

УДК 678.71:678.6:537.312.8:536:21.537.311

Структура і властивості

Влияние карбоновых микро- и нанонаполнителей на электрические и термические свойства сегрегированных полимерных систем

A.B. Маруженко^{1,2}, E.П. Мамуня¹, G. Boiteux², S. Pruvost³, S. Pusz⁴, U. Szeluga⁴, B. Kumanek⁴

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres
UMR CNRS 5223, 69 622 Villeurbanne Cedex, France

³Universite de Lyon, INSA Lyon, Ingenierie des Materiaux Polymeres
UMR CNRS 5223, 69 621 Villeurbanne Cedex, France

⁴Centre of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Sciences
34 Marii Curie-Skiodowskiej, 41-819 Zabrze, Poland

Исследованы электрические и термические свойства полимерных композитов с карбоновыми микро- и нанонаполнителями со статистическим и сегрегированным распределением наполнителя в полимерной матрице. Образцы готовили методом горячего компактирования, в качестве наполнителя использовали термообработанный антрацит (А), графен (ГР) и гибридный наполнитель Гр-А. Установлено, что системы с сегрегированным распределением наполнителя имеют значительно более низкий порог перколяции, чем системы со статистическим распределением. Также на электропроводность систем значительное влияние оказывает размер наполнителя – система с нанонаполнителем (ГР) показала наименьший порог перколяции (0,21 % об.), а с микронаполнителем (А) – наибольший (2,95 % об.). Синергический эффект, обусловленный комбинацией нано- и микронаполнителей, был получен для гибридной системы Гр-А. Термомеханический анализ показал существенное увеличение тангенса механических потерь в области выше температуры плавления при достижении критического значения концентрации наполнителя.

Ключевые слова: полимерные композиты, карбоновые микро- и нанонаполнители, сегрегированные системы, электропроводность, механические потери.

Вступление.

В последнее время электропроводные полимерные композиты находят все более широкое прикладное применение, чем вызывают высокий интерес как в сфере индустрии, так и в проведении дальнейших исследований. В частности, их часто используют как антистатические и экранирующие материалы, сенсорные материалы, проводящие элементы в микроэлектронике, электроды в портативных источниках тока, материалы для медицинской техники и т. д. [1–6]. К основным преимуществам таких систем относятся дешевизна, малый вес, легкость переработки в изделия сложной формы, устойчивость к коррозии и регулируемый уровень проводимости.

Для придания электрической проводимости полимерному композиту в полимерную матрицу вводят электропроводящие наполнители. Для получения широкого диапазона электропроводности композитов

используют наполнители с металлическими или карбоновыми частицами разной формы и дисперсности. Часто в роли проводящего наполнителя выступают микро- и наночастицы карбона, такие как антрацит, графен, терморасширенный графит и т. д. Однако, при случайном распределении наполнителя, высокие значения электропроводности требуют относительно высокой концентрации проводящей фазы, что плохо сказывается на механических свойствах композита, его перерабатываемости и не всегда экономически целесообразно.

Эту проблему способны решить системы с упорядоченным распределением наполнителя в полимерной матрице. Примером таких систем являются сегрегированные системы, получаемые методом горячего компактирования, в которых проводящая фаза, в процессе приготовления композита, локализуется на

границе между полимерными гранулами и, как следствие, имеет намного большие значения локальной концентрации наполнителя, чем в среднем по объему образца [7]. Такое распределение наполнителя влияет на физические характеристики системы, зависящие от расстояния между частицами, но особому влиянию подвержена электропроводность.

В работе [8] был проведен сравнительный анализ систем со случайным и сегрегированным распределением наночастиц угля в матрице полипропилена. Результаты измерения электрического сопротивления систем на постоянном токе показали существенное различие порогов перколяции (φ_c) 2,75 и 0,37 % об. соответственно. Получено улучшение механических свойств для систем с сегрегированным распределением в сравнении со случайным, особенно при высоких концентрациях наполнителя.

Улучшенные механические свойства также были получены в работе [9]. Образцы приготовлены по латекс технологии и, в результате, получена сегрегированная система из натурального каучука и углеродных нанотрубок. Порог перколяции электропроводности системы составлял 0,043 % об., однако максимальное значение проводимости было менее 10^{-6} См/см при содержании 2 % об. наполнителя. Образцы с содержанием 1 % об. нанотрубок показали существенное улучшение, в сравнении с ненаполненными образцами, механических свойств, таких как предел прочности, удлинение при разрыве, модуль упругости и прочность на разрыв.

