

УДК 539.2+544.72

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТІВ ПРИ НИЗЬКИХ КОНЦЕНТРАЦІЯХ НАПОВНЮВАЧА

О.М. Гаркуша*, С.М. Махно, Г.П. Приходько, Ю.І. Семенцов, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуїка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна*

Досліджено структурні, тепло- та електрофізичні характеристики полімерних композиційних матеріалів на основі поліпропілену і політетрафторетилену, наповнених високодисперсним кремнеземом та багатопшаровими вуглецевими нанотрубками, що вводились в полімерну матрицю різними методами. Виявлені відхилення тепло- та електропровідності від адитивних значень для низьконаповнених (до 1,5% мас.) матеріалів, які корелюють зі ступенем кристалічності полімерів. Встановлено, що зменшення розмірів агрегатів нанотрубок в полімерній матриці дозволяє значно понизити поріг перколяції та підвищити поглинання електромагнітної енергії наноккомпозитами в надвисокочастотному діапазоні за рахунок збільшення поверхні розділу фаз.

ВСТУП

Багатофункціональні полімерні композити, наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ), привертають увагу дослідників майже 20 років. Підвищений інтерес до таких об'єктів зумовлений високими значеннями модуля пружності, електро- та теплопровідності; вони ефективно поглинають і розсіюють електромагнітне випромінювання різних діапазонів, а також можуть використовуватись як антистатика тощо [1, 2]. Вказані властивості найбільш ефективно проявляються за умови рівномірного розподілу ВНТ у матриці полімеру [3, 4]. Оскільки вихідні ВНТ існують у вигляді агрегатів (лінійні розміри до 300 мкм), найчастіше застосовуються два методи диспергування перед введенням ВНТ в полімер. Перший – обробка суміші ВНТ з розплавом полімеру у пристрої, що забезпечує деформацію зсуву (наприклад, вальцювання). Другий – диспергування ВНТ (наприклад, ультразвуком) у великому об'ємі розчинника з подальшим змішуванням одержаного розчину з полімером і наступним видаленням розчинника. За таких умов вдається частково зменшити агрегати нанотрубок [5].

Властивості наноккомпозитів залежать від об'ємного вмісту ВНТ, розміру та форми включень (частинок або їх агрегатів), контактних явищ між нанотрубками, наявності міжфазних взаємодій полімер – наповнювач, структури полімерної матриці, просторового розпо-

ділу частинок наповнювача, технологічних та експлуатаційних режимів формування тощо. Електро- та теплофізичні параметри таких композитів визначаються явищами переносу в гетерогенній полімерній системі, у якій формується електропровідна фаза з частинок дисперсного наповнювача [6].

При дослідженні полімерних композиційних матеріалів (КМ) з ВНТ необхідно враховувати характер взаємодії макромолекул полімеру з поверхнею вуглецевих нанотрубок, який залежить від структури складових композита та умов приготування. Якщо формування композита відбувається в умовах плавлення полімеру, ВНТ слугують центрами зародження кристалічної фази і властивості композитів визначаються наявністю в полімерній матриці надмолекулярних структур. Відомо [7], що кількісне співвідношення кристалічної та аморфної фаз, особливо у випадку гнучких ланцюгових макромолекул полімерів, які взаємодіють з жорсткими нанотрубками, істотно впливає на міцність та термічні властивості наноккомпозитів [7].

Як показано раніше [8], в області малих концентрацій (до 1,5% мас.) ВНТ у полімерних композитах спостерігаються відхилення від адитивності експлуатаційних характеристик (теплопровідність, електропровідність). Ефективне використання низьконаповнених композитів обумовлює детальне вивчення вказаного явища.

* "Контактний" автор oksana.garkusha@gmail.com

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для одержання нанокompозитів використовували синтезовані методом CVD багаточастикові ВНТ в реакторі об'ємом 24 дм³ продуктивністю 1,0–1,5 кг [9]. Як каталізатор використовували суміш оксидів Al₂O₃–MoO₃–Fe₂O₃. Джерелом вуглецю слугував пропілен, який одержували шляхом дегідратації ізопропілового спирту. Характеристики ВНТ описано в [10].

