах.

Якщо відбувається один процес поляризаційної релаксації, то графік залежності $\varepsilon''f(\varepsilon')$ буде одиничним півколом.

Як видно з рис. 5.10, для композитів з сегрегованою структурою (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ на залежностях $\varepsilon''f(\varepsilon')$ спостерігається декілька напівкуль, що означає, що в матеріалі відбуваються множинні релаксаційні процеси. Очевидно, що п'ять та шість напівкругів для (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з вмістом наповнювача 0.1-0.5 об.% можна віднести до релаксаційних процесів в НВМПЕ, ГНП та Fe_3O_4 , а також до міжфазної поляризації між НВМПЕ, ГНП та магнітною компонентою. Два неправильних напівкола, за якими слідує довгий «хвіст» на діаграмах для (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ, є доказом співіснування дефектної поляризації і дефектів ґратки, що виникають через кисневі вакансії, а також втрат за рахунок провідності. Більш того, сильно деформовані напівкола Коле-Коле вказують на підвищену міжфазну поляризацію через значну питому поверхню розділу фаз.

В той же час діаграми Коле-Коле композитів (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з вмістом наповнювача ≥ 1 об.% в яких провідність вище перколяційного переходу, тобто величина провідності вже значна, більш подібні до прямих ліній, ніж до півкіл. До того ж, спостереження чіткого «хвоста» на діаграмах підтверджує підвищення провідності в КМ. У поєднанні з високою електропровідністю, ефект релаксації поляризації буде підвищуватись через посилені втрати провідності.

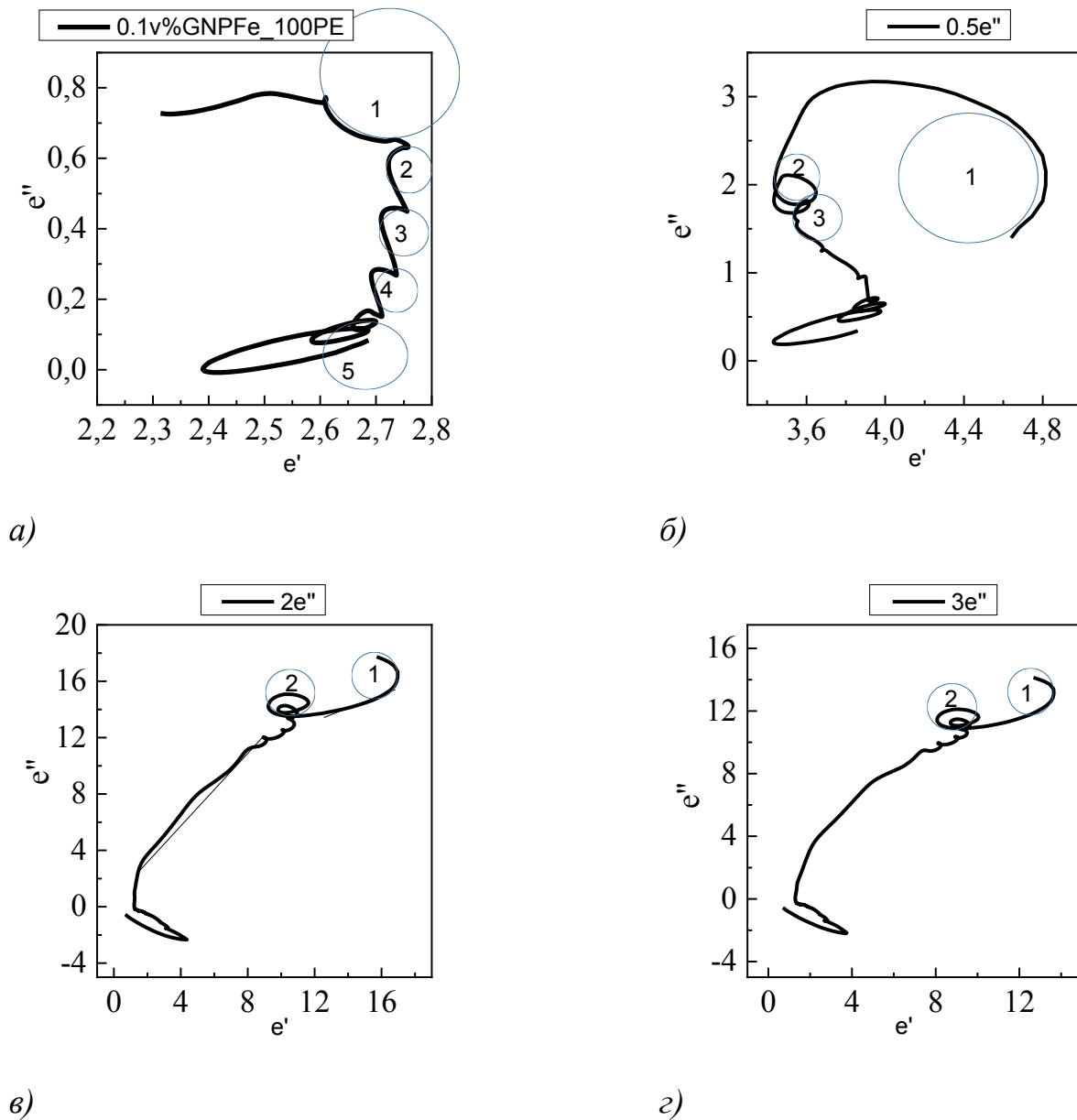


Рис. 5.10. Діаграми Коле-Коле сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ при різному вмісті наповнювача

На основі теорії Дебая, ε'' можна представити як комплексну величину, в яку входять релаксація та провідність, представлені наступним рівнянням:

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j2\pi f\tau} \quad (5.3)$$

де ε_s виражає статичну діелектричну проникність, ε_∞ - діелектрична проникність на нескінченній частоті;

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (5.4)$$

$$\varepsilon'' = \frac{2\pi f \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (5.5)$$

Враховуючи вищенаведені рівняння, співвідношення між $\varepsilon', \varepsilon''$ набуває вигляду:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (5.6)$$

Саме тому, як видно зі співвідношення (5.6), діаграми Коле-Коле, що виражають собою залежність $\varepsilon'-\varepsilon''$, є напівколами.

Крім того, ε'' можна представити як комплексну величину, в яку входять релаксація та провідність, представлені наступним рівнянням:

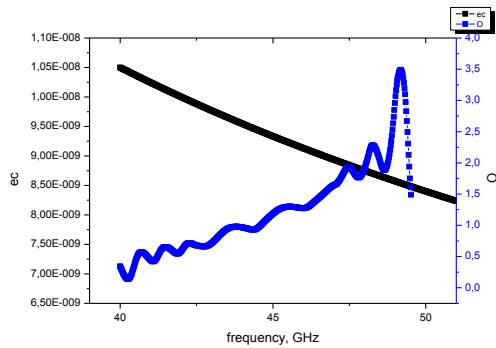
$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_p + \varepsilon''_c = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \quad (5.7)$$

де σ являє собою електропровідність, а ω - кутову частоту. Тому, ε'' можна представити у вигляді двох частин: ε''_p , зумовлена релаксацією та ε''_c , зумовлена провідністю. На рис. 5.11 показано внески ε''_p та ε''_c в частотну залежність ε'' для композитів (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ з вмістом наповнювача 0.5 % та 3 %, а також внески ε''_p та ε''_c в концентраційну залежність діелектричної проникності. Як видно з рис. 5.11, внесок ε''_p в ε'' значно вище, ніж внесок ε''_c для КМ з вмістом наповнювача нижче перколяційного порогу. З ростом вмісту наповнювача зростає внесок ε''_c в загальну величину ε'' для КМ (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ.

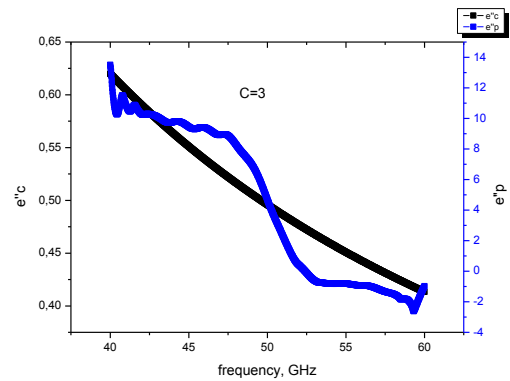
ε''_p в основному походить від поляризаційної релаксації дефектних диполів і функціональних груп, а в досліджуваних композитах міжфазні диполі посилюються через дисбаланс зарядів, який існує на інтерфейсах (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ. Як видно з рис. 5.11 б, з ростом вмісту наповнювача, хоча ε''_c і зростає, все ж ця величина лишається значно менше, ніж ε''_p .

Тому, діелектричні втрати композитів (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ з вмістом наповнювача ≤ 1 об.%, в основному, відбуваються за рахунок поляризаційних втрат, проте при збільшенні вмісту наповнювача та формуванні провідного кластера відмічається зростання втрат через провідність. Слід зазначити, що

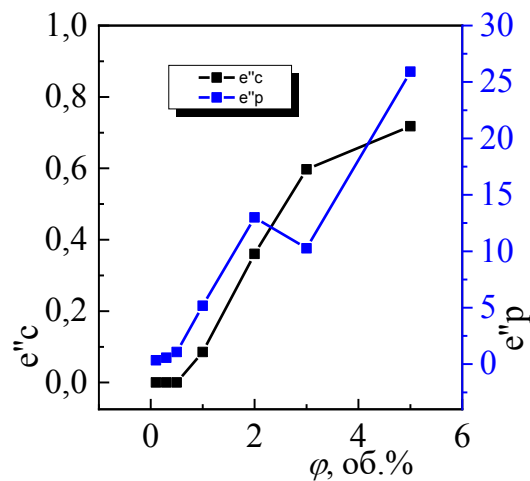
вихровий струм, викликаний високою провідністю під дією ЕМВ, у свою чергу призведе до сильного відбиття ЕМВ, що є несприятливим для узгодження імпедансу.



a)



б)



в)

Рис. 5.11. Внески ε''_p та ε''_c в частотну залежність ε'' для композитів (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з вмістом наповнювача 0.5 % (а) та 3 % (б); внески ε''_p та ε''_c в концентраційну залежність діелектричної проникності композитів (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ (в).

На рис 5.12 наведено частотні залежності магнітної ($\mu_r = \mu_0 - j\mu$) проникності сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ та концентраційну залежність дійсної частини магнітної проникності сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ при частоті 42 ГГц, 47 ГГц.

Як видно з рис. 5.12, μ' при вмісті наповнювача ≤ 0.5 об. % складає 1.2 і практично не залежить від частоти ЕМВ. При підвищенні вмісту наповнювача в КМ спостерігається підвищення як самої величини μ' , так і її зростання при зростанні частоти ЕМВ. На рис. 5.13 наведено концентраційні залежності дійсної та уявної частин діелектричної та магнітної проникності сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ при частоті 42 ГГц.