В работе [10] исследованы сегрегированные системы на основе полифениленсульфида и углеродных нанотрубок, путем механического смешивания с последующей прессовкой максимальной концентрацией наполнителя 10 % мас. Термоанализ показал сдвиг температуры кристаллизации наполненных систем к более высоким температурам, что объясняется наличием нуклеатора в виде нанотрубок. Значения электропроводности варьировались от $\sim 10^{-10}$ См/см для ненаполненного образца до $\sim 0,1$ См/см для содержащего 10 % мас. наполнителя, что позволило испытать их в роли нагревательных элементов – максимальную температуру нагрева 190 °C достигали за ~ 10 с и могли регулировать.

Детальный сравнительный анализ формирования сегрегированной структуры проведен в работе [11]. Для исследований подготовлены системы на основе сверхмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наполненного нитридом бора и гибридным наполнителем – нитрид бора-углеродные нанотрубки. Результаты экспериментов показали более высокую теплопроводность сегрегированных систем с гибридным наполнителем, а также существенное влияние температуры и давления компактирования образцов на тепловые свойства систем.

Целью данной работы было исследование влияния

распределения частиц в полимерной матрице на электрические свойства композитов, а также сравнение электрических и термомеханических свойств сегрегированных систем, наполненных микро- и нанонаполнителями, а также гибридным нано/микро наполнителем.

Экспериментальная часть.

Материалы.

В качестве наполнителей использовали термообработанный антрацит (А) и графен (Гр). Антрацит является перспективным наполнителем с возможностью эксфолиации и функционализации исходного материала, приближая его структурные и физические свойства к свойствам графена [12]. Исходный материал микроразмеров, со средним размером частиц 3 мкм (антрацит) термически обрабатывали в инертной атмосфере (N_2) до температуры 2000 °C для получения наполнителя с упорядоченной слоистой структурой – термообработанного антрацита (рис. 1а). Плотность полученного материала 1,8 г/см³.

Характеристики графена фирмы Angstrom Materials (США) составляли: плотность 1,89 г/см³, удельная поверхность 400–800 м²/г и размерность частиц – XY < 10 мкм, Z < 3 слоев. Изображение СЭМ слоев графена представлено на рис. 1б.

В качестве полимерной матрицы для сегрегированных систем был выбран СВМПЭ Hostalen GUR, тип GHR 8110, производства Hoechst AG (Германия). Плотность полимера составляла 0,93 г/см³ и температура плавления – 135 °C. СВМПЭ был фракционирован ситовым методом и для исследований выбрана фракция с размерностью 90–125 мкм.

Для экструдированных систем с гомогенным распределением наполнителя использовали полипропилен (ПП) производства Hoechst AG (Германия), основные параметры которого составляли: плотность 0,95 г/см³, температура плавления 165 °C и показатель текучести расплава 7г/10мин.

Приготовление образцов.

Для получения сегрегированной структуры образцы готовили методом горячего компактирования (прессования). На первом этапе получали однородную механическую смесь порошков СВМПЭ и карбоновых наполнителей. Наполнитель распределяли по поверхности частицы полимера путем тщательного перемешивания компонентов в фарфоровой ступке для

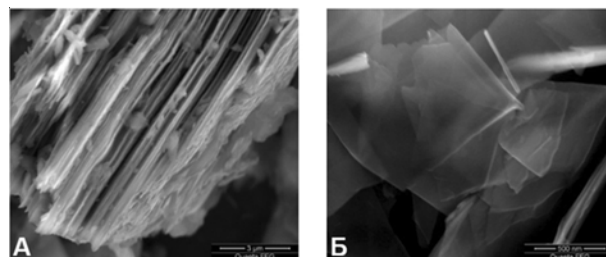


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ термообработанного антрацита (а) и графена (б) [12]

получения покрывающего карбонового слоя на поверхности полимерных гранул. На втором этапе смесь помещали в стальную пресс-форму закрытого типа, разогрев до температуры 160 °С, и компактировали в течение 5 мин при давлении 20 МПа с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Систему с гибридным типом наполнителя графен-термообработанный антрацит (Гр-А) готовили с объемным соотношением наполнителей 1/3.