Вивчення концентраційних залежностей структурних, тепло- та електрофізичних характеристик композитів проведено на таких системах: поліпропілен ПП–ВНТ, політетрафторетилен ПТФЕ – ВНТ, ПТФЕ–SiO₂ (високодисперсний кремнезем (ВДК) марки А-300). Композити системи ПП–ВНТ одержували з розплаву ізотактичного ПП (марки 21060) з ВНТ (0–7% мас.), перемішуючи в екструдері зі швидкістю 50 об/хв., та формували у гранули. Зразки для досліджень пресували з подрібнених гранул композита при температурі 180 °С і тиску 5 МПа. Швидкість охолодження становила 4 град/хв. Партії ПП–ВНТ-к (кавітовані) і ПП–ВНТ-д (дезінтегровані) зразків містили ВНТ, попередньо оброблені в пристроях, що працюють за кавітаційним принципом та за принципом використання деформації зсуву при великих швидкостях. Після чого ВНТ очищали розчином фторводневої кислоти.

Систему ПТФЕ–ВНТ готували шляхом змішування водної емульсії ПТФЕ (марки Ф–4Д) з вихідними ВНТ та водною дисперсією ВНТ, яку одержували гомогенізацією в пристрої потужністю 4–7 кВт. В систему, що працює на кавітаційному принципі, заливали 10 літрів води та додавали 124 г неочищених (близько 100 г очищених) ВНТ. Обробку проводили протягом 4 хв.

Зразки системи ПТФЕ–ВДК одержували за методикою, описаною в [10]. Порошки з різною концентрацією наповнювача пресували в зразки діаметром і висотою 20 мм. Гаряче пресування здійснювали в пресформі з обігрівом та контролем температури при тиску 5 МПа і температурі 380±5°С. Режимом гарячого пресування вибирали згідно [11, 12]. Зразки охолоджували в пресформі при вказаному тиску до температури 100°С, потім випресовували та охолоджували на повітрі, витримували при кімнатній

температурі 3 доби та проводили їх дослідження [10].

Залежність питомої теплопровідності зразків від температури вимірювали методом динамічного нагрівання [13] за допомогою промислового приладу ИТ-λ-400, обладнаного аналого-цифровим пристроєм для запису даних на персональний комп'ютер. Зразки мали циліндричну форму діаметром 15 мм та висотою 1,3–1,7 мм, плоско-паралельні грані, що покривались тонким шаром графітового мастила для покращення теплового контакту з пластинами приладу. Вимірювання проводили в температурному інтервалі 40–200°С зі швидкістю нагрівання 5 град/хв. Відносна похибка методу складала ±5%.

Діелектричні характеристики на частоті 9 ГГц одержано за допомогою надвисокочастотного інтерферометра [14], а електропровідність σ на низьких частотах (1 кГц) досліджували двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14.

Структурні особливості та ступінь кристалічності полімеру в нанокompозитах в залежності від концентрації ВНТ вивчено методом рентгенівської дифракції. Методики розрахунку та результати досліджень наведено в [10].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Виміри температурних залежностей коефіцієнта теплопровідності для композитів системи ПП–ВНТ здійснювали в температурному інтервалі 30–170°С. За одержаними даними побудовані концентраційні залежності теплопровідності для серій зразків, що містять недисперговані та дисперговані нанотрубки (рис. 1а). Рівень теплопровідності композитів системи досить низький, оскільки основний внесок в загальну теплопровідність дає полімер ($\lambda=0,2$ Вт/(м·К)). Відомо, що теплопровідність полімерних композитів залежить не тільки від теплопровідності наповнювача, концентрації та його схильності до утворення власних структур у композиційному матеріалі, але й від рівня його взаємодії з полімерною матрицею.

Зміни теплопровідності при малих концентраціях наповнювачів пов'язані зі зміною ступеня кристалічності кристалоаморфних полімерів. Так, підвищення коефіцієнта теплопровідності при концентрації ВНТ 0,1% (рис. 1а) пов'язано з реалізацією особ-

ливих умов кристалізації, за яких наповнювач виконує роль центрів зародкоутворення кристалічної фази. У результаті утворюється більш досконала структура полімеру з вищим ступенем кристалічності, ніж у вихідного. Подальше збільшення концентрації наповнювача призводить до зменшення теп-

лопровідності з синхронним зменшенням ступеня кристалічності (рис. 2а, крива 1), оскільки значне збільшення об'ємної концентрації наповнювача перешкоджає процесу кристалізації. І навпаки, збільшує ступінь аморфності на границі розділу полімер-наповнювач.