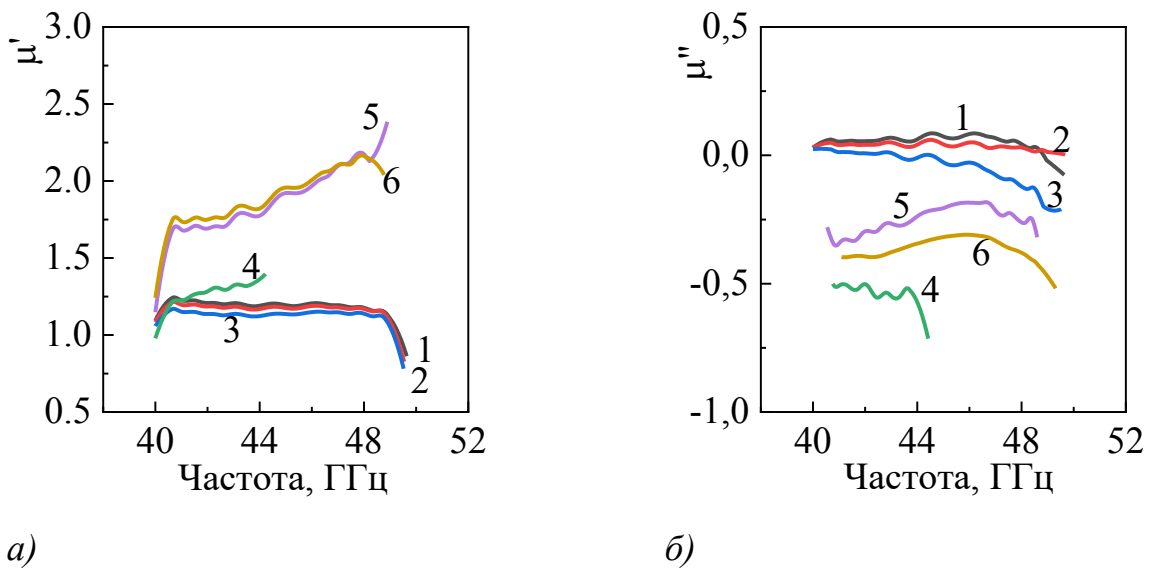


Рис. 5.12. Частотні залежності магнітної проникності сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ; концентраційна залежність дійсної частини магнітної проникності сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ при частоті 42 ГГц, 47 ГГц. 1-0,1 об.%, 2-0,3 об.%, 3-0,5 об.%, 4-1 об.%,5-2 об.%, 6-3 об.%

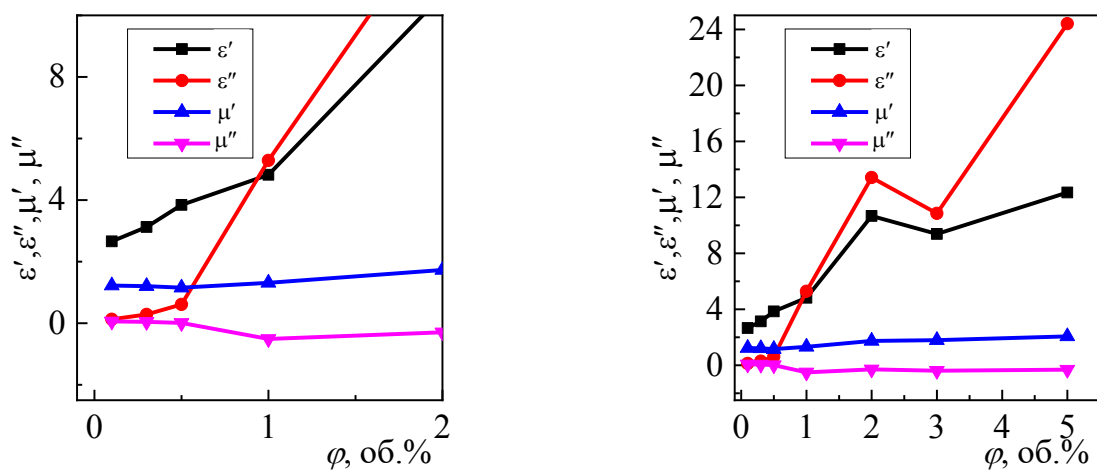


Рис. 5.13. Концентраційні залежності дійсної та уявної частин діелектричної та магнітної проникності сегрегованих композитів (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ при частоті 42 ГГц

Варто відмітити, що μ' при вмісті наповнювача ≥ 0.5 об. % стає від'ємною і, як видно з рис. 5.13, при тій же концентрації наповнювача різко зростає і уявна частина діелектричної проникності. При подальшому зростанні вмісту наповнювача спостерігається подальше зростання і уявної частини діелектричної проникності (яка при $c=1$ об. % стає більше ε) та падіння μ' . На частотних залежностях $\mu''(f)$ при вмісті наповнювача $c \geq 0.5$ об. %, $c \leq 3$ об. % спостерігається мінімум при частоті 42-44 ГГц.

Феномен негативної уявної частини μ' комплексної проникності у високочастотному мікрохвильовому діапазоні спостерігали в багатьох композитних системах, таких як ієрархічні наноструктури Ni [163], багатошарові композити з вуглецевих нанотрубок [164], пористі Fe₃O₄/SnO₂ нанострижні/оболонки [165], порожнисті наноланцюги кобальту [166], мезопористих нанокompозитів вуглецю та кремнезему [167] та SiC нанодротів [168]. Це пояснюється фазовою затримкою між ємністю та індуктивністю в системі шляхом адаптації еквівалентної модельної схеми [165]. Проте вплив зміни складу нанокompозиту на еволюцію негативних значень μ'' рідко повідомлялося в попередніх гетерогенних системах

Як видно з рис. 5.13, поява негативної μ'' супроводжується різким зростанням ε'' , що також супроводжується зростанням електропровідності композиту. Для композитів із $C \geq 0,5$ підвищена провідність призводить до збільшення ε та зменшення μ . На відміну від цього, для композиту з $C \leq 0,5$ знижена провідність призводить до слабких втрат на вихровий струм і, таким чином, явище негативних значень μ не виникає. Коли провідність композиту наближається до порогу перколяції, ефект вихрових струмів починає захищати матеріал від проникнення електромагнітних хвиль і, таким чином, знижує його проникність.

Для магнітних ЕМ абсорбційних матеріалів магнітні втрати походять від магнітного гістерезису, резонансу доменної стінки, природного феромагнітного резонансу, обмінного резонансу та ефекту вихрового струму [169]. Втрати за рахунок магнітного гістерезису є незначними в слабких ЕМ полях. Резонанс доменної стінки, як правило, відбувається при низьких частотах у багатодомених матеріалах. Поглинання, за рахунок формування вихрового струму є важливим в мікрохвильовій області. Вони визначаються електропровідністю (σ) та товщиною (d) зразків і відзначаються наступним чином [170]:

$$C = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} = 2\pi\mu_0\sigma d^2 \quad (5.8)$$

де μ_0 - магнітна проникність у вакуумі, σ - електропровідність матеріалу. Якщо константа C не змінюється з частотою ЕМВ, то можна сказати, що магнітні втрати є результатом втрат пов'язаних з вихровим струмом [169].

Для аналізу впливу вихрового струму на магнітні втрати ми побудували залежність $\mu''(\mu')^{-2} f^{-1}$ від частоти для досліджуваних КМ (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ. Відповідні результати розрахунків наведено на рис. 5.14.

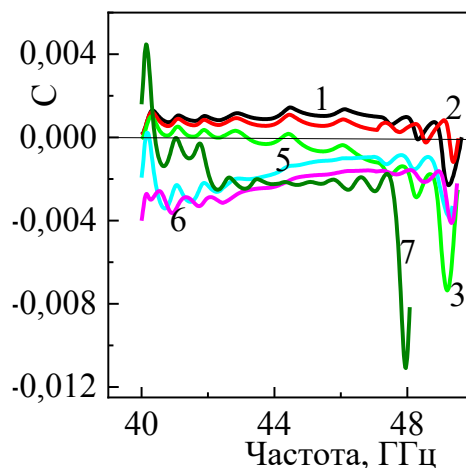


Рис. 5.14. Частотна залежність коефіцієнту поглинання за рахунок впливу вихрового струму на магнітні втрати для сегрегованих композитів (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ 1-0,1 об.%, 2-0,3 об.%, 3-0,5 об.%, 4-1 об.%, 5-2 об.%, 6-3 об.%, 7-5 об.%

Як видно з рис. 5.14, на якому наведено частотні залежності коефіцієнту C для досліджуваних сегрегованих композитів (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ, коефіцієнт є майже постійним при збільшенні частоти, тобто магнітні втрати за рахунок формування вихрового струму є переважаючими при високих частотах ЕВМ. Збільшення вмісту наповнювача підвищує поглинання у високочастотному діапазоні ЕВМ, де домінує механізм магнітних втрат, викликаний вихровим струмом. Провідний матеріал, під дією ЕМ поля, індукує струм, який розсіює ЕМ енергію у матеріалі.

Константа ослаблення α часто використовується для врахування інтегральної дисипації [171]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}}{c} \pi f \sqrt{(\varepsilon''\mu'' - \varepsilon'\mu') + \sqrt{(\varepsilon''\mu'' - \varepsilon'\mu')^2 + (\varepsilon''\mu' + \varepsilon'\mu'')^2}} \quad (5.9)$$

де f – це частота ЕВМ і c – швидкість світла.

Для того, щоб оцінити ефективність КМ з наповнювачем (Fe_3O_4 -ГНП) з сегрегованою структурою провідного кластера в якості поглинаючих матеріалів було розраховано константи ослаблення α для досліджуваних КМ, використовуючи експериментальні значення μ'' , ε'' , μ' , ε' . На рис. 5.15 наведено частотну залежність α для досліджуваних КМ з різним вмістом наповнювача.

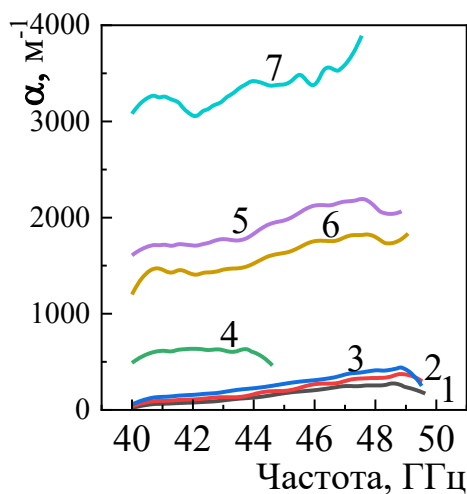


Рис. 5.15. Частотна залежність константи ослаблення для композитів (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера з різним

вмістом наповнювача: 1-0,1 об.%, 2-0,3 об.%, 3-0,5 об.%, 4-1 об.%, 5-2 об.%, 6-3 об.%, 7-5 об.%

Як видно з рис. 5.15, зі зростанням вмісту наповнювача Fe_3O_4 -ГНП в КМ з сегрегованою структурою провідного кластера спостерігалось збільшення константи ослаблення α . Природно, що додавання магнітних наночастинок у композит призводить до посилення загасання. При вмісті Fe_3O_4 -ГНП в КМ $\leq 1\%$ α низьке та не перевищує 300 м^{-1} , проте, при підвищенні вмісту наповнювача до 5% Fe_3O_4 -ГНП в КМ α підвищується в 10 разів і стає близько 3000 м^{-1} . Крім того, частотний діапазон максимального затухання зміщується в бік вищих частот для усіх зразків: константа затухання зростає з частотою монотонно для зразків з низьким вмістом наповнювача (до 1%), для зразка 1% (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ залежність майже стала, а для композитів із вмістом наповнювача $2-5\%$ на частотних залежностях коефіцієнту загасання спостерігаються піки при частотах $40-42 \text{ ГГц}$ та після 46 ГГц . Це може бути, перш за все, пов'язано з механізмом магнітних втрат на основі ПФР у Fe_3O_4 .

На рис. 5.16 наведено концентраційну залежність коефіцієнту загасання α для композитів (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера при частоті 42 ГГц . Дані, наведені на рис. 5.16, ще раз підтверджують, що внесення магнітного наповнювача (Fe_3O_4 -ГНП) в композитний матеріал підвищує загасання ЕМВ в ньому, причому концентраційна залежність α описується лінійною функцією.

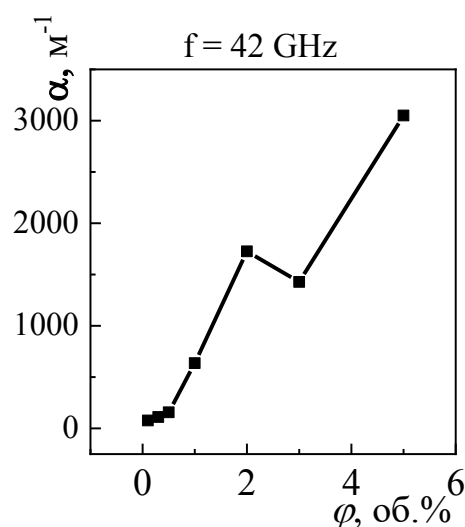


Рис. 5.16. Концентраційна залежність коефіцієнту загасання α для композитів (Fe₃O₄-ГНП)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера при частоті 42 ГГц

Такі зростаючі значення константи згасання для композитів з більшим вмістом наповнювача Fe₃O₄-ГНП можуть бути пояснені вищими значеннями діелектричних та магнітних втрат в порівнянні з композитами з низьким вмістом наповнювача.

Відомо, що ефективність мікрохвильових абсорбційних властивостей композитів зумовлюється такими їх характеристиками як робоча частота ЕМВ, ширина зони поглинання та значення максимальної величини поглинання при певній частоті (RL_m). Для того, щоб дослідити фактори та характеристики матеріалів, які впливають на ширину діапазону сильного поглинання на значення поглинання в широкому діапазоні частот ЕМВ для досліджуваних КМ, ми провели розрахунки частотних залежностей RL (дБ), застосовуючи теорію лінії електропередачі. RL ЕМВ при нормальному падінні хвилі на поверхню матеріалу одношарового шару з підтримкою ідеального провідника. В рамках даної моделі частотна залежність RL визначається як [172]:

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{nx} - Z_0}{Z_{nx} + Z_0} \right| \cdot \frac{P_{ex}}{P_{nx}} \quad (5.10)$$

де $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}$ - це характерний імпеданс у вакуумі,

$Z_{nx} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu}{\varepsilon_0 \varepsilon}} \left(\operatorname{tgh}(i2\pi f \cdot \sqrt{\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon} d) \right)$ - це вхідний опір на границі вільного простору та матеріалу.