Для сравнительного анализа электропроводности систем со случайным и сегрегированным распределением наполнителя готовили композицию ПП+А путем гомогенизации наполнителя в расплаве полимера на одношнековом лабораторном экструдере с $L/D=20$ с температурой головки 190 °С. Экструдат дробился на частицы диаметром 1–2 мм, из которых прессовали образцы для измерений при температуре 180 °С и давлении 20 МПа.

Для измерения электрической проводимости образцы были приготовлены в форме дисков с диаметром 30 мм и толщиной 1,5 мм. Для динамического-механического анализа использовали прямоугольные образцы с размерами 30,0×4,0×1,5 мм.

Экспериментальные методы.

Электропроводность на постоянном токе измеряли двухэлектродным методом – образец помещали между двумя стальными электродами с напряжением 100 В. Измерения проводили с помощью тераомметра Е6-13 (Радиотехника, Латвия). Значения электропроводности рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S}, \quad (1)$$

где: R – экспериментально полученное электрическое сопротивление образца; h – толщина образца; S – площадь образца.

Температуры плавления и кристаллизации, а также степень кристалличности были определены методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Q2000 (TA Instruments, США) со скоростью нагрева 20 °С/мин. Степень кристалличности полимера и композитов на его основе была рассчитана по формуле:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \cdot W} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где: ΔH_0 – энтальпия чистого кристалла полиэтилена (291 Дж/г [11]); ΔH_m – энтальпия плавления образцов, рассчитанная из кривых ДСК; W – массовая часть полимера в композите.

Динамический механический анализ (ДМА) проведен на реометре AR2000 (TA Instruments, США) в режиме скручивания вдоль главной оси в температурном диапазоне 25–170 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Частота измерений 1Гц, деформация скручивания не превышала 0,5 %.

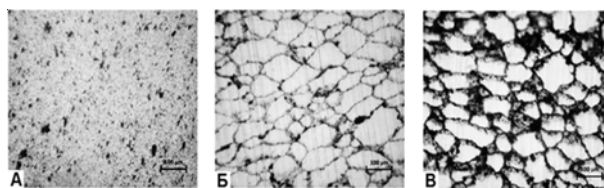


Рис. 2. Результаты оптической микроскопии образцов с гомогенным распределением наполнителя – ПП+2%об.А (а) и сегрегированным – СВМПЭ+1%об.А (б) и СВМПЭ+3%об.А (в)

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Carl Zeiss Primo Star в трансмиссионном режиме на срезах толщиной 20 мкм, изготовленных с помощью микротомата.

Результаты исследования и их обсуждение.

Морфологические особенности композитов.

Результаты оптической микроскопии систем со случайным и сегрегированным распределением наполнителя приведены на рис. 2.

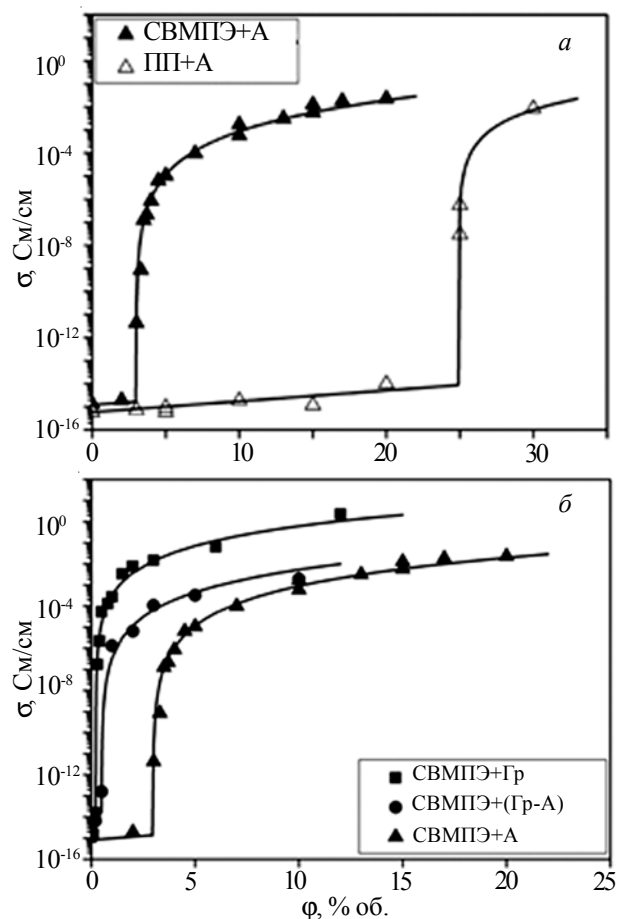


Рис. 3. Зависимость электропроводности от концентрации для систем с сегрегированной структурой СВМПЭ+А и с гомогенным (статистическим) распределением наполнителя ПП+А (а); сравнение концентрационных зависимостей электропроводности для сегрегированных систем с гибридным наполнителем (б)