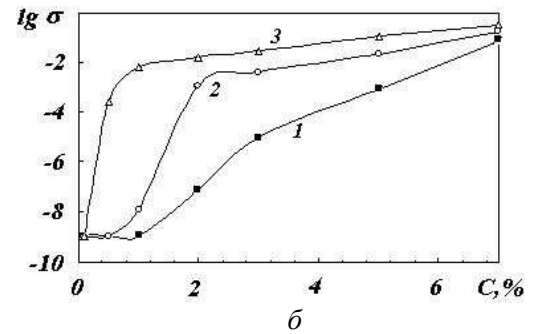
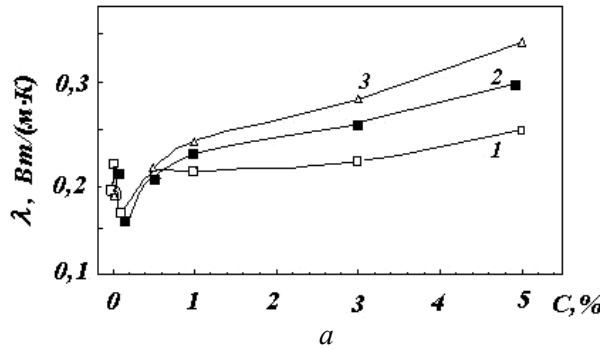


Рис. 1. Залежності коефіцієнта теплопровідності λ (а) при температурі 60 °С та логарифма електропровідності σ (б) систем від концентрації наповнювача: 1 – ПП-ВНТ, 2 – ПП-ВНТ-д, 3 – ПП-ВНТ-к.

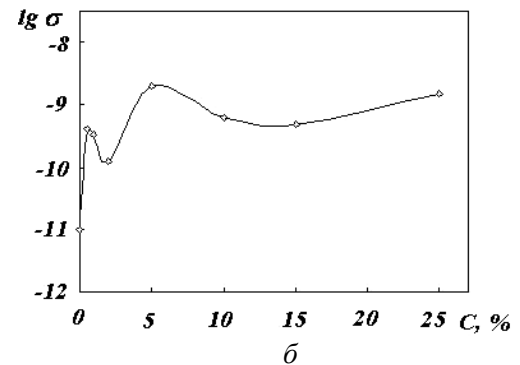
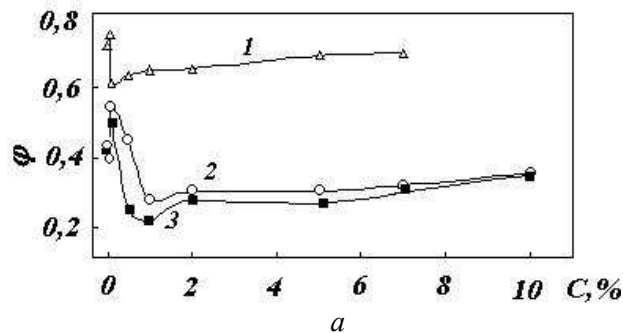


Рис. 2. Залежності ступеня кристалічності ϕ (а) систем ПП-ВНТ (1); ПТФЕ-ВНТ (2); ПТФЕ-ВДК (3) та логарифма електропровідності (б) системи ПТФЕ-ВДК від вмісту наповнювача.

Ефект зменшення теплопровідності системи при низьких концентраціях наповнювача (0–0,5%) описаний в літературі для одношарових ВНТ (ОШВНТ) [15] і пояснюється розсіюванням фононів на межі розділу "нанотрубка – полімер". Як показано методами диференціально-термічного та рентгеноструктурного аналізу [15] вказаний концентраційний діапазон характеризується пониженим ступенем кристалічності у порівнянні з вихідним полімером. Він характеризується значною кількістю неупорядкованої аморфної фази та наявністю нанопор, що сприяє зниженню теплопровідності композиту за рахунок зменшення теплопровідності полімеру і додаткового розсіювання енергії на неоднорідностях системи. Підвищення теплопровідності при подальшо-

му збільшенні вмісту наповнювача (більше 0,5%) пов'язано з внеском більш теплопровідної складової композиту (у даному випадку ВНТ). Досягненню значень теплопровідності композитів, порівняних з величиною теплопровідності нанотрубок, перешкоджає наявність великої міжфазної границі "полімер – наночастинка", і визначальною є втрата енергії за рахунок низької теплопровідності контактів. При збільшенні концентрації ВНТ від 1 до 5% коефіцієнт теплопровідності зростає, з одного боку, за рахунок підвищення ступеня кристалічності, з іншого, за рахунок адитивного внеску більш теплопровідної складової. Різке зростання коефіцієнта теплопровідності при концентрації 1% ВНТ пов'язано з початком утворення ланцюгів з нанотрубок та їх

агрегатів, на що вказують дані по електропровідності (рис. 1б, крива 1). Характер подальшої зміни коефіцієнта теплопровідності пов'язаний, в основному, зі збільшенням вмісту наповнювача, який вносить суттєвий вклад в її значення. Слід відмітити, що подібний характер залежності коефіцієнта теплопровідності (рис. 1а), в свою чергу може бути пов'язаний зі здатністю кристалоаморфних полімерів витіснити дисперсний наповнювач в перехідний шар.