Відповідно до вищенаведених рівнянь, втрати на відбиття є функцією шести параметрів: μ'' , ε'' , μ' , ε' , f та d . Таким чином, втрати на відбиття матеріалу можуть бути розраховані з вимірних значень μ'' , ε'' , μ' , ε' , які характеризують саме властивість матеріалу, а значення f та d можуть бути задані умовами функціонування КМ.

На рис. 5.17 наведено результати розрахунків RL (дБ) для композитів $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ГНП})/\text{НВМПЕ}$ з сегрегованою структурою провідного кластера при частоті 40-50 ГГц для різних товщин (0.1-5 мм) та різного вмісту наповнювача (0.1-3 об. %).

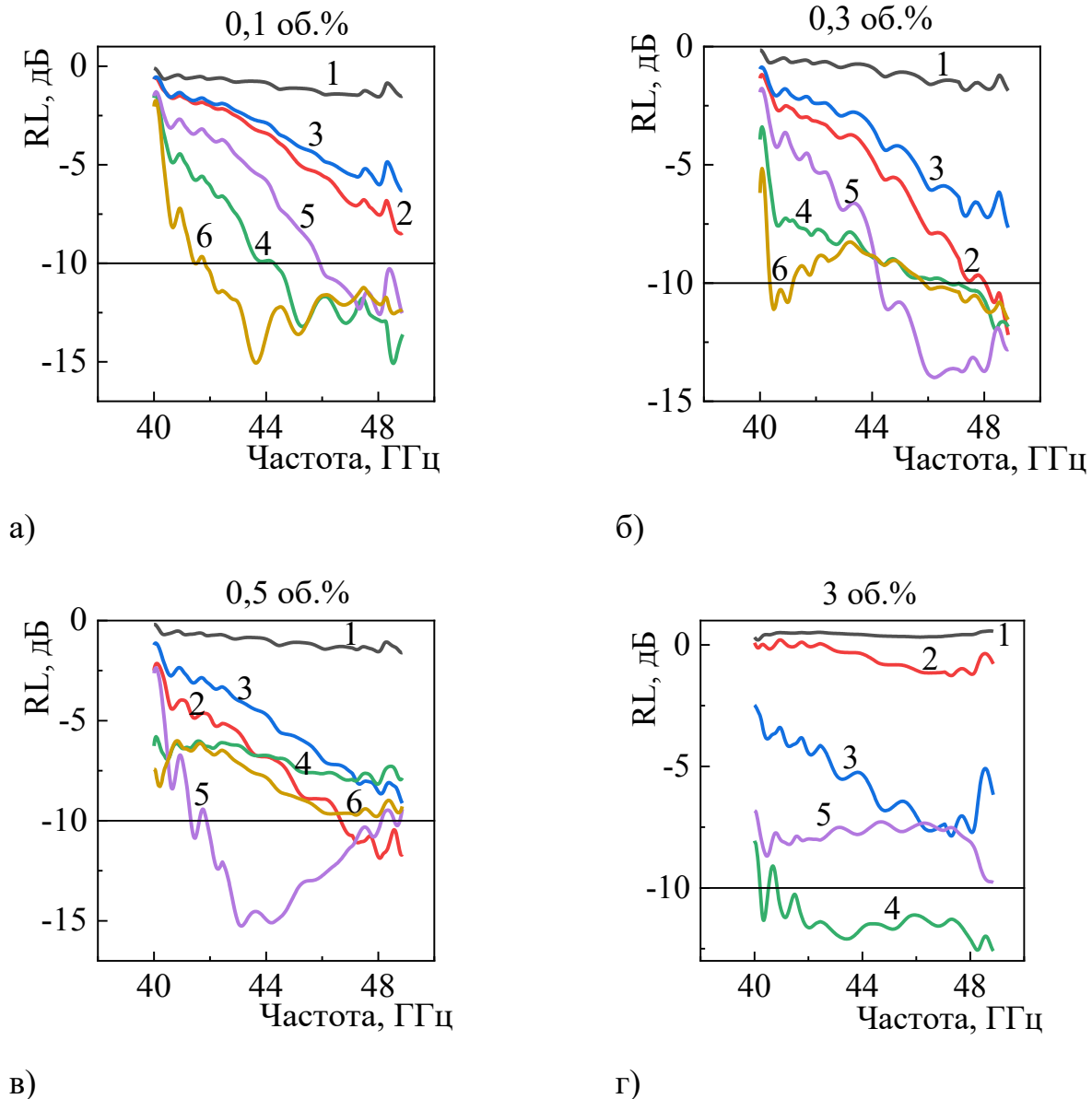


Рис. 5.17. Частотні залежності втрат на відбиття для композитів $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ГНП})/\text{НВМПЕ}$ з сегрегованою структурою провідного кластера при різному вмісті наповнювача та різній товщині зразка: 1-0,5 мм., 2-1 мм., 3-2 мм., 4-3 мм., 5-4 мм., 6-5 мм.

Як видно з рис. 5.17, мінімальні втрати на відбивання на рівні $RL > 10$ дБ спостерігаються для всіх зразків композитів $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ГНП})/\text{НВМПЕ}$ з сегрегованою структурою провідного кластера у частотному діапазоні (40-

50) ГГц при більш високій товщині зразків. Більш значні RL отримані для зразка композиту 3 % (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ, що вказує на найкраще узгодження імпедансів у цьому зразку.

Побудуємо таблицю 5.1, в якій покажемо залежність ширини поглинання Δf на рівні $RL > 10$ дБ та частоти мінімуму f_{min} від концентрації наповнювача в композиті.

Таблиця 5.1. Ширина поглинання Δf на рівні $RL > 10$ дБ та частота мінімуму f_{min} в залежності від концентрації наповнювача в композиті

φ , об. %	Δf , ГГц	f_{min} , ГГц	$RL(f_{min})$, дБ
0.1, 4 мм	>2	47,2	-12,1
0.3, 4 мм	>4	40,75	-10,3
0.5, 4 мм	6,7	44,65	-14,7
3, 0.4 мм	>8	40,4	-11,3

Важливо проаналізувати вплив вмісту Fe_3O_4 -ГНП в КМ з сегрегованою структурою провідного кластера на значення d_f та RL_m , щоб отримати композити з високими значеннями мікрохвильового поглинання у широкому ефективному частотному діапазоні, зокрема, в області високих частот для зразків мінімальної товщини. Вплив вмісту Fe_3O_4 -ГНП на властивості мікрохвильового поглинання композиту та вищезгадані характеристики поглиначів композитів (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ показано на рисунку 5.18, на якому наведено результати розрахунку залежностей $RL(f, d)$ для КМ з концентраціями 0.1 %-, 0.3 %-, 0.5 %-, 3 % Fe_3O_4 -ГНП.

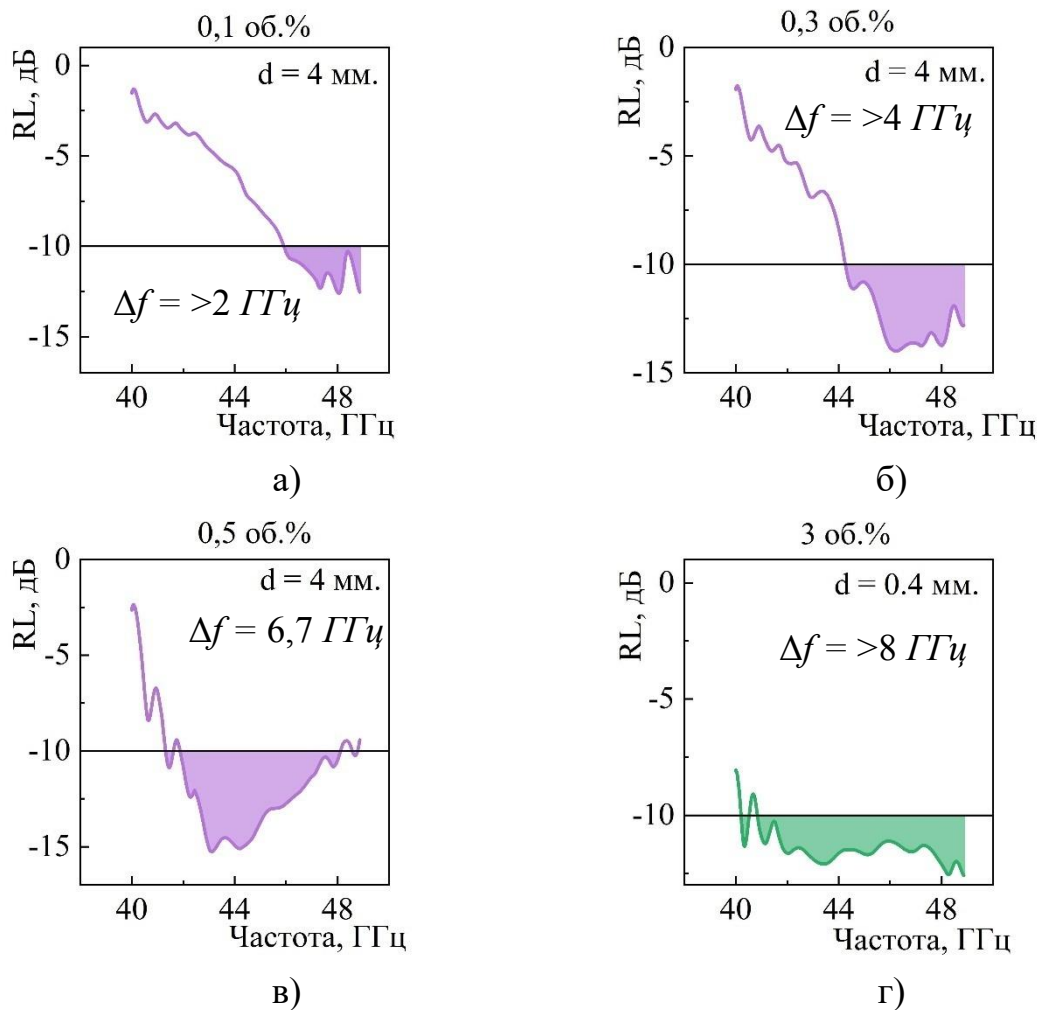
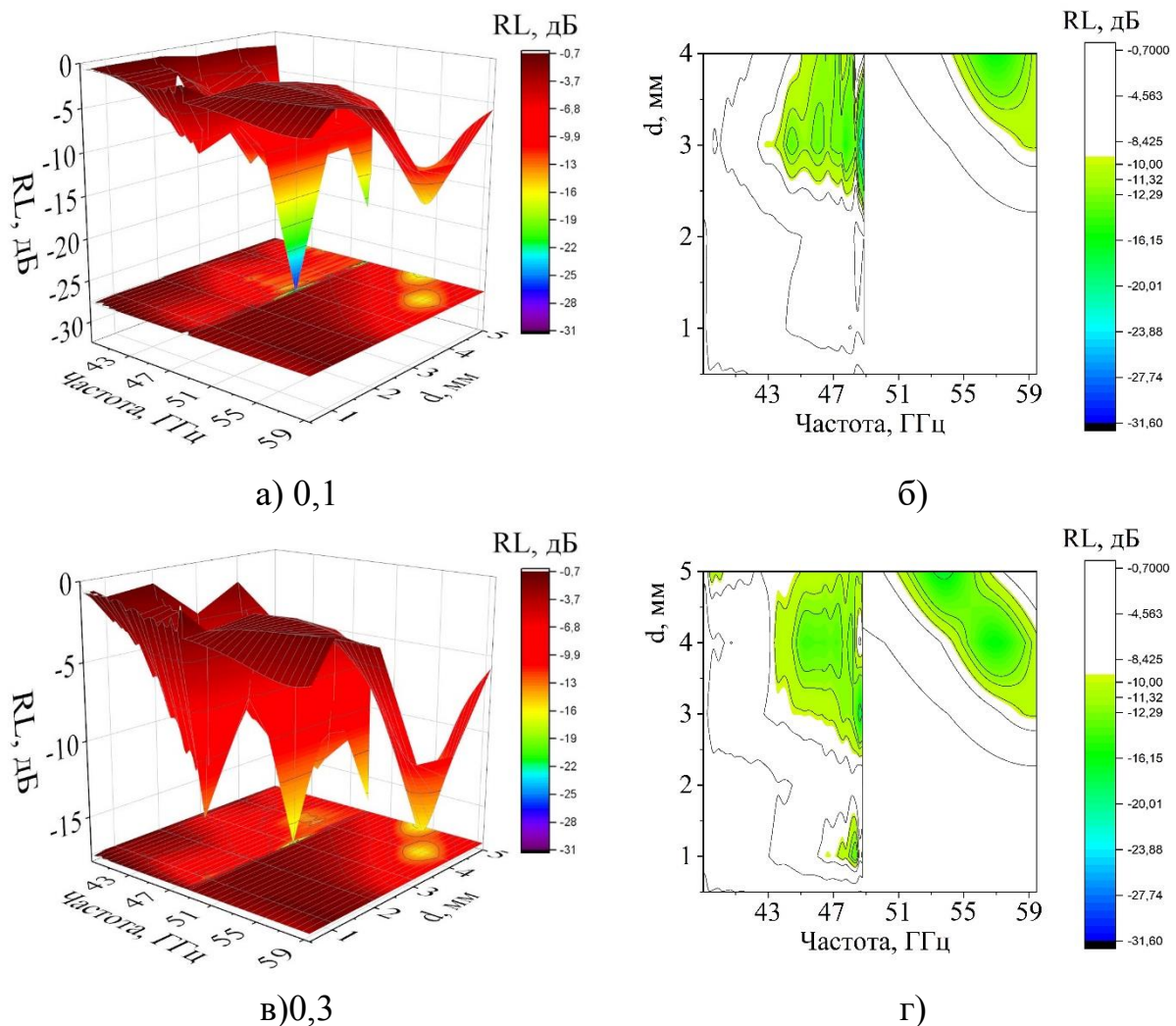