Таблица 1. Параметры перколяционного уравнения (3)

Композит	σ_0 , См/см	φ_c , % об.	t
ПП+А	$9,6 \cdot 10^0$	24,80	2,4
СВМПЭ+А	$9,6 \cdot 10^0$	2,95	3,5
СВМПЭ+Гр	$6,6 \cdot 10^2$	0,21	3,0
СВМПЭ+(Гр-А)	$1,3 \cdot 10^1$	0,49	3,3

На рис. 2а приведена микроскопия системы ПП+А со статистическим распределением наполнителя (концентрация 2 % об.). На рисунке видно гомогенное распределение наполнителя с отсутствием проводящих кластеров. Рис. 2б, в демонстрируют эволюцию развития проводящего каркаса на границе между гранулами полимера, которая проявляется в утолщении стенок каркаса, что соответствует концентрациям наполнителя 1 и 3 % об.

Электропроводность композитов.

Результаты электропроводности систем (σ), как функции объемной концентрации наполнителя (φ), приведены на рис. 3. Электропроводность всех систем резко увеличивается на десятичные порядки при достижении порога перколяции (φ_c), вследствие возникновения проводящего кластера [13].

Поведение электропроводности систем выше порога перколяции хорошо описывается известной перколяционной моделью [14]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (3)$$

где: φ – объемная концентрация наполнителя; φ_c – порог перколяции системы; σ_0 – параметр электропроводности системы, определяемый величиной электропроводности наполнителя; t – критический индекс. Последние три параметра модели определяли с помощью фиттинга экспериментальных результатов на графике в двойных логарифмических координатах $\lg \sigma \sim \lg(\varphi - \varphi_c)$. Перколяционные параметры систем приведены в табл. 1.

Из рис. 3а видно существенное отличие поведения

электропроводности систем с гомогенным распределением частиц (ПП+А) и с сегрегированной структурой (СВМПЭ+А). Данные табл. 1 показывают, что значение порога перколяции сегрегированной системы на порядок ниже, чем для композита с однородным распределением наполнителя. Такой эффект объясняется сегрегированной структурой композита, в котором весь наполнитель располагается на границах между полимерными гранулами, что приводит к образованию проводящего каркаса, в котором локальная концентрация наполнителя (φ_{loc}) значительно превышает среднюю концентрацию (φ), отнесенную ко всему объему образца, $\varphi_{loc} > \varphi$ [7, 15].

Критический индекс (t) сегрегированной системы превышает теоретическое значение $t \approx 2$. Теоретическое обоснование влияния распределения наполнителя на величину t было описано в работе [16] и неоднократно подтверждалось экспериментальными данными [17, 18]. В работе [19] высокие значения t объясняются эволюцией сетки проводящей фазы, формой наполнителя, его нестатистическим распределением и возникновением агрегатов. Также на значения t влияет взаимодействие частиц наполнителя с полимером и контактные сопротивления между ними [20].

На рис. 3б приведены сравнительные результаты электропроводности систем с микронаполнителем СВМПЭ+А, наноаполнителем СВМПЭ+Гр и гибридным наполнителем СВМПЭ+(Гр-А) с соотношением нано/микро наполнителей, равным 1 : 3 Самый низкий порог перколяции у системы с наноаполнителем СВМПЭ+Гр – 0,21 % об., самый высокий – 2,95 % об. у системы с микронаполнителем СВМПЭ+А. У композитов с гибридным наполнителем порог перколяции составляет 0,49 % об., при том, что теоретическое значение, полученное по правилу смеси, составляет 2,3 % об. Такое сильное снижение реального значения порога перколяции, по сравнению с расчетным, является следствием эффекта синергизма при комбинации микро- и наноаполнителя.