Ступінь кристалічності (рис. 2а, крива 1) для системи ПП–багат шарові ВНТ 1,0 % мас. (БШВНТ) добре узгоджується з результатами [16] для системи ПП–одно шарові ВНТ 0,8 % мас., (ОШВНТ): температура кристалізації в системі ПП–ОШВНТ зростає, а температурний інтервал (ΔT) плавлення і кристалізації менший у порівнянні з чистим ПП. Це може свідчити про аналогічний характер впливу одно шарових і багат шарових ВНТ на процеси структуроутворення композитів [15, 16].

На рис. 1б (крива 1) представлено концентраційну залежність логарифма електропровідності системи ПП–ВНТ за кімнатних температур на низьких частотах. При концентраціях БШВНТ вище 1 %, очевидно, відбувається утворення окремих провідних ланцюжків з агломератів та жмутів наповнювача. В дослідженому концентраційному діапазоні електропровідність композитів системи збільшується на 5 порядків за рахунок високої питомої електропровідності наповнювача. Різка зміна коефіцієнта теплопровідності спостерігається при концентраціях дещо нижчих, у порівнянні з електропровідністю, що пов'язано з відмінностями процесів тепло- та електропереносу.

Розглядаючи систему ПТФЕ–ВНТ, необхідно відмітити, що залежність коефіцієнта

теплопровідності від вмісту наповнювача (рис. 3, крива 2) корелює з такою ж залежністю для ступеня кристалічності (рис. 2, крива 2). Для обох систем, з диспергованими ВНТ методом кавітації та недиспергованими, внесення невисокої концентрації наповнювача 0,01% мас. супроводжується збільшенням теплопровідності. Так само як і для системи ПП–ВНТ, для низьконаповнених композитів спостерігається зростання коефіцієнта теплопровідності, що пов'язано з утворенням досконалої структури за рахунок рівномірного розподілу у полімері центрів кристалізації та підвищенням ступеня кристалічності. Подальше зростання вмісту ВНТ (0,1–3%) призводить до зниження теплопровідності зразків, мінімум на концентраційній залежності спостерігається при $C=0,5\%$. Причому значення теплопровідності даного зразка близькі до значень вихідного полімеру, що свідчить про збільшення теплового опору за рахунок контактів нанотрубка – полімерна матриця та збільшення ступеня аморфності полімеру. Аналогічне явище описане в літературі для одно шарових ВНТ [8], зменшення коефіцієнта теплопровідності відбувається за рахунок зменшення ступеня кристалічності полімеру. При наближенні системи в ПТФЕ–ВНТ до порогу перколяції (рис. 3б) теплопровідність зростає, як і в попередній системі, відповідно до вказаних механізмів. В області концентрацій 3–25 % для обох систем залежність теплопровідності від вмісту ВНТ близька до лінійної. З рис. 3а видно, що значення теплопровідності КМ, що містять недисперговані трубки, у зазначеній концентраційній області трохи нижче (на межі похибки) відповідних значень для КМ, що містять дисперговані ВНТ.

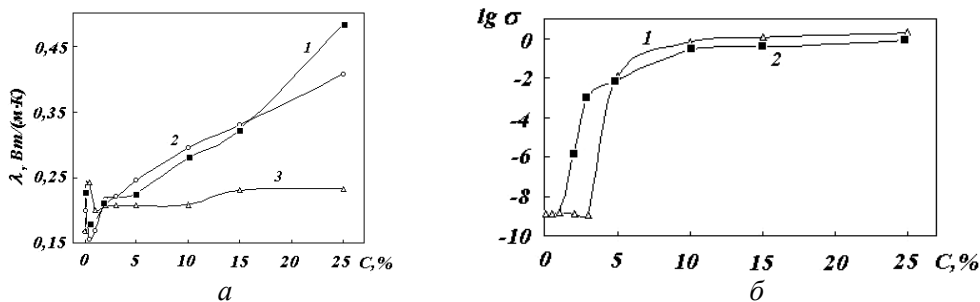


Рис. 3. Залежності коефіцієнта теплопровідності λ (а) та логарифма електропровідності σ (б) від вмісту наповнювача систем ПТФЕ–ВНТ (1), ПТФЕ–дисперговані ВНТ (2), ПТФЕ–ВДК (3).