Рис. 5.18. Частотні залежності втрат на відбиття для композитів (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера при товщині зразка 4 та 0,4 мм

Як видно з рис. 5.18, спостерігається залежність RL як від товщини зразка, так і від концентрації наповнювача для досліджених систем (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера. Також на рис. 5.18 відмічено рівень $RL > 10$ дБ та показано, що для товстих зразків (4 мм) з малими концентраціями (до 0.5 об. %) область ефективного мікрохвильового поглинання обмежена та зростає при підвищенні вмісту Fe_3O_4 -ГНП в КМ. Для малих концентрацій Fe_3O_4 -ГНП в КМ, уже при 0,1 об. %, що відповідає області до досягнення перколяційного порогу по електропровідності, ми спостерігаємо, що $RL > 10$ дБ при частотах 46-49 ГГц та досягає значень -12 дБ. При підвищенні вмісту наповнювача в КМ відбувається зсув області, де $RL > 10$ дБ, в область більш низьких частот та значення RL стають нижчими,

досягаючи -14 дБ для КМ 0.3 об. % та -15 дБ для КМ 0.5 об. % (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ. Проте, для КМ 3 об. % (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ $RL > 10$ дБ в усьому дослідженому діапазоні частот (40-50 ГГц) навіть при товщині екрану 0.4 мм, що є показником високої ефективності такого матеріалу в ролі мікрохвильового поглиначача. Слід відмітити, що величина RL в усьому діапазоні досліджених частот для КМ 3 об. % (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ складає близько -12 дБ.

Рис. 5.19 ілюструє втрати на відбиття RL в залежності від частоти f та товщини зразків d для КМ (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера з 0.1 об. %, 0.3 об. %, 0.5 об. %, 3 об. % Fe_3O_4 -ГНП у вигляді просторових графіків та діаграм та підтверджує ефективність тонких екранів КМ 3 об. % (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ в ролі широкосмугового поглиначача.



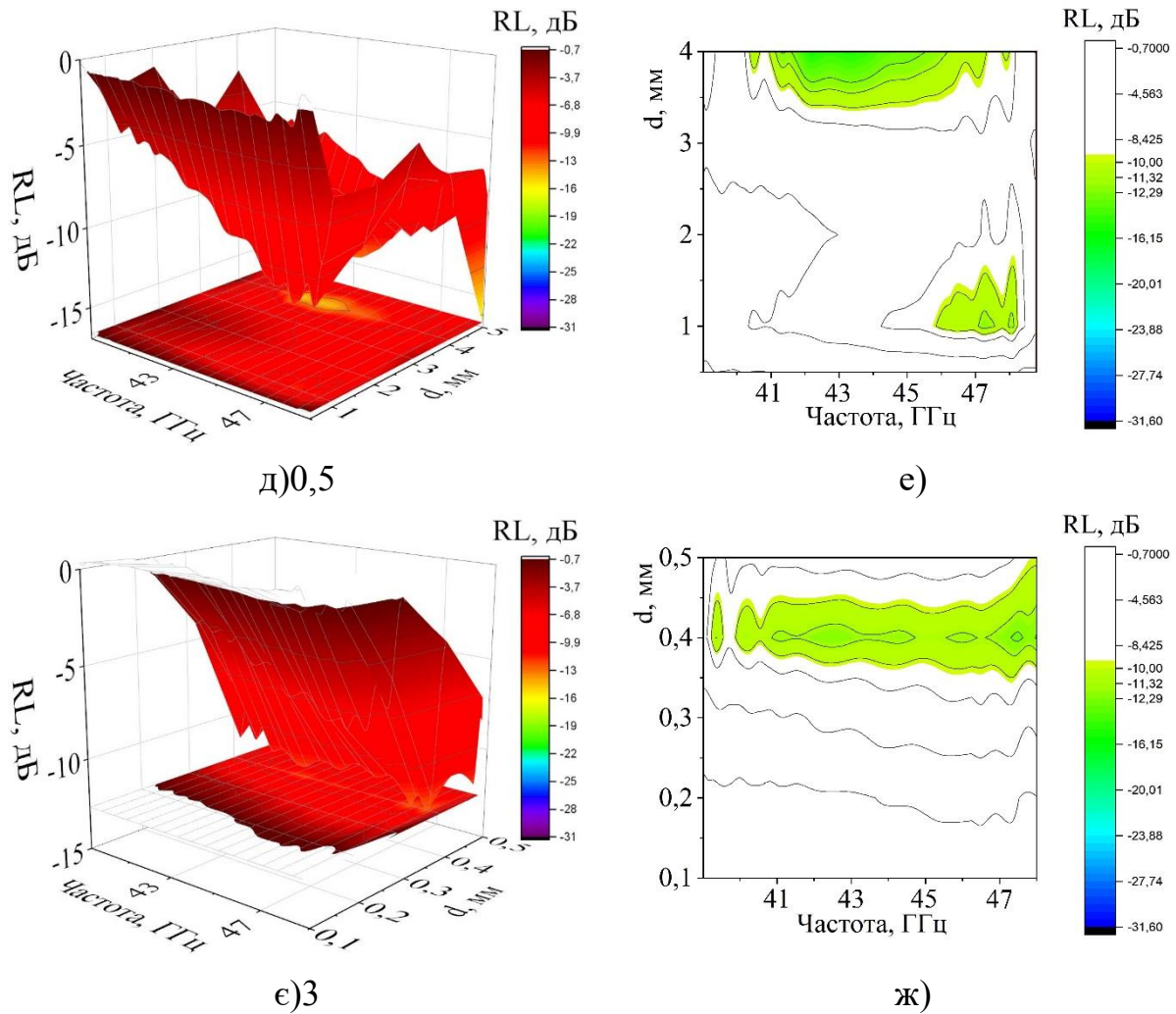


Рис. 5.19.Втрати на відбиття RL в залежності від частоти f та товщини зразків d для КМ (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ з сегрегованою структурою провідного кластера з 0.1 %-(а, б), 0.3 %-(в, г), 0.5 %-(д, е), 3 % Fe_3O_4 -ГНП (є, ж).

Аналіз рис. 5.19 показав, що велика величина RL і широкий інтервал частот характерні для зразка 3 % (Fe_3O_4 -ГНП)/НВМПЕ товщиною 0.37-0.45 мм. Для такого покриття $RL > -12$ дБ у всьому інтервалі частот.

5.3. Висновки по розділу

Показано, що використання гібридного наповнювача, а саме наночастинок ГНП, декорованих $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ або Fe_3O_4 , дозволяє отримати високоефективний екрануючий матеріал. Підвищена ефективність екранування ЕМВ 37 дБ отримана для сегрегованих композитів (ГНП- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$)/НВМПЕ при

3,4 об.% вмісту наповнювача. Значення SE_A були значно вищими, ніж SE_R , як для сегрегованих композитів ГНП/НВМПЕ, так і для (ГНП- $Ni_{80}Fe_{20}$)/НВМПЕ та (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ. Це вказує на провідну роль фактора поглинання в загальному екрануванні ЕМВ, що можна пояснити значною роллю багаторазового відбиття ЕМ-хвиль всередині композитного зразка з сегрегованою структурою. Крім того, декорування наповнювача частинками $Ni_{80}Fe_{20}$ та Fe_3O_4 не тільки послаблює електромагнітні хвилі шляхом відбиття, але й поглинає мікрохвилі через зміну магнітних властивостей. В діапазоні 33-34 ГГц для всіх досліджених зразків композитів з сегрегованою структурою (ГНП- Fe_3O_4)/НВМПЕ спостерігається специфічний резонансний пік і його положення не залежить від вмісту наповнювача в композиті, а пов'язано з проявом конструктивної інтерференції, викликані структурною анізотропією полімерної матриці в процесі формування. Також використання ГНП, декорованих частинками $Ni_{80}Fe_{20}$ або Fe_3O_4 , дає можливість підвищити ефективний індекс поглинання ЕМВ $A/(1-R)$, що стає близьким до 1 вже при 1,5 % вмісту наповнювача.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методи синтезу вуглецевих наноматеріалів різної морфології (нанотрубоки (БВНТ), графітові нанопластинки (ГНП)), модифікованих $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$, Fe_3O_4 . Методами рентгенівської дифракції, електронної та КР спектроскопії показано, що магнітний метал знаходиться у вигляді окремих кульок діаметром 20-40 нм або скупчень, розташованих на границях і на поверхні вуглецевих наночастинок і встановлено, що характер розподілу магнітних частинок та їх розмір практично не залежать ні від типу металевого компонента, ні від його вагового вмісту в композиті;

2. Розроблено метод виготовлення композитних матеріалів з сегрегованою структурою наповнювача ГНП та гібридного наповнювача - ГНП, декорованих $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ або Fe_3O_4 та встановлено взаємозв'язок між морфологією КМ і вмістом гібридного наповнювача в ньому.

3. Встановлено що закономірності зміни магнітних, таких як намагніченість насичення (M_s), залишкова намагніченість (M_r), коерцитивна сила (H_c) та величина M_r/M_s вуглецевих наноматеріалів ВНТ та ГНП, декорованих 20 ваг.%, 60 ваг.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ визначається вмістом магнітної компоненти в наноструктурах ВНТ(ГНП)-метал та показане що частинки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ є невеликими однодоменими, випадково орієнтованими збірками сферичних (або близьких до сферичних) частинок на поверхні вуглецевого носія. Показано, що магнітні характеристики композитів (ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$)/епоксидна смола порівняно з дрібнодисперсним порошком ГНП- $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ залишаються практично незмінними, що вказує на те, що частинки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ фіксуються на поверхні ГНП і при їх розподілі в полімері не відбувається ні збільшення магнітних частинок внаслідок агломерації, ні зміна характеру взаємодії між ними.

4. На основі дослідження електричних характеристик композитів з сегрегованою структурою провідного кластера встановлено основні закономірності зміни цих параметрів при зміні фазового та структурно-

морфологічного складу наповнювача, його концентрації в композиті. Показано, що поєднання переваг сегрегованої структури композиту із ефектом від використання гібридного наповнювача в КМ ((ГНП- Ni₂₀Fe₈₀)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ призводить до зменшення порогу перколяції в порівнянні з використанням ГНП в якості наповнювача (до 0,45 об. % та 0,56 об. % для (ГНП- Ni₂₀Fe₈₀)/НВМПЕ та (ГНП- Fe₃O₄)/НВМПЕ відповідно) Встановлено, що використання в якості модифікуючої компоненти електропровідних частинок ГНП-Ni₂₀Fe₈₀ призводить до більш значного зменшення порогу перколяції за рахунок зменшення контактного опору між частинками провідного кластера.

5. Вперше експериментально встановлено характерні зміни мікрохвильових характеристик проходження, відбиття, поглинання електромагнітного випромінювання, комплексних діелектричної та магнітної проникностей в сегрегованих композитах з ГНП та гібридним наповнювачем ((ГНП-Ni₂₀Fe₈₀)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ в діапазоні 20-60 ГГц та їх залежність від вмісту наповнювача.