Таблица 2. Термодинамические параметры сегрегированных систем, рассчитанные из термограмм. Концентрации наполнителей приведены в объемных процентах

Композит	χ_c , %	T_k , °C	$T_{пл}$, °C
СВМПЭ	36,6	111,9	137,3
СВМПЭ+2А	36,3	103,5	137,2
СВМПЭ+5А	38,1	104,3	138,4
СВМПЭ+10А	36,8	108,2	136,8
СВМПЭ+15А	35,0	109,4	138,1
СВМПЭ+20А	37,6	112,8	136,2
СВМПЭ+0,2Гр	41,2	109,9	133,3
СВМПЭ+1Гр	40,7	105,9	137,3
СВМПЭ+2Гр	40,0	107,4	137,6
СВМПЭ+0,2(Гр-А)	37,4	113,5	134,6
СВМПЭ+0,5(Гр-А)	35,6	106,8	136,4
СВМПЭ+2(Гр-А)	34,9	106,7	136,6
СВМПЭ+5(Гр-А)	32,6	105,7	138,2

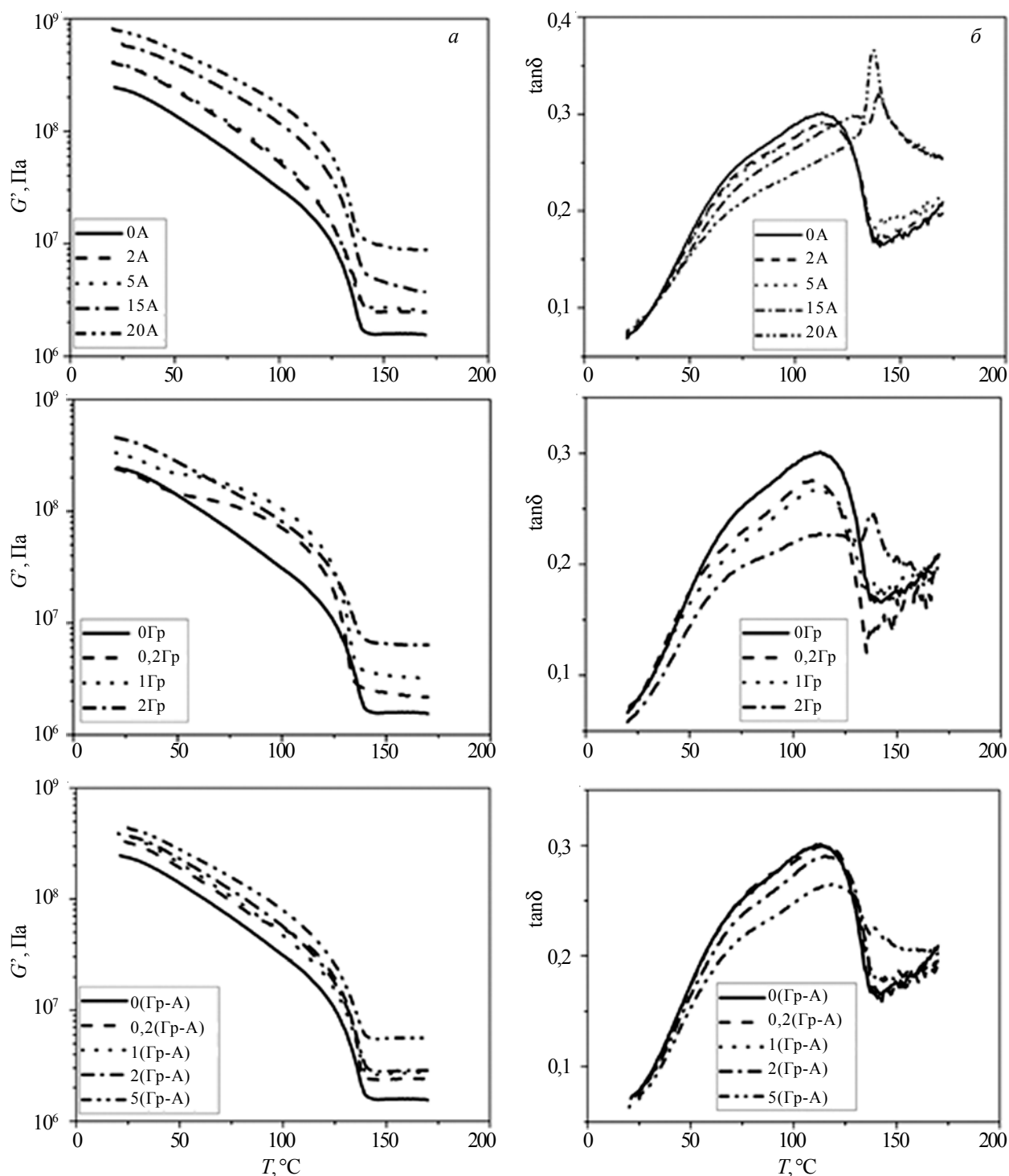


Рис. 4. Результаты динамического механического анализа сегрегированных систем с разными типами карбоновых наполнителей. Динамический модуль сдвига (а) и тангенс механических потерь (б)