Порівняння з літературними даними [8] показує, що в системі полівініліденфторид – ОШВНТ значення теплопровідності 0,45 Вт/(мК) досягається при $C=49\%$, у той час як у досліджуваній системі ПТФЕ – недисперговані ВНТ, при $C=25\%$.

Характер впливу на теплопровідність полімерних систем при низьких концентраціях наповнювача, що пов'язано зі зміною ступеня кристалічності полімеру, має відобразитись не тільки для систем з електропровідним наповнювачем, а й з діелектричним. Дійсно, з рис. 3а (крива 3) видно, що концентраційна залежність коефіцієнта теплопровідності системи ПТФЕ–ВДК також корелює зі ступенем кристалічності даної системи (рис. 2, крива 3). Оскільки коефіцієнт теплопровідності ВДК одного порядку з полімером, то при концентраціях більше 5% спостерігається зменшення теплопровідності, в той час як для систем з ВНТ – теплопровідність навпаки зростає.

Можна вважати, що нанорозмірний наповнювач створює ефективні центри кристалізації ПТФЕ і тому навіть малі концентрації ВНТ чи ВДК спричиняють більш швидку кристалізацію полімеру [13]. При зростанні концентрації наповнювача центрів кристалізації стає забагато, вони "заважають" росту кристалічної фази, що призводить до росту кількості глобул, їх "хвостів", тобто концентрації неупорядкованої фази ПТФЕ. Це якісно могло б пояснювати таку залежність поведінки ступеня кристалічності від концентрації наповнювача, якби для поліпропілену не спостерігався протилежний ефект [13], коли введення 0,5 % мас. ВНТ змінює ступінь кристалічності з 71 до 62 % з подальшим збільшенням при зростанні концентрації ВНТ до 5 % мас. (рис. 2а, крива 3). Це вказує на різні властивості полімерів, зокрема в'язкість, надмолекулярну структуру та питому густину. На положення максимумів та мінімумів значень теплопровідності, а отже і ступеня кристалічності, на концентраційних залежностях будуть впливати не тільки вказані властивості полімеру, але і ступінь дисперсності та поверхнева енергія наповнювачів. При розгляді подібних систем необхідно звертати увагу на вплив дисперсності складових на електрофізичні властивості. У системі діелектрик–провідник поведінка діелектричної проникності в значній мірі визначається максвелл-вагнеровською поляризацією, а також поверх-

невою енергією діелектрика та провідника, провідністю системи та її близькістю до порогу перколяції [17].

Експериментальні дані дослідження електропровідності для системи ПТФЕ–ВНТ, представлені на рис. 3б, вказують на те, що основний внесок в електропровідність композиційних систем, на відміну від теплопровідності, вносить наповнювач. Це ще раз підкреслює різницю в механізмах переносу та розсіювання електрона та фонона, хоча електро- і теплопровідність є кінетичними характеристиками.

На концентраційній залежності електропровідності видно, що різке зростання σ для системи, яка містить дисперговані нанотрубки, досягається при $C=1\%$, проти 3% для системи з недиспергованими нанотрубками. Це свідчить про збільшення числа контактів між частинками диспергованих нанотрубок у композиті, а також про рівномірний розподіл частинок в об'ємі (рис. 3б). Таким чином, система з диспергованими нанотрубками досягає експлуатаційних значень електропровідності при більш низьких концентраціях наповнювача. За концентрацій вище 5% значення електропровідності для обох систем не тільки вирівнюються, але й електропровідність композитів, що містить недисперговані нанотрубки, в 4–5 разів перевищує відповідні значення композитів з диспергованими нанотрубками. Імовірно, це пов'язано зі зміною розмірів нанотрубок та їх агломератів у процесі диспергування. Оскільки недисперговані нанотрубки мають більшу довжину, ніж дисперговані, то при більших концентраціях вони утворюють електропровідну сітку з меншою кількістю розривів і контактів. Диспергування зменшує довжину нанотрубок і для створення безперервного кластера необхідна наявність більшої кількості контактів ВНТ – ВНТ, при цьому зростає сумарний контактний опір, що призводить до зниження електропровідності композита. Оскільки швидкість тепло- і електропереносу значно вище уздовж нанотрубки, то подальше збільшення електро- і теплопровідності можна забезпечити, регулюючи орієнтацію ВНТ у композиті.