6. Встановлено, що ефективність екранування за рахунок поглинання (SE_A) є набагато вищою, ніж ефективність екранування за рахунок відбиття (SE_R) для усіх типів КМ з сегрегованою структурою, що вказує, що домінуючим механізмом взаємодії цих композитів з електромагнітним випромінюванням є поглинання за рахунок багаторазового відбиття ЕМ-хвиль всередині композитного зразка . При заміні ГНП на гібридний наповнювач ефективний індекс поглинання сегрегованою структурою ЕМВ $A/(1-R)$, наближається до 1 вже при вмісті наповнювача ≤ 1 об.%

7. Вперше показано, що поєднання переваг сегрегованої структури із синергетичним ефектом для композитів (ГНП-Ni₂₀Fe₈₀)/НВМПЕ та (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ підвищує ефективність захисту від ЕМВ за рахунок включення як механізму магнітних втрат так и підвищення діелектричних втрат пов'язаних зі збільшенням числа міжфазних граніц між Fe₃O₄ та ГНП частинками та УНМРЕ глобулами, підвищенням рівня міжфазної поляризації, дипольної поляризації, поляризації просторового заряду, втрат на

вихрові струми, дипольну релаксацію Дебая через наявність великої кількості наночастинок і функціональних груп та дефектів, які виникають в ГНП-Ni₂₀Fe₈₀ та (ГНП-Fe₃O₄) під час процесу модифікації.

8. Вперше на частотних залежностях SE_T для сегрегованих КМ (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ виявлено специфічний резонансний пік в діапазоні 33-34 ГГц і встановлено, що його положення не залежить від вмісту наповнювача в КМ. Показано, що спостережувані аномалії в частотних залежностях SE_T КМ (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ можуть бути віднесені до конструктивної інтерференції, викликані структурною анізотропією полімерної комірки в процесі формування при високому тиску.

9. Вперше спостережено ефект негативної уявної частини μ'' комплексної проникності у високочастотному мікрохвильовому діапазоні в КМ (ГНП-Fe₃O₄)/НВМПЕ і досліджено вплив зміни складу нанокompозиту та частоті ЕМВ на еволюцію негативних значень μ'' . Встановлено, що поява негативної μ'' супроводжується різким зростанням ϵ'' , та зростанням електропровідності композиту і саме, рух зарядів створює змінне електричне поле, що, згідно з рівняннями Максвелла, індукує магнітне поле, що і формує негативне значення магнітної проникності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

-
- 1 Yewen Cao, Jing Zhang, Jiachun Feng, Peiyi Wu, “Compatibilization of Immiscible Polymer Blends Using Graphene Oxide Sheets,” *ACS Nano*, 5, 7, 5920–5927 (2011).
 - 2 Antimo Graziano, Shaffiq Jaffer, Mohini Sain, “Review on modification strategies of polyethylene/polypropylene immiscible thermoplastic polymer blends for enhancing their mechanical behavior,” *Journal of Elastomer and Plastics*, 26, (2018).
 - 3 Yamin Pan, Xianhu Liu, Xiaoqiong Hao, Dirk W. Schubert, “Conductivity and phase morphology of carbon black-filled immiscible polymer blends under creep: an experimental and theoretical study,” *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 18, 32125 (2016).
 - 4 Grunlan, J.C., Gerberich, W.W., Francis, L.F., “Lowering the percolation threshold of conductive composites using particulate polymer microstructure,” *J. Appl Polym Sci.* 80, 692-705 (2001).
 - 5 Faisal Shahzad, Seung Hwan Lee, Soon Man Hong, Chong Min Koo, “Segregated reduced graphene oxide polymer composite as a high performance electromagnetic interference shield,” *Res. Chem. Intermed.* 44, 4707–4719 (2018).
 - 6 Conductive polymer composites with segregated structures Huan Pang, Ling Xu, Ding-Xiang Yan*, Zhong-Ming Li *Progress in Polymer Science* 39 (2014) 1908–1933
 - 7 Malliaris A, Turner DT. Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders. *J Appl Phys* 1971;42:614.
 - 8 Kusy RP, Turner DT. Electrical conductivity of a polyurethane elastomer containing segregated particles of nickel. *J Appl Polym Sci* 1973;17:1631–3
 - 9 Du JH, Zhao L, Zeng Y, Zhang LL, Li F, Liu PF, Liu PF, Liu C. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon* 2011;49:1094–100.

-
- 10 Zhang C, Ma CA, Wang P, Sumita M. Temperature dependence of electrical resistivity for carbonblack filled ultrahighmolecular weight polyethylene composite spreparedby hot compaction. *Carbon* 2005;43:2544–53.
- 11 Ghislandi M, Tkalya E, Marinho B, Koning CE, With G. Electrical conductivities of carbon powder nanofillers and their latex-based polymer composites. *Composites, A* 2013;53:145–51.
- 12 Al-Saleh MH, Jawad SA, Ghanem HME. Electrical and dielectric behaviors of dry-mixed CNT/UHMWPE nanocomposites. *High Perform Polym* 2014;26:205–11.
- 13 Wang BJ, Li HY, Li LZ, Chen P, Wang ZB, Gu Q. Electrostatic adsorption method for preparing electrically conducting ultra-high molecular weight polyethylene/graphene nanosheets compositeswith a segregated network. *Compos Sci Technol* 2013;89:180–5
- 14 Grunlan JC, Gerberich WW, Francis LF. Lowering the percolationthreshold of conductive composites using particulate polymermicrostructure. *J Appl Polym Sci* 2001;80:692–705.
- 15 Grunlan JC, Gerberich WW, Francis LF. Electrical and mechanical behavior of carbon black-filled poly(vinyl acetate) latex-basedcomposites. *Polym Eng Sci* 2001;41:1947–62.
- 16JurewiczI, KingAAK, WorajittiphonP, AsanithiP, BrunnerEW, SearRP, HoseaTJC, KeddieJL, DaltonAB. Colloid-assisted self-assembly of robust, three-dimensional networks of carbon nanotubes over large areas. *Macromol Rapid Commun* 2010;31:609–15.
- 17 Chen J, Shi YY, Yang JH, Zhang N, Huang T, Chen C, Wang Y, Zhou ZW. A simple strategy to achieve very low percolation thresholdvia the selective distribution of carbon nanotubes at the interfaceof polymer blends. *J Mater Chem* 2012;22:22398–404.
- 18 GubbelsF, JérômeR, Teyssié P, VanlathemE, DeltourR, CalderoneA, ParentéV, BrédasJL. Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a

useful tool to design electrical conductive composites. *Macromolecules* 1994;27:1972–4.

19 Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E, Jérôme R, Deltour R, Brouers F, Teyssié P. Design of electrical conductive composites: key role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends. *Macromolecules* 1995;28:1559–66.

20 Gubbels F, Jerome R, Vanlathem E, Deltour R, Blacher S, Brouers F. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends. *Chem Mater* 1998;10:1227–35.

21 Dai K, Xu XB, Li ZM. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. *Polymer* 2007;48:849–59.

22 Zhang YC, Dai K, Tang JH, Ji X, Li ZM. Anisotropically conductive polymer composites with a selective distribution of carbon black in an in situ microfibrillar reinforced blend. *Mater Lett* 2010;64:1430–2.

23 Breuer O, Tchoudakov R, Narkis M. Electrical properties of structured HIPS/gamma-irradiated UHMWPE/carbon black blends. *Polym Eng Sci* 2000;40:1015–24.

24 Enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical properties of segregated polymer/carbon nanotube composite via selective microwave sintering Dawei Xu, Wenhua Chen, Pengju Liu *Composites Science and Technology* 199 (2020) 108355

25 C. Wang, T. Chen, S. Chang, S. Cheng, T. Chin, Strong carbon-nanotube–polymer bonding by microwave irradiation, *Adv. Funct. Mater.* 17 (12) (2007) 1979–1983.

26 M. Zhang, S. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev, C.D. Williams, K. R. Atkinson, R.H. Baughman, Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets, *Science* 309 (5738) (2005) 1215–1219

-
- 27 Segregated conductive polymer composite with synergistically electrical and mechanical properties Wei Zhai, Shuaiguo Zhao, Yan Wang, Guoqiang Zheng, Kun Dai, Chuntai Liu, Changyu Shen *Composites: Part A* 105 (2018) 68–77
- 28 Bridge B., Folkes M.J., Wood B.R. (1990) Investigation into the DC conductivity of colloiddally dispersed gold/polymer composites. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 23, P. 890-898.
- 29 Lebovka N., Lisunova M., Mamunya, Ye.P., Vygornitskii N. (2006) Scaling in percolation behaviour in conductive-insulating composites with particles of different size. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 39, No 1, P. 1-8.
- 30 Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. (2002a). Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Europ. Polym. J.*, Vol. 38, P.1887-1897, ISSN 0014-3057.
- 31 Privalko E.G., Mamunya E.P., Lebedev, E.V., Privalko V.P., Balta Calleja F.J., Pissis P. (2000) Structure-dependent microhardness of metal-filled polyvinylchloride composites. *Доповіді НАН України*, № 5, С. 159-162.
- 32 Mamunya Ye. (2011) Carbon nanotubes as conductive filler in segregated polymer composites - electrical properties. In book: *Carbon nanotubes – polymer nanocomposites*, Chapter 9, p. 173-196. Edited by: S.Yellampalli, Intech: Rijeka, Croatia, ISBN 978-953-307-498-6
- 33 Stauffer D, Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. London: Taylor and Francis; 1994. p. 192.
- 34 Xu S, Rezvanian O, Peters K, Zikry MA. The viability and limitations of percolation theory in modeling the electrical behavior of carbon nanotube–polymer composites. *Nanotechnology* 2013;24:155706/1–155706.
- 35 Kirkpatrick S. Percolation and conduction. *Rev Mod Phys* 1973;45:574–88.
- 36 Balberg I, Binenbaum N. Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks. *Phys Rev B: Condens Matter* 1983;28:3799–812.

37Мамуня Є. П. Термомеханічні і електричні властивості сегрегованих полімерних наноккомпозитів.

38МамуняYe.P., DavydenkoV.V., ZoisH., ApekisL., SnarskiiA.A., SlipchenkoK.V. (2002c). Dielectric properties of polymers filled with dispersed metals. *Polym. & Polym. Compos.*, Vol. 10, No 3, P. 219-228.

39Lux F. (1993) Review. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *J. Mater. Sci.*, Vol. 28, P. 285-301.

40Chiteme C., Mclachlan D.S. (2000). Measurements of universal and non-universal percolation exponents in macroscopically similar systems. *Physics*, Vol. B279, P. 69-71.

41Youngs I.J. (2003) A geometric percolation model for non-spherical excluded volumes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 36, P. 738–747.

42Jurewicz I, Worajittiphon P, King AA, Sellin PJ, Keddie JL, Dalton AB. Locking carbon nanotubes in confined lattice geometries—a route to low percolation in conducting composites. *J Phys Chem B* 2011;115:6395–400.

43Zhang C, Ma C-A, Wang P., Sumita M. (2005). Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction. *Carbon*, Vol. 43, P. 2544-2553.

44Boushet J.; Carrot C.; Guillet J.; Boiteux G.; Seytre G., Pinneri M. (2000). Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 40, No 1, P. 36-46.

45Chan C.-M., Cheng C.-L., Yuen M.M.F. (1997). Electrical properties of polymer composites prepared by sintering a mixture of carbon black and ultra-high molecular weight polyethylene powder. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 37, No 7, P. 1127-1136.

46CelzardA, McRaeE, DeleuzeC, DufortM, FurdinG, Marêché JF. Critical concentration in percolating systems containing a highaspect-ratio filler. *Phys Rev B: Condens Matter* 1996;53:6209–14.

47Grossiord N, Loos J, Laake L, Maugey M, Zakri C, Koning CE, Hart AJ. High-conductivity polymer nanocomposites obtained by tailoring the characteristics of carbon nanotube fillers. *Adv Funct Mater* 2008;18:3226–34.

48Ghislandi M, Tkalya E, Marinho B, Koning CE, With G. Electrical conductivities of carbon powder nanofillers and their latex-based polymer composites. *Composites, A* 2013;53:145–51.

49Gelves GA, Al-Saleh MH, Sundararaj U. Highly electrically conductive high performance EMI shielding nanowire/polymer nanocomposites by miscible mixing and precipitation. *J Mater Chem* 2011;21:829–36.

50Al-Saleh MH, Gelves GA, Sundararaj U. Copper nanowire/ polystyrene nanocomposites: lower percolation threshold and higher EMI shielding. *Composites, A* 2011;42:829–36..

51Mamunya YP, Davydenko VV, Pissis P, Lebedev EV. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Eur Polym J* 2002;38:1887–97

52Grady BP, Arthur DJ, Ferguson J. Single-walled carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites with percoltion at low nanotube contents. *Polym Eng Sci* 2009;49:2440–6.

53Pang H, Chen T, Zhang GM, Zeng BQ, Li ZM. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold. *Mater Lett* 2010;64:2226–9.