Этот синергизм может быть объяснен бриджинг-эффектом, при котором частицы наполнителя наноразмеров распределяются в промежутках между микрочастицами и соединяют их, чем обеспечивают перенос заряда при концентрации наполнителя, существенно меньше расчетной, которая подразумевает статистическое распределение обоих типов наполнителя. Похожие синергические эффекты были получены

также при смешивании карбоновых наполнителей наноразмерного типа, таких как графен, нанотрубки и наночастицы сажи [21, 22].

Термический анализ.

Из полученных методом ДСК термограмм определяли значения температуры кристаллизации, плавления и рассчитывали степень кристалличности полимерной фазы в композитах по формуле (2). Перечисленные

параметры приведены в табл. 2.

Температура плавления ($T_{пл}$) для всех систем практически неизменна, что свидетельствует об отсутствии влияния карбоновых микро- и нано наполнителей на процесс плавления полимера. Однако было найдено существенное влияние концентрации наполнителя и его размера на поведение температуры кристаллизации ($T_{кр}$). Системы демонстрируют существенное снижение $T_{кр}$ при введении небольшого объема наполнителя (для композитов с графеном этот объем составлял 1 % об.) и ее последующее повышение. В этом случае наполнитель выступает в роли нуклиатора и способствует кристаллизации полимерной фазы.

Термомеханический анализ.

Динамический механический анализ (рис. 4) показал соответствие с результатами ДСК – наполнение систем карбоновыми наполнителями разных размеров не изменяет $T_{пл}$. Характерное влияние наполнитель оказывает на динамический модуль сдвига (G') (рис. 4а), увеличивая его с ростом концентрации [23, 24].

При температуре 70 °С тангенс механических потерь ($tg\delta$) (рис. 4б) для всех систем демонстрирует переход, соответствующий α -релаксации [25–27], которую традиционно объясняют увеличением мобильности ламелей полимера. Эксперимент показал, что температура данного перехода не зависит от размера наполнителя, или его концентрации, что соответствует отсутствию изменений температуры плавления у композитов. В области температур до $T_{пл}$ $tg\delta$ снижается с повышением концентрации наполнителя в композите, что соответствует хорошей адгезии полимера [28, 29]. Однако в области $T_{пл} = 140$ °С были получены значительные

изменения, которые проявляются в существенном увеличении $tg\delta$, при достижении критической концентрации. Такое поведение можно объяснить возникновением дополнительных механизмов потерь при достижении критической толщины стенки проводящего каркаса сегрегированной системы. К таким механизмам можно отнести образование частицами наполнителя агрегатов и трение между контактирующими частицами наполнителя и гранулами полимера [30].

Выводы.

Формирование сегрегированной структуры в виде объемной решетки, в которой наполнитель локализован на поверхности гранул полимера, в проводящих полимерных композитах значительно снижает порог перколяции систем, что объясняется высокой локальной концентрацией наполнителя в стенке проводящей решетки.

Показано, что величина порога перколяции для сегрегированных систем, содержащих наноразмерный наполнитель, значительно ниже, чем для систем с микронаполнителем.

Гибридный наполнитель графен-термообработанный антрацит (Гр-А) демонстрирует порог перколяции ниже рассчитанного по правилу смеси. Этот синергизм объясняется бриджинг эффектом, который обусловлен комбинацией наполнителей микро- и наноразмеров.

Тангенс механических потерь в области выше температуры плавления увеличивается при достижении определенной концентрации наполнителя, что можно объяснить возрастанием потерь, связанных с трением частиц при увеличении их концентрации.