Такий же вклад зменшення розмірів агрегатів при диспергації проявляється в системі при дослідженнях електрофізичних властивостей на надвисоких частотах (рис. 4). Наочно видно збільшення концентрації диполів у системі з диспергованими

ВНТ, тобто зростання ϵ' і відповідне збільшення діелектричних втрат ϵ'' . Незначне зміщення порогу перколяції ϵ'' на НВЧ (2,6%) у порівнянні з σ на низьких частотах (2,2%) для диспергованих ВНТ пояснюється тим, що значення електропровідності наповнювача досить

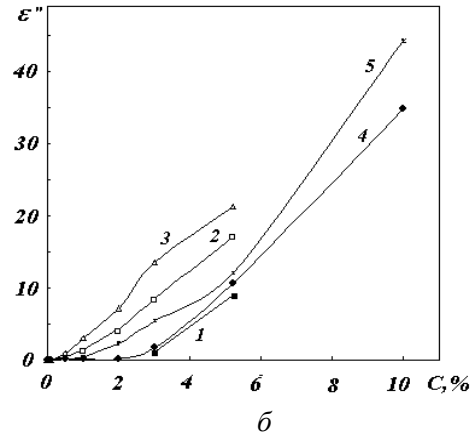
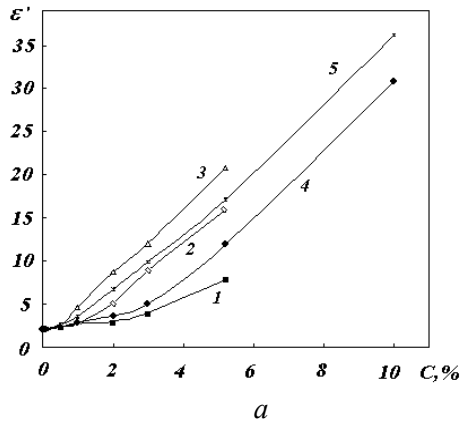


Рис. 4. Залежності дійсної (а) та уявної (б) складових комплексної діелектричної проникності від вмісту нанотрубок систем ПП-ВНТ (1); ПП-ВНТ-к (2); ПП-ВНТ-д (3); ПТФЕ-ВНТ (4); ПТФЕ-ВНТ-к (5) від концентрації ВНТ на частоті 9 ГГц.

Кавітаційна обробка вихідних ВНТ дозволяє зменшити розміри агрегатів нанотрубок, що підтверджується даними залежності логарифма електропровідності від концентрації ВНТ (рис. 3). Для системи ПТФЕ-ВНТ спостерігається зміщення порогу перколяції з 4,5 до 2,6% при введенні нанотрубок, диспергованих методом кавітації. Подібні зміни електрофізичних властивостей спостерігаються і для систем ПП-ВНТ.

У порівнянні з системою, що містить недисперговані ВНТ поріг перколяції в системі ПП-ВНТ-к зміщується в область нижчих концентрацій, а значення σ зростає на декілька порядків (рис. 1б, крива 2). Найбільш істотне підвищення електропровідності в околі порога перколяції відмічено для системи ПП-ВНТ-д (рис. 1б, крива 3), яке вказує на перспективність диспергування ВНТ методом дезінтегрування у спиртовому розчині. Зміщення порогу перколяції та зростання значень ϵ' і ϵ'' спостерігається і на НВЧ. Значення ϵ' для системи з кавітованими ВНТ вищі в два рази, ніж для недиспергованих, ϵ'' зростає утричі.

Згідно з [18], електропровідність у високо-частотній області залежить тільки від електропровідності та концентрації провідного наповнювача і не залежить від структури провідних шляхів. З цього випливає, що композиційні

високі. Оскільки на НВЧ $\sigma = \sigma_d + \sigma_r$ (σ_d – наскрізна провідність на постійному струмі, σ_r – релаксаційна складова електропровідності), то і вклад релаксаційної складової по відношенню до провідної є невеликим, оскільки $\sigma_d \gg \sigma_r$ після порогу перколяції.