54HuHL, ZhangG, XiaoLG, WangHJ, ZhangQS, ZhaoZD. Preparation and electrical conductivity of graphene/ultrahigh molecular weight polyethylene composites with a segregated structure. *Carbon* 2012;50:4596–9.

55Pang H, Bao Y, Lei J, Tang JH, Ji X, Zhang WQ, Chen C. Segregated conductive ultrahigh molecular weight polyethylene composites containing high density polyethylene as carrier polymer of graphene nanosheets. *Polym-Plast Tech Eng* 2012;51:1483–6.

56Du JH, Zhao L, Zeng Y, Zhang LL, Li F, Liu PF, Liu PF, Liu C. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon* 2011;49:1094–100.

57Kim Y.S., Wright J.B., Grunlan J.C. (2008) Influence of polymer modulus on the percolation threshold of latex-based composites. *Polymer*, Vol. 49, P. 570-578.

58 Tan YQ, Fang LJ, Xiao JL, Song YH, Zheng Q. Grafting of copolymers onto graphene by miniemulsion polymerization for conductive polymer composites: improved electrical conductivity and compatibility induced by interfacial distribution of graphene. *Polym Chem* 2013;4:2939–44.

59Liu, Z., Bai, G., Huang, Y., Ma, Y., Du, F., Li, F., Guo, T., Chen, Y., “Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites,” *Carbon* 45,821–827 (2007).

60S.-T. Hsiao, C.-C.M. Ma, W.-H. Liao, Y.-S. Wang, S.-M. Li, Y.-C. Huang, R.-B. Yang, W.-F. Liang, Lightweight and flexible reduced graphene oxide/water-borne polyurethane composites with high electrical conductivity and excellent electromagnetic interference shielding performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (13) (2014) 10667–10678.

61J.-M. Thomassin, C. Jerome, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur, Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials, *Mater. Sci. Eng. R* 74 (7) (2013) 211–232.

62 D.X. Yan, H. Pang, Li.B. Vajtai, P.G. Ren, J.H. Wang, Z.M. Li, *Adv. Funct. Mater.* 25, 559 (2015).

63 L.C. Jia, D.X. Yan, X. Jiang, H. Pang, J.F. Gao, P.G. Ren, M.L. Zhong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 11929 (2018).

64Matzui L , Oliynyk V., Milovanov Y., Mamunya Y. VolynetsN. , Plyushch A. Kuzhir P. ”Polyethylene Composites with Segregated Carbon Nanotubes Network: Low Frequency Plasmons and High Electromagnetic Interference Shielding Efficiency “*Materials* 13, 1118 (2020).

65H.-Y. Wu, L.-C. Jia, D.-X. Yan, J.-f. Gao, X.-P. Zhang, P.-G. Ren, Z.-M. Li, Simultaneously improved electromagnetic interference shielding and mechanical performance of segregated carbon nanotube/polypropylene composite via solid phase molding, *Compos. Sci. Technol.* 156 (2018) 87–94.

66L.-C. Jia, Y.-K. Li, D.-X. Yan, Flexible and efficient electromagnetic interference shielding materials from ground tire rubber, *Carbon* 121 (2017) 267–273.

67K. Zhang, H.-O. Yu, Y.-D. Shi, Y.-F. Chen, J.-B. Zeng, J. Guo, B. Wang, Z. Guo, M. Wang, Morphological regulation improved electrical conductivity and electromagnetic interference shielding in poly (L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone)/carbon nanotube nanocomposites via constructing stereocomplex crystallites, *J. Mater. Chem. C* 5 (11) (2017) 2807–2817.

68Dong Feng, Dawei Xu, Qingqing Wang and Pengju Liu, “Highly stretchable electromagnetic interference (EMI) shielding segregated polyurethane/carbon nanotube composites fabricated by microwave selective sintering,” *J. Mater. Chem. C* 7, 7938 (2019).

69Faisal Shahzad, Seung Hwan Lee, Soon Man Hong, Chong Min Koo, “Segregated reduced graphene oxide polymer composite as a high performance electromagnetic interference shield,” *Res Chem Intermed* 44, 8 (2018).

70Sung-Hoon Park, Ji-Hwan Ha, “Improved Electromagnetic Interference Shielding Properties Through the Use of Segregate Carbon Nanotube Networks,” *Materials* 12, 1395 (2019). doi:10.3390/ma12091395

71Cui C-H, Yan D-X, Pang H, Xu X, Jia L-C, Li Z-M., “Formation of a segregated electrically conductive network structure in a low-melt-viscosity polymer for highly efficient electromagnetic interference shielding. *ACS Sustainable,*” *Chem. Eng.* 4, 4137–4145 (2016).

72Jiahong Tang, Fan Ye, Yeping Xie and Pengju Liu, “Improved mechanical and electromagnetic interference shielding performance of segregated UHMWPE/ CNTs via microwave-assisted sintering,” *SAGE Journals High Performance Polymers* (2020).

73Wang, R., Zheng, Y., Chen, L. H.; Chen, S. Y.; Zhuo, D. X.;Wu, L. X. “Fabrication of high mechanical performance UHMWPE nanocomposites with high-loading multiwalled carbon nanotubes,” *J. Appl. Polym. Sci.* 137, 48667 (2019).

74Lin, J., Zhang, H., Li, P., Yin, X., Chen, Y., Zeng, G., “Electromagnetic shielding of multiwalled, bamboo-like carbon nanotube/methyl vinyl silicone composite prepared by liquid blending,” *Composite Interfaces* 21, 553-569 (2014).

75Lecocq, H., Garois, N., Lhost, O., Girard, P., Cassagnau, P., Serghei A., “Polypropylene/carbon nanotubes composite materials with enhanced electromagnetic interference shielding performance: Properties and modeling,” *Composites Part B* 189, 107866 (2020).

76Abbas, N., Kim, H.T., “Multi-walled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposites for enhanced electrical conductivity, dielectric properties and efficient electromagnetic interference shielding at low thickness,” *Macromol. Res.* 24, 12, 1084–1090 (2016).

77Yakovenko, O., Matzui, L., Vovchenko, L., Lazarenko O., Perets, Yu., Lozitsky, O., “Complex permittivity of polymer-based composites with carbon nanotubes in microwave band,” *Appl. Nanosci.* 2020, 10, 2691–2697 (2020).

78Wan, Y.-J.; Zhu, P.-L.; Yu, S.-H.; Sun, R.; Wong, C.-P.; Liao, W.-H., “Graphene paper for exceptional EMI shielding performance using large-sized graphene oxide sheets and doping strategy,” *Carbon* 122, 74–81 (2017).

79Yan, D-X, Pang, H., Li, B., Vajtai, R., Xu, L., Ren, P-G., Wang. J-H., Li, Z-M., “Structured reduced graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding,” *Adv. Funct. Mater.* 25, 559–566 (2015).

80Munalli, D.; Dimitrakis, G.; Chronopoulos, D.; Greedy, S.; Long, A., “Electromagnetic shielding effectiveness of carbon fibre reinforced composites,” *Compos. Part B Eng.* 173, 106906 (2019).

81 Daming Wu, Xiaolong Gao, Jingyao Sun, Dan Wu, Ying Liu, S. Kormakov, Xiuting Zheng, Lili Wu, Yao Huang, Zhanhu Guo. “Spatial Confining Forced Network Assembly for preparation of high-performance conductive polymeric composites,” *Composites: Part A* 102, 88–95 (2017).

82Deng, H., Lin, L., Ji, MA., Zhang, S., Yang, M., Fu, Q., “Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials,” *Prog Polym Sci.* 39, 627–655 (2014).

-
- 83Bauhofer, W., Kovacs, JZ., “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites,” *Compos Sci Technol.* ,69, 1486–1498 (2009).
- 84 Yu. Perets Yu., Lazarenko O., O. Syvolozhskyi, L. Vovchenko, L. Matzui. Percolation characteristics of multi-polymer composites wit different ratios of nanocarbon fillers. *Molecular Cryst. and Liquid Cryst.*, 699, 97-110 (2020).
- 85Liu, H.; Wu, S.; You, C.; Tian, N.; Li, Y.; Chopra, N., “Recent progress in morphological engineering of carbon materials for electromagnetic interference shielding,” *Carbon* 172, 569–596 (2021).
- 86Bagotia, N.; Choudhary, V.; Sharma, D.K., “Synergistic effect of graphene/multiwalled carbon nanotube hybrid fillers on mechanical, electrical and EMI shielding properties of polycarbonate/ethylene methyl acrylate nanocomposites,” *Comp. Part B Eng.* 159, 378–388 (2019).
- 87Jagadeesh, R., Shivamurthy, C.B., Kulkarni, S., Kumar, M., “Hybrid Polymer Composites for EMI Shielding application- A Review,” *Mater. Res. Express* 6, 082008 (2019).
- 88Matzui, L., Yakovenko, O., Vovchenko, L., Lozitsky, O., Oliynyk, V., Zagorodnii, V., “Polymer Nanocomposites with Hybrid Fillers as Materials with Controllable Electrodynamic Characteristics for Microwave Devices,” Chapter in: Maffucci A., Maksimenko S. (eds) *Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics II*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht. (2019).
- 89Vovchenko, L., Lozitsky, O., Oliynyk, V., Zagorodnii, V., Len, T., Matzui, L., Milovanov, Yu., “Dielectric and microwave shielding properties of three-phase composites graphite nanoplatelets/carbonyl iron/epoxy resin,” *Appl Nanosci.* 10, 12, 4781-4790 (2020).
- 90Vovchenko.,L, Lozitsky, O., Matzui, L., Oliynyk, V., Zagorodnii, V., Milovanov, Y., Garashchenko, V., Prylutsky, Yu., “Impedance characterization and microwave permittivity of multi-walled carbon nanotubes/BaTiO₃/epoxy composites,” *Appl. Phys. A* 126, 801 (2020).

91Saini, P., Arora, M., Gupta, G., Gupta, B. K., Nand, V., Choudhary, V., “High permittivity polyaniline–barium titanate nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding response,” *Nanoscale* 5, 4330-4336 (2013).

92Ming-Ming Lu, Wen-Qiang Cao, Hong-Long Shi, Xiao-Yong Fang, Jian Yang, Zhi-Ling Hou, Hai-Bo Jin, Wen-Zhong Wang, Jie Yuan, Mao-Sheng Cao, “Multi-wall carbon nanotubes decorated with ZnO nanocrystals: mild solution-process synthesis and highly efficient microwave absorption properties at elevated temperature,” *J. Mater. Chem. A*, 2,10540-10547 (2014).

93Vovchenko, L., Lozitsky, O., Matzui, L, Oliynyk, V., Zagorodnii, V., Skoryk, M., “Electromagnetic shielding properties of epoxy composites with hybrid filler nanocarbon/BaTiO₃,” *Materials Chemistry and Physics* 240, 122234 (2020).

94Klygacha, D., Vakhitova, M., Suvorova, P., Zhrebtsova, D., Trukhanova, S., Kozlovskiyd, A., Zdorovetsd, M., Trukhanova A., “Magnetic and microwave properties of carbonyl iron in the high frequency range,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 490, 165493 (2019).

95Ren, F.; Song, D.; Li, Z.; Jia, L. C.; Zhao, Y.; Yan, D. X.; Ren, P. G., “Synergistic effect of graphene nanosheets and carbonyl iron nickel alloy hybrid fillers on electromagnetic interference shielding and thermal conductivity of cyanate ester composites,” *J. Mater. Chem. C* 6, 1476-1486.(2018).

96Bhattacharyya, R., Prakash, O., Roy, S., Singh, A., Kumar Bhattacharya, T., Maiti, P., Bhattacharyya, S., Das, S., “Oxide-ferrite hybrid framework as enhanced broadband absorption in gigahertz frequencies,” *Scientific Reports* 9, 12111 (2019).

97Choudhary, H., Rajeev Kumar, Shital Patangrao Pawar, Uttandaraman Sundararaj, Balaram Sahoo, “Enhancing absorption dominated microwave shielding in Co@C–PVDF nanocomposites through improved magnetization and graphitization of the Co@C-nanoparticles,” *Physical Chemistry Chemical Physics* 21, 15595-15608 (2019).

98 Vovchenko L, Lozitsky O, Oliynyk V., Zagorodnii V., Len T., Matzui L, Dielectric and microwave shielding properties of three-phase composites graphite nanoplatelets/carbonyl iron/epoxy resin *Applied Nanoscience* 10, 4781 (2020).

99 Pawar, P., Bose, S., “Extraordinary Synergy in Attenuating Microwave Radiation with Cobalt-Decorated Graphene Oxide and Carbon Nanotubes in Polycarbonate/Poly(styrene-coacrylonitrile) Blends,” *ChemNanoMat.* 1, 603–614 (2015).