Литература

1. Friedrich K., Breuer U.. Multifunctionality of polymer composites. Challenges and new solutions. USA: Elsevier Inc. 2015, 964 p.
2. Advances in nanocomposites - synthesis, characterization and industrial applications. Reddy B., ed., Rijeka, Croatia: InTech; 2011.
3. Metal, ceramic and polymeric composites for various uses. J. Cuppoletti, ed.: InTech, Rijeka, Croatia, 2011.
4. Carbon nanotubes – polymer nanocomposites. S. Yellampalli, ed., InTech, Rijeka, Croatia, 2011.
5. The new frontiers of organic and composite nanotechnology. V. Erokhin, M.K. Ram, O. Yavuz, eds., Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2008.
6. Conductive polymers and plastics in industrial applications. L. Rupprecht, ed., NY, USA: William Andrew Inc., 1999.
7. Kusy R. P. Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates. J. Appl. Phys., 1977, **48**: 5301–5305.
8. Gong T., Peng S. P., Bao R. Y., Yang W., Xie B. H., Yang M. B. Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure. Compos. Part B Eng., 2016, **99**: 348–357.
9. George N., Bipinbal P. K., Bhadrans B., Mathiazhagan A., Joseph R. Segregated network formation of multiwalled carbon nanotubes in natural rubber through surfactant assisted latex compounding: A novel technique for multifunctional properties. Polymer, 2017, **112**: 264–277.
10. Yoo T. J., Hwang E. B., Jeong Y. G., Thermal and electrical properties of poly(phenylene sulfide)/carbon nanotube nanocomposite films with a segregated structure. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 2016, **91**: 77–84.
11. Ren P. G., Hou S. Y., Ren F., Zhang Z. P., Sun Z. F., Xu L. The influence of compression molding techniques on thermal conductivity of UHMWPE/BN and UHMWPE/(BN+MWCNT) hybrid composites with segregated structure. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 2016, **90**: 13–21.

12. Pusz S., Szeluga U., Nagel B., Czajkowska S., Galina H., Strzezik J. The influence of structural order of anthracite fillers on the curing behavior, morphology, and dynamic mechanical thermal properties of epoxy composites. *Polym. Compos.*, 2014, **36**: 336–347.
13. Mamunya Ye.P., Iurzhenko M.V., Lebedev E.V., Levchenko V.V., Chervakov O.V., Matkovska O.K., Sverdlivovska O.S. *Electroactive polymer materials*, Kyiv: Alpha-reklama, 2013: 398 (in Ukrainian).
14. Stauffer D., Aharony A., *Introduction to Percolation Theory*, Computer, 1994, **1**, no. 4: 192.
15. Lebovka N., Lisunova M., Mamunya Y. P., Vygorovskii N. Scaling in percolation behaviour in conductive–insulating composites with particles of different size. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2006, **39**, no. 10: 2264–2271.
16. Kogut P. M., Straley J. P. Distribution-induced non-universality of the percolation conductivity exponents. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1979, **12**, no. 11: 2151.
17. Mamunya Y., Boudenne A., Lebovka N., Ibos L., Candau Y., Lisunova M. Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, **68**, no. 9: 1981–1988.
18. McLachlan D. S., Chiteme C., Heiss W. D., Wu J. Fitting the DC conductivity and first order AC conductivity results for continuum percolation media, using percolation theory and a single phenomenological equation. *Phys. B Condens. Matter*, 2003, **338**, no. 1–4: 261–265.
19. Levchenko V., Mamunya Y., Boiteux G., Lebovka M., Alcouffe P., Seytre G., Lebedev E., Influence of organo-clay on electrical and mechanical properties of PP/MWCNT/OC nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 2011, **47**, no. 7: 1351–1360.
20. Mamunya E. P., Davidenko V. V., Lebedev E. V. Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler. *Polym. Compos.*, 1995, **16**, no. 4: 319–324.
21. Ma P. C., Liu M. Y., Zhang H., Wang S. Q., Wang R., Wang K., Wong Y. K., Tang B. Z., Hong S. H., Paik K. W., Kim J. K. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, no. 5: 1090–1096.
22. Al-Saleh M. H. Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites. *Synth. Met.*, 2015, **209**: 41–46.
23. Chukov D. I., Stepashkin A. A., Maksimkin A. V., Tcherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D., Kuskov K. V., Bugakov V. I. Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites. *Compos. Part B*, 2015, **76**: 79–88.
24. Mierczynska A., Mayne-L’Hermite M., Boiteux G., Jeszka J. K. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **105**: 158–168.
25. Pegoretti M. A., Migliaresi C., Marom G. Relaxation processes in polyethylene @bre-reinforced polyethylene composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2000, **60**: 1181–1189.
26. You Z., Li D. The dynamical viscoelasticity and tensile property of new highly filled charcoal powder/ultra-high molecular weight polyethylene composites. *Mater. Lett.*, 2013, **112**: 197–199.
27. Li S., Li X., Deng Q., Li D. Three kinds of charcoal powder reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites with excellent mechanical and electrical properties. *Mater. Des.*, 2015, **85**: 54–59.
28. Kar S., Maji P. K., Bhowmick A. K. Chlorinated polyethylene nanocomposites: Thermal and mechanical behaviour. *J. Mater. Sci.*, 2010, **45**: 64–73.
29. Shrivastava N. K., Suin S., Maiti S., Khatua B. B. An approach to reduce the percolation threshold of MWCNT in ABS/MWCNT nanocomposites through selective distribution of CNT in ABS matrix. *RSC Adv.*, 2014, **4**: 84.
30. Landel R. F., Nielsen L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Second Edition. CRC Press, 1993: 580. ISBN 978-082-47-8964-0.