матеріали з однаковою кількістю одного й того ж наповнювача повинні мати близьку за значенням електропровідність на НВЧ, навіть якщо вони мають суттєві розбіжності у структурі (наприклад внаслідок різних способів приготування). Виготовлені з диспергованих та недиспергованих ВНТ композити системи ПТФЕ-ВНТ мають різну структуру. Про це свідчить відмінність їх електропровідності та порогів протікання на низьких частотах у всьому дослідженому діапазоні концентрацій наповнювача (рис. 3б). Однак, як на низьких частотах, так і на НВЧ до порога перколяції значення електропровідності корелюють між собою, тобто значення σ перевищують для системи з диспергованими в обох діапазонах частот. Після порогу протікання σ , для системи з недиспергованими нанотрубками мають в кілька разів вищі значення на низьких частотах, ніж з диспергованими, а на НВЧ – навпаки, вищі значення σ , ϵ' , ϵ'' має система з диспергованими ВНТ. Звідси можна зробити висновок, що зростання електропровідності на НВЧ для системи з диспергованими ВНТ пов'язано зі збільшенням міжфазної поверхні взаємодії полімер-наповнювач за рахунок зменшення розміру агрегатів нанотрубок. Відповідно збільшується внесок релаксаційної складової електропровідності на НВЧ (рис. 4б, криві 1 та 2).

Подібні зміни електрофізичних властивостей спостерігаються і для систем ПП–ВНТ. Введення в ПП диспергованих нанотрубок призводить до пониження порогу перколяції (рис. 1б) як для кавітованих (крива 3), так і для дезінтегрованих ВНТ (крива 2). Найбільш істотне зміщення порога перколяції спостерігається для системи з дезінтегрованими нанотрубками. Подібний зсув порогу перколяції спостерігається і на НВЧ для ϵ' і ϵ'' . Введення диспергованих ВНТ дозволяє підвищити значення комплексної діелектричної проникності, що проявляється в збільшенні дійсної складової комплексної діелектричної проникності за рахунок збільшення максвелл-вагнеровської поляризації та зростання значень уявної складової за рахунок релаксаційних процесів у полімері.

ВИСНОВКИ

Методом рентгенофазового аналізу досліджено структурні особливості систем ПП–ВНТ, ПТФЕ–ВНТ, ПТФЕ–ВДК та проведено порівняння з їх теплопровідністю і електрофізичними властивостями на низьких частотах та в НВЧ-діапазоні.

Встановлено, що введення в ПП різних концентрацій наповнювача неоднозначно впливає на надмолекулярну структуру полімеру – в області концентрацій 0,1–0,5 % ВНТ відбувається значне пониження ступеня кристалічності полімеру від 73 до 61 % за рахунок того, що наявність такої кількості наповнювача спонукає до утворення більшої кількості кристалітів меншого розміру і збільшення загальної кількості неупорядкованої фази на границях розділу кристалітів. Подальше зростання концентрації наповнювача супроводжується підвищенням ступеня кристалічності полімеру, завдяки утворенню структур зі збільшеним розміром агломератів наповнювача. Показано кореляцію концентраційних залежностей коефіцієнта теплопровідності зі ступенем кристалічності полімерної матриці низьконаповнених композитів для всіх розглянутих систем.

У випадку системи ПТФЕ – дисперговані ВНТ теплопровідність ($C = 3...15$ %) та електропровідність ($C < 5$ %) вищі за значення відповідних параметрів для системи з недиспергованими нанотрубками. Цей факт свідчить про більш рівномірний розподіл часток наповнювача в об'ємі композита. КМ із диспергованими нанотрубками досягають

експлуатаційних значень електропровідності при більш низьких концентраціях наповнювача, оскільки поріг перколяції знижується до 1 % при диспергуванні нанотрубок за допомогою дезінтегратора.