100 Pradip Kumar, Uday Narayan Maiti, Anirban Sikdar, Tapas Kumar Das, Asheesh Kumar, Sudarsan, V., “Recent Advances in Polymer and Polymer Composites for Electromagnetic Interference Shielding: Review and Future Prospects,” *Polymer Reviews*, 59, 4, (2019). <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1625058>

101 Qingya Zhou, Mengya Wang, Jackson Dale, Zhe Qiang, Yuchi Fan, Meifang Zhu, Changhui Ye, “Modulating electromagnetic interference shielding performance of ultra-lightweight composite foams through shape memory function,” *Composites Part B: Engineering* 204, 1, 108497 (2021).

102 Wei-Li Song, Mao-Sheng Cao, Ming-Ming Lu, Song Bi, Chan-Yuan Wang, Jia Liu, Jie Yuan, Li-Zhen Fan, “Flexible graphene/polymer composite films in sandwich structures for effective electromagnetic interference shielding,” *Carbon* 66, 67 (2014).

103 Pradip Kumar, Faisal Shahzad, Soon Man Hong, Chong Min Koo, “A flexible sandwich graphene/silver nanowires/graphene thin film for high-performance electromagnetic interference shielding,” *SC Adv.* 6, 101283-101287 (2016).

104 D.W. Xu, Q.Q. Wang, D. Feng, P.J. Liu, Facile fabrication of multifunctional poly (ethylene-co-octene)/carbon nanotube foams based on tunable conductive network, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (5) (2020) 1934–1943.

105 Abilash Mende Anjaneyalu, Ali Shayesteh Zeraati, Uttandaraman Sundararaj, “Enhanced Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Hybrid Fillers by Segregated Structure,” *Proceedings of PPS-34, AIP Conf. Proc.* 2065, 040009-1–040009-5 (2019).

-
- 106Huibin Cheng, Changlin Cao, Qinghai Zhang, Yangtao Wang, Yanru Liu, Baoquan Huang, Xiao-Li Sun, Yiyu Guo, Lireng Xiao, Qinghua Chen, and Qingrong Qian, “Enhancement of Electromagnetic Interference Shielding Performance and Wear Resistance of the UHMWPE/PP Blend by Constructing a Segregated Hybrid Conductive Carbon Black–Polymer Network,” *ACS Omega* 2, 6, 15078–15088 (2021).
- 107F.-B. Meng, H.-G. Wang, F. Huang, Y.-F. Guo, Z.-Y. Wang, D. Hui and Z.-W. Zhou, *Composites, Part B*, 2018, 137, 260–277.
- 108Y. Chen, Y.-L. Wang, H.-B. Zhang, X.-F. Li and C.-X. Gui, *Carbon*, 2015, 82, 67–76.
- 109Z.-T. Zhu, X. Sun, H.-R. Xue, H. Gou and X.-L. Fan, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 6582–6591.
- 110Y. Chen, H.-B. Zhang, Y.-Q. Huang and Y. Jiang, *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 118, 178–185.
- 111Y.-C. Qing, D.-D. Min, Y.-Y. Zhou, F. Luo and W.-C. Zhou, *Carbon*, 2015, 86, 98–107. F. Ren, G.-M. Zhu, P.-G. Ren and K. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 351, 40–47.
- 112F. Ren, Y.-F. Shi, P.-G. Ren, X.-H. Si and H. Wang, *Nano*, 2017, 12, 9–18.
- 113X.-J. Zhang, G.-S. Wang, W.-Q. Cao, Y.-Z. Wei and J.-F. Liang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 7471–7478.
- 114X.-H. Li, J. Feng, Y.-P. Du, J.-P. Bai and H.-M. Fan, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 5535–5546.
- 115P.-B. Liu, Y. Huang and X. Zhang, *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 54–60.
- 116Synergistic effect of graphene nanosheets and carbonyl iron–nickel alloy hybrid filler on electromagnetic interference shielding and thermal conductivity of cyanate ester composites Fang Ren, Danping Song, a Zhen Li, Lichuan Jia, Yuchen Zhao, c Dingxiang Yan and Penggang Ren. *J Mater. Chem. C*, 2018, 6, 1476
- 117Z.-T. Zhu, X. Sun, H.-R. Xue, H. Gou and X.-L. Fan, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 6582–6591

-
- 118F.-B. Meng, W. Wei, J.-J. Chen, X.-N. Chen, M. Jiang, Y. Wang, J. Lu and Z.-W. Zhou, *RSC Adv.*, 2015, 5, 101121–101126.
- 119F.-B. Meng, W. Wei, X.-N. Chen, X.-L. Xu, M. Jiang, Y. Wang, J. Lu and Z.-W. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 2510–2516
- 120Farbod Sharif, Mohammad Arjmand, Aref Abbasi Moud, Uttandaraman Sundararaj, Edward P. L. Roberts, “Segregated Hybrid Poly(methyl methacrylate)/Graphene/Magnetite Nano-composites for Electromagnetic Interference Shielding,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 14171–14179 (2017).
- 121The effect of filler morphology and distribution on electrical and shielding properties of graphite-epoxy composites / L.L. Vovchenko, L.Yu. Matzui, V.V. Oliynyk, V.L. Launetz // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – V.535. – с.179–188.
- 122РС. Дрессельхаус, Г. Дрессельхаус, Р. Сайток, А. Джоріод. *Physics Reports* 409, 47 (2005).
- 123С.С.Букалов, Л.А.Міхаліцин, Я.В.Зубавічус та ін., *рос. Гем. Жур. (рос.)* 1(1), 83 (2006).
- 124F. Tuinstra, J.L. Koenig, Раманівський спектр графіту, *J. Chem. фіз.* 53 (1970)1126–1130.]34
- 125 Stauffer D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony // Taylor&Francis: London – 1992.
- 126 The effect of boron nitride on electrical conductivity of nanocarbon-polymer composites / U. Ritter, Yu. Perets, L. Matzui, L. Vovchenko, Yu. Prylutsky, P. Scharff // *J. Mater. Sci.* – 2014. . – Vol. 49 – P. 2098-2105.
- 127 Percolation behavior of ultra-high molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites / M.O. Lisunova, Y.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk, // *Eur. Polym. J.* – 2007. – Vol. 43, №3. – P. 949-958.
- 128 Universal resistivity–strain dependence of carbon nanotube/polymer composites / R. Zhang, M. Baxendale, T. Peijs, // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – P. 195433.

-
- 129D. Kodama, K. Shinoda, R. Kasuya, K. Tohji, M. Doi, J. Balachandran. Synthesis of submicron sized Fe₂₀Ni₈₀ particles and their magnetic properties. *J. Appl. Phys.*(2010) 107 09A320. <https://doi.org/10.1063/1.3334170>
- 130G.W.Qin, W.L. Pei, Y.P. Ren, Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami. Ni₈₀Fe₂₀ Permalloy nanoparticles: wet chemical preparation, size control, and their dynamic permeability characteristics when composited with Fe micron particles. *J. Magn. Mater.*(2009) 3214057–4062. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.08.004>
- 131 E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, A Mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil. Tran. Roy. Soc. Lond. A*(1948)240599–644. <https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0007>
- 132 H-Q. Wu, Y-J. Cao, P-S. Yuan, H-Y. Xu, X-W. Wei, Controlled synthesis, structure, and magnetic properties of Fe_{1-x}Ni_x alloy nanoparticles attached on carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* (2005) 406 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.02.117>
- 133 S. Bai, X. Shen, G. Zhu, Z. Xu, J. Yang, In situ growth of FeNi alloy nano flowers on reduced graphene oxide nanosheets and their magnetic properties. *Cryst. Eng. Comm.*(2012)14 1432–1438. <https://doi.org/10.1039/C1CE05916E>
- 134 A. Lagarkov, K. Rozanov, High-frequency behavior of magnetic composites. *J. Magn. Mater.*(2009) 321 2082–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.08.099>
- 135 A. El-Sayed, O. Hemedat, A. Tawfik, M. Hamad, Remarkable magnetic enhancement of type-M hexaferrite of barium in polystyrene polymer. *AIP Adv.* (2015)5 107131. <https://doi.org/10.1063/1.4934790>
- 136 D. Lisjak, P. Lintunen, A. Hujanen, T. Varis, G. Bolelli, L. Lusvarghi, M. Jagodic, M. Drofenik, Hexaferrite/polyethylene composite coatings prepared with flame spraying. *Mater. Lett.*(2011) 65 534–536. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.076>

-
- 137 S. Ponce-Castaneda, J. Martinez, F. Ruiz, S. Palomares-Sanchez, J. Matutes-Aquino, Magnetic properties enhancement of M-Ba ferrites embedded in a SiO₂ matrix. *J. Magn. Mater.* (2002) 250 160–163. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00374-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00374-8)
- 138 S. Palomares-Sanchez, S. Ponce-Castaneda, J. Martinez, Y. Chumakov, F. Leccabue, B. Watts, R. Salazar-Ortiz, Structural analysis of barium hexaferrite embedded in an amorphous matrix. *Mater. Lett.* (2006) 60 1076–1079. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.112>
- 139 J. Jiang, L.-H. Ai, D.-B. Qin, H. Liu, L.-C. Li, Preparation and Characterization of Electromagnetic Functionalized Polyaniline. /BaFe₁₂O₁₉ Composites. *Synth. Met.* (2009) 159:695–699. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.12.021>
- 140 J. Jiang, L. Li, F. Xu, In Situ Synthesis and Characterization of LiNi_{0.5}La_{0.08}Fe_{1.92}O₄—Polyaniline Core—Shell Nanocomposites. *J Phys Chem Solids* (2007) 68 1656–1662. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.04.007>
- 141 X. Battle, A. Labarta, Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2002) 35 R15. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/6/201>
- 142 W. Luo, S. Nagel, T. Rosenbaum, R. Rosenweig, Dipole Interactions with Random Anisotropy in a Frozen Ferrofluid. *Phys. Rev. Lett.* (1991) 67 2721–2724. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2721>
- 143 Decoration of multi-walled carbon nanotubes with FeNi_{1-x} alloys and their magnetic properties. / M.Y. Koo, G.W. Lee, S.B. Park [etal.] / *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – P. 1083-1089. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.172.
- 144 Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method. / X. He, W. Zhong, C.-T. Au // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. Vol. 8. – P. 446.
- 145 Magnetization of graphene oxide nanosheets using nickel magnetic nanoparticles as a novel support for the fabrication of copper. a practical, selective,

and reusablenanocatalystin C–C and C–O couplingreactions / E. Khatib, A.M. Badawi, M.S. Roston [etal.] // J. ClusterSci. – 2018. – Vol. 29. – P. 1321.

146 Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods. / N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq [etal.] // NanoLett. 2001. – Vol. 1(10). – P. 565-568.

147 Khairy M. Synthesis and antimicrobial activity of ZnTi–layered double hydroxide nanosheets. / M. Khairy // Int. J. Mater. Chem. 2013. – Vol. 3, №5. – P. 106.

148 Effect of annealingon magneticproperties of Ni80Fe20 Permalloy nanoparticles with various sizes.NiFe// J. NanosciNanotechnol. 2011. – Vol. 11, №12. – P. 10796-9.doi: 10.1166/jnn.2011.3981.

149 Constructing highly oriented segregated structure towards high-strength carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites for electromagnetic interference shieldingWan-Cheng Yu, Jia-Zhuang Xu*, Zhi-Guo Wang, Yan-Fei Huang, Hua-Mo Yin, Ling Xu, Yuan-Wei Chen, Ding-Xiang Yan, Zhong-Ming LiComposites Part A 110 (2018) 237–245)

150 Enhancement of Electromagnetic Interference Shielding Performance and Wear Resistance of the UHMWPE/PP Blend by Constructing a Segregated Hybrid Conductive Carbon Black–Polymer Network / H. Cheng, C. Cao, Q. Zhang[et al.] //ACS Omega–2021. –Vol. 2, № 6. – P. 15078.

151 Using a non-covalent modification to prepare a high electromagnetic interference shielding performance graphene nanosheet/water-borne polyurethane composite / S.T.Hsiao, C.C.M.Ma, H.W.Tien[et al.] //Carbon. –2013. –Vol. 60. – P. 57.

152 Polypropylene/carbon nanotubes composite materials with enhanced electromagnetic interference shielding performance: Properties and modeling / H.Lecocq, N.Garois, O.Lhost[et al.] //Composites Part B. –2020. –Vol. 189. – P. 107866.

153 Dielectric Properties and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Graphene-based Biodegradable / S.Kashi, R.Gupta, T.Baum[et al.] // Nanocomposites Mater. Des. –2016. –Vol. 95. – P. 119.

