

УДК 678.71:678.6:537.312.8:536:21.537.311  
10.15407/polymerj.41.01.041

## Влияние морфологической структуры наполнителя на электрические и термические свойства композитов на основе полиэтилена и терморасширенного графита

А.В. Маруженко<sup>1,2</sup>, Е.П. Мамуня<sup>1</sup>, S. Pruvost<sup>2</sup>, G. Voiteux<sup>3</sup>, Л.Ю. Мацуї<sup>4</sup>, Л.Л. Вовченко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Universite de Lyon, INSA Lyon, Ingenierie des Materiaux Polymeres  
UMR CNRS 5223, 69 621 Villeurbanne Cedex, France

<sup>3</sup>Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres  
UMR CNRS 5223, 69 622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>4</sup>Физический факультет, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка  
64/13, улица Владимирская, Киев, 01033, Украина

*Исследованы электро- и теплопроводность полимерных нанокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с сегрегированным и статистическим распределением нанонаполнителя, в качестве которого был взят терморасширенный графит (ТРГ). Сегрегированная структура представляет собой упорядоченное 3D распределение частиц наполнителя в виде каркаса в матрице полимера с высокой локальной концентрацией ( $\phi_{loc}$ ), которая существенно выше средней  $\phi$  для всего объема композита ( $\phi_{loc} \gg \phi$ ). Концентрационная зависимость электропроводности описывается уравнением