Диспергування ВНТ підвищує значення міжфазної поверхні взаємодії полімер – ВНТ, що проявляється в збільшенні дійсної складової комплексної діелектричної проникності за рахунок збільшення максвелл-вагнеровської поляризації та зростання значень уявної складової за рахунок релаксаційних процесів у полімері.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Meeyappan M.* Carbon nanotubes: science and applications – Boca Raton: CRC Press LLC, 2005. – P. 253–275.
2. *Khare R., Bose S.* Carbon nanotube based composites: a review // *J. Miner. Character. Eng.* – 2005. – V. 4, N1. – P. 31–46.
3. *Pötschke P., Kretzschmar B., Janke A.* Use of carbon nanotube filled polycarbonate in blends with montmorillonite filled polypropylene // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67. – P. 855–860.
4. *Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W.* Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // *Compos. Sci. Technol.* – 2001. – V. 61. – P. 1899–1912.
5. *Алексеева Т.А., Семенов Ю.И., Гунько Г.С. и др.* Деагломерация УНТ в этиловом спирте и его водных растворах // Прикладная физическая химия и нанохимия: Тез. докл. Междунар. конф. (10-14 окт. 2009, Судак, Украина) – С. 162–163.
6. *Мамуня Є.П., Василенко С.Л., Лебедев Є.В та ін* Структура і електричні властивості електропровідних полімерних композицій // *Композ. полімер. матеріали.* – 2003. – Т. 25, № 1. – С. 62–67.
7. *Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J. et al.* Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites // *Macromol. Rapid Commun.* – 2002. – V. 23. – P. 761–765.
8. *Гаркуша О.М., Махно С.Н., Приходько Г.П., Семенов Ю.И.* Кинетические свойства композитов политетрафторэтилен – углеродные нанотрубки // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – Вып. 14. – С. 140–146.

9. Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. Синтез, структура, физико-химические свойства нанотрубок // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. - 2007. - Т. 2. - С. 116–158.
10. Семенцов Ю.И., Пятковський М.Л., Гаврилюк Н.А. та ін. Наноккомпозити фторопласт-4/ вуглецеві нанотрубки. Одержання, структура та механічні властивості // Хім. пром. України. - 2009. - № 5. - С. 59–64.
11. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. - Л.: Химия, 1978. - 232 с.
12. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. - Л.: ГНТИ хим. литературы, 1960. - 192 с.
13. Гаркуша О.М., Махно С.М., Приходько Г.П. та ін. Электро- та теплофізичні властивості системи поліпропілен – вуглецеві нанотрубки // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2009. - Вип. 15. - С. 328–336.
14. Ганюк Л.М., Ігнатков В.Д., Махно С.М., Сорока П.М. Дослідження діелектричних властивостей волокнистого матеріалу // Укр. фіз. журн. - 1995. - Т. 40, № 6. - С. 627–629.
15. Xu Y., Ray G., Abdel-Magid B. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer matrix composites // Composites. A. - 2006. - V. 37. - P. 114–121.
16. Bhattacharya A.R., Sreekumar T.V., Liu T. et al. Crystallization and orientation studies in polypropylene single wall nanotube composite // Polymer. - 2003. - V. 44. - P. 2373–2377.
17. Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Моравский А.П. Диелектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами, в микроволновом диапазоне // Журн. техн. физики. - 2010. - Т. 80, № 2. - С. 83–87.
18. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // Высокомолекуляр. соед. - 1996. - Т. 38, № 2. - С. 291–296.

Надійшла 23.02.2010, прийнята 23.03.2010

Структурные особенности и свойства полимерных наноккомпозитов при низких концентрациях наполнителя

О.М. Гаркуша, С.М. Махно, Г.П. Приходько, Ю.И. Семенцов, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
вул. Генерала Наумова, 17, Киев 03164, Украина*

Исследованы структурные, тепло- и электрофизические характеристики полимерных композиционных материалов на основе полипропилена и политетрафторэтилена, наполненных высокодисперсным кремнеземом и многослойными углеродными нанотрубками, которые вводились в полимерную матрицу различными методами. Выявлено отклонение тепло- и электропроводности от аддитивных значений для низконаполненных (до 1,5% масс.) материалов, которое коррелирует со степенью кристалличности полимеров. Установлено, что уменьшение размеров агрегатов нанотрубок в полимерной матрице позволяет значительно понизить порог перколяции и повысить поглощение электромагнитной энергии наноккомпозитами в сверхвысокочастотном диапазоне за счет увеличения поверхности раздела фаз.

Structural Features and Properties of Polymeric Nanocomposites with Low Concentrations of Fillers

О.М. Garkusha, S.M. Makhno, G.P. Prikhod'ko, Yu.I. Sementsov, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine*

Structural, thermal and electrical characteristics of the polymeric composite materials based on polypropylene and polytetrafluoroethylene filled with highly dispersed silica and multiwalled carbon nanotubes, which were introduced into polymeric matrix by various methods, have been studied. Deviations in thermal conductivity coefficient in comparison with their additive values for the low-filled system (up to 1.5 wt %) were detected. These deviations correlate with the degree of the polymer crystallinity. Decrease in sizes of nanotubes aggregates in the polymeric matrix was found to permit one to reduction the percolation threshold and increase absorption of electromagnetic energy in the microwave range because of the interface increase.