154 Sulfur doped graphene/polystyrene nanocomposites for electromagnetic interference shielding / F.Shahzad, S.Yu, P.Kumar[et al.] //Compos. Struct.–2015. – Vol. 133. – P. 1267.

155 Preparation of Lightweight Microcellular Polyetherimide/Graphene Composite Foams for Electromagnetic Interference Shielding / J.Ling, W.Zhai, W. Feng[et al.] //Appl. Mater. Interfaces.–2013. –Vol. 5, №7.

156 Efficient electromagnetic interference shielding of lightweight graphene/polystyrene composite / D.-X. Yan, P.-G. Ren, H. Pang[et al.] //J. Mater. Chem. –2012. –Vol. 22.–P. 36.

157 Flammability properties and electromagnetic interference shielding of PVC/graphene composites containing Fe₃O₄ nanoparticles / K.Yao, J. Gong, N.Tian[et al.] //RSC Advances. –2015. –Vol. 5, № 4.–P. 31910.

158 LuoJC, WangL, HuangXW, LiB, GuoZ, SongX, etal. Mechanically durable, highly conductive, and anticorrosive composite fabrics with excellent self-cleaning performance for high-efficiency electromagnetic interference shielding. ACS Appl Mater Interfaces 2019;11:10883–94

159 3D Fe₃O₄ nanocrystals decorating carbon nanotubes to tune electromagnetic properties and enhance microwave absorption capacity / Y. Chen, Z.Huang [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2015 – Vol. 3. – P. 12621–12625.

160 Morphology-control synthesis of a core-shell structured NiCu alloy with tunable electromagnetic-wave absorption capabilities / B. Zhao, W. Zhao, G. Shao [et al.] // ACS Appl Mater Interfaces. – 2015 – Vol. 7. – P. 12951–12960.

161 3D Fe₃O₄ nanocrystals decorating carbon nanotubes to tune electromagnetic properties and enhance microwave absorption capacity / Y. Chen, Z.Huang [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2015 – Vol. 3. – P. 12621–12625.

162 Morphology-control synthesis of a core-shell structured NiCu alloy with tunable electromagnetic-wave absorption capabilities / B. Zhao, W. Zhao, G. Shao [et al.] // ACS Appl Mater Interfaces. – 2015 – Vol. 7. – P. 12951–12960.

-
- 163 C. Wang, X. J. Han, P. Xu, J. Y. Wang, Y. C. Du, X. H. Wang, W. Qin and T. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 3196–3203.
- 164 L. J. Deng and M. G. Han, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 023119.
- 165 Y. J. Chen, P. Gao, R. X. Wang, C. L. Zhu, L. J. Wang, M. S. Cao and H. B. Jin, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 10061–10064.
- 166 X. L. Shi, M. S. Cao, J. Yuan and X. Y. Fang, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95, 163108.
- 167 J. H. Zhou, J. P. He, G. X. Li, T. Wang, D. Sun, X. C. Ding, J. Q. Zhao and S. C. Wu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 7611–7617.
- 168 S. C. Chiu, H. C. Yu and Y. Y. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 1947–1952.
- 169 Multiple-phase carbon-coated FeSn₂/Sn nanocomposites for high-frequency microwave absorption / H. Zhang, Y. Rao, J. Guo, G. Qin // *Carbon*. – 2016 – Vol. 96. – P. 972–979.
- 170 Multiple-phase carbon-coated nanocomposites for high-frequency microwave absorption / H. Zhang, Y. Rao, J. Guo, // *Carbon*. – 2016 – Vol. 96. – P. 972–979.
- 171 Dual nonlinear dielectric resonance and strong natural resonance in Ni/ZnO nanocapsules / X. Liu, J. Jiang, D. Geng [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009 – Vol. 94. – P. 053119.
- 172 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.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних
Web of Science Core Collection та/або Scopus

1. The Structural Studies of Phase Transitions in the Graphite Intercalation Compounds with Iodine Chloride and Bromine, I.V. Ovsienko, T.A. Len, O.I. Prokopov, M.O. Borovoy, L.Yu. Matzui, **O.A. Syvolozhskiy**, Journal of Nano- and Electronic Physics, Volume 11, No 4, 04002(6pp) (2019).
[https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04002](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04002)
2. Infrared spectroscopy of ultraviolet irradiated carbon nanotubes, I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, **O. Syvolozhskiy**, D. Shpylka, D. Naumova, Ukrainian Journal of Physics, Volume 65, № 4, 336-341, (2020)
<https://doi.org/10.15407/ujpe65.4.336>
3. Effect of magnetic fillers and their orientation on the electrodynamic properties of BaFe_{12-x}GaxO₁₉ (x=0.1-1.2)–epoxy composites with carbon nanotubes within GHz range O.S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, V.V. Oliynyk, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, M.O. Borovoy, P.O. Tesel'ko, V.L. Launets, **O.A. Syvolozhskiy**, K.A. Astapovich (2020)
<https://doi.org/10.1007/s13204-020-01477-w>
4. Percolation characteristics of multi-polymer composites with different ratios of nanocarbon fillers , Yu. S. Perets, O. A. Lazarenko, **O. A. Sivoloshsky**, L. L. Vovchenko & L. Yu. Matzui (2020)
<https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732544>
5. Graphite Nanoplatelets Modified with Bimetallic Ni–Fe Particles for Catalysis Purposes, A. G. Dyachenko, O. V. Ishchenko, L. Yu. Matzui, V. E. Diyuk, A. V. Vakalyuk, A. V. Yatsymyrskiy, **O. A. Syvolozhskiy**, O. S. Yakovenko,

- and O. V. Mischanchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 8: 1055—1063, (2020) <https://doi.org/10.15407/mfint.42.08.1055>
6. Electric properties of Ni-C and Co-C core-shell nanoparticles in polymer matrix O. S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, L. L. Vovchenko, V. M. Bogatyrov, M. V. Galaburda, A. V. Bodnaruk, V. M. Kalita, **O. A. Syvolozhskiy**, V.V. Vilchinskyi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 718:1, 132-141, (2021) <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861530>
 7. Electrical and electromagnetic interference shielding properties of GNP-NiFe hybrid composite with segregate structure of conductive networks, L. Yu. Matzui, **O. A. Syvolozhskiy**, L. L. Vovchenko, O. S. Yakovenko, O. A. Lazarenko, T. A. Len, O. V. Ischenko, A. G. Dyachenko, A. V. Vakaliuk, V. V. Oliynyk, and V. V. Zagorodnii, *Journal of Applied Physics* 131, 055110 (2022) <https://doi.org/10.1063/5.0071157>
 8. Epoxy composites filled with graphite nanoplatelets modified by FeNi nanoparticles: Structure and microwave properties, O. S. Yakovenko, L. Yu. Matzui, **O. A. Syvolozhskiy**, L. L. Vovchenko, O. A. Lazarenko, O. V. Ischenko, A. G. Dyachenko, A. V. Vakaliuk, V. V. Oliynyk, V. V. Zagorodnii, A. V. Bodnaruk, V. M. Kalita, M. O. Borovoy, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 283, 115776, ISSN 0921-5107, (2022) <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115776>
 9. Electrical and shielding properties of epoxy composites with Ni-C and Co-C core-shell nanoparticles, L.L. Vovchenko, L.Yu Matzui, O.S. Yakovenko, O.V. Lozitsky, T.A. Len, V.V. Oliynyk, M.V. Galaburda, M.O. Borovoy, **O.A. Syvolozhskiy**, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 144, 115463, ISSN 1386-9477, (2022) <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115463>
 10. Structure and magnetic properties of MWCNTs decorated by NiFe, CoFe, NiCo nanoparticles / L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, **O.A. Syvolozhskiy**, O.S. Yakovenko, M.O. Borovoy, O.O. Gomon, A.G. Dyachenko, O.V. Ischenko,

- A.V. Vakaliuk, A.V. Bodnaruk & V.M. Kalita, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (2022) <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2091275>
11. Magnetoresistance of Graphite Nanoplatelets Simultaneously Modified with Nickel and Iron. D. Shpylka, I. Ovsienko, T. Len, **O. Syvolozhskyi**, L. Matzui, I. Mirzoiev, T. Tsaregradskaya, G. Saenko. *Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP 2022, 2022, Krakow, 11 September 2022, through 16 September 2022, Code 184251. <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934152>
12. Microwave Properties of GNP-Polymer Composites with a Segregated Conductive Network **O.A. Syvolozhskyi**, O.A. Lazarenko, L.Yu. Matzui, et al., *J. Nano- Electron. Phys.* 14 No 5, 05002 (2022) [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(5\).05002](https://doi.org/10.21272/jnep.14(5).05002)
13. Magnetoresistance of graphite nanoplatelets with different structure. I. Ovsienko, T. A. Len, **O. A. Syvolozhskyi**, L. Yu. Matzui, I. G. Mirzoiev, V. V. Andrievskii, E. Yu. Beliayev; *Low Temperature Physics*, 47 (10): 928–937. (2021) <https://doi.org/10.1063/10.0006066>

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Transport properties of nanographite modified with nickel and iron / **O.A. Syvolozhskyi**, I.V. Ovsienko, L.Yu. Matzui, A.G. Dyachenko, O.V. Ischenko, O.S. Yakovenko // *Ukrainian Conference with International Participation chemistry, physics and technology of surface and workshop metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications. -2019. - P. 186.*
2. Effect of magnetic fillers and their orientation on the electromagnetic properties of BaFe_{12-x}GaxO₁₉ (x=0.1-1.2)–epoxy composites within GHz range / Yakovenko O.S., Matzui L.Yu., Vovchenko L.L., Lazarenko O.A., **Syvolozhskyi O.A.**, Oliynyk V.V., Zagorodnii V.V., Borovoy M.O., Tesel'ko

- P.O., Trukhanov A.V., Trukhanov S.V. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2019). -2019. - P. 147.
3. Electro-transport properties of nanocarbon structures modified with nickel and iron / **Syvolozhskiy O.A.**, Ovsienko I.V., Matzui L.Yu., Dyachenko A.G., Ischenko O.V., Yakovenko O.S., Len T.A., Borovoy M.O., Tesel'ko P.O. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2019). -2019. - P. 146.
 4. Magnetoresistance of nanographite particles with different structure / T. Len, I. Ovsienko, **O. Syvolozhskiy**, O. Marinin, I. Mirzoiev, I. Berkutov, V. Andrievskii, D. Shpylka, L. Matzui // X International Conference for Professionals and Young Scientists. -2019. - P. 115.
 5. Infrared spectroscopy of functionalized nanocarbon particles with different structure / I. Ovsienko, L. Matzui, T. Len, D. Naumova, **O. Syvolozhskiy** // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals. -2019. - P. 166.
 6. Electrical conductivity and percolation characteristics of hybrid polymer composites with different ratios of nanocarbon fillers/ **Syvolozhskiy O.A.**, Perets Yu.S., Vovchenko L.L., Matzui L. Yu.// International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2019). -2019. - P. 196.
 7. Influence of polymer morphology and method of composite synthesis on the dielectric properties of nanocarbon composites / Lazarenko O., **Syvolozhskiy O.**, Zhuravkov O., Matzui L. // Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-12). June 1-5, 2020. Kamianets-Podilskyi, Ukraine.-2020. - P. 125.
 8. Electric Properties of Ni-C and Co-C core-shell nanoparticles in polymer matrix / **O.A. Syvolozhskiy**, O.S. Yakovenko, L. Yu. Matzui, L. L. Vovchenko, V.V. Vilchinskyi, V.M. Bogatyrov // Electronic Processes in

Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-12). June 1-5, 2020. Kamianets-Podilskyi, Ukraine.-2020. - P. 148.

9. Influence of polyethylene morphology on the electrodynamic properties of segregated polymer composites with nanocarbon fillers / **O.A. Syvolozhskyi**, O.A. Lazarenko, O.V. Zhuravkov, L.Yu. Matzui L.L. Vovchenko // Ukrainian Conference with International Participation chemistry, physics and technology of surface and workshop metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications
10. Microwave properties of segregated composites with polyethylene and Fe₂₀Ni₈₀ -decorated graphite nanoplatelets / **Syvolozhskyi O.A.**, Lazarenko O.A., Vovchenko L.L., Matzui L.Yu., Oliynyk V.V., Ischenko O.V., Vakaliuk A.V. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)
11. Structure and magnetic properties CNT decorated by FeNi CoFe nanoparticles / L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, **O.A. Syvolozhskyi** O.S. Yakovenko, A.G. Dyachenko, O V. Ischenko, A.V. Vakaliuk ,A.V. Bodnaruk, V.M. Kalita // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)
12. Electro-transport properties of CNT decorated by NiFe nanoparticles / **Syvolozhskyi O.A.**, Matzui L.Yu., Ovsienko I.V., Len T.A., Vovchenko L.L. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022)