Поступила в редакцию 8 июня 2017 г.

Вплив карбонових мікро- і нанонаповнювачів на електричні та термічні властивості сегрегованих полімерних систем

О.В. Маруженко^{1,2}, Є.П. Мамуня¹, G. Boiteux², S. Pruvost³, S. Pusz⁴, U. Szeluga⁴, B. Kumanek⁴

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres

UMR CNRS 5223, 69 622 Villeurbanne Cedex, France

³Universite de Lyon, INSA Lyon, Ingenierie des Materiaux Polymeres

UMR CNRS 5223, 69 621 Villeurbanne Cedex, France

⁴Centre of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Sciences

34 Marii Curie-Skiodowskiej, 41-819 Zabrze, Poland

Досліджені електричні та термічні властивості полімерних композитів з карбовими мікро- і нанонаповнювачами зі статистичним і сегрегованим розподілом наповнювача в полімерній матриці. Зразки готували методом гарячого компактування, як наповнювач використовували термооброблений антрацит (А), графен (Гр) і гібридний наповнювач (Гр-А). Встановлено, що системи з сегрегованим розподілом наповнювача мають значно нижчий поріг перколяції, ніж системи зі статистичним розподілом. Також на електропровідність систем значно впливає розмір наповнювача – система з нанонаповнювачем (Гр) показала найменший поріг перколяції (0,21 % об.), а з мікронаповнювачем (А) – найбільший (2,95 % об.). Синергічний ефект, зумовлений комбінацією нано- і мікронаповнювачів, отриманий для гібридних систем Гр-А. Термомеханічний аналіз показав значне збільшення тангенса механічних втрат в області вище температури плавлення при досягненні критичного значення концентрації.

Ключові слова: полімерні композити, карбові мікро- і нанонаповнювачі, сегреговані системи, електропровідність, механічні втрати.

Influence of the carbon micro and nanofillers on the electrical and thermal properties of the segregated polymer composites

O.V. Maruzhenko^{1,2}, Ye.P. Mamunya¹, G. Boiteux², S. Pruvost³, S. Pusz⁴, U. Szeluga⁴, B. Kumanek⁴

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

²Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres

UMR CNRS 5223, 69 622 Villeurbanne Cedex, France

³Universite de Lyon, INSA Lyon, Ingenierie des Materiaux Polymeres

UMR CNRS 5223, 69 621 Villeurbanne Cedex, France

⁴Centre of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Sciences

34, Marii Curie-Skiodowskiej, 41-819 Zabrze, Poland

There were studied electrical and thermal properties of polymer composites with carbon micro- and nano fillers with statistical and segregated filler distribution in polymer matrix. Samples were prepared by hot compacting method, as a filler there were used thermally treated anthracite (A), graphene (Gr) and hybrid filler (Gr-A). There was found that systems with segregated filler distribution has significantly lower percolation threshold comparing to the systems with random distribution. Also, great impact on electrical conductivity has filler sizes – system with nanofiller (Gr) showed lowest percolation threshold (0,21 % vol.) and with microfiller (A) – highest (2,95 % vol.). Synergistic effect caused by nano- and microfillers combination was achieved for hybrid systems Gr-A. Thermomechanical analysis showed significant growth of mechanical losses tangent in the area above melting temperature after hitting critical concentration value.

Key words: polymer composites, carbon micro- and nanofillers, segregated systems, electrical conductivity, mechanical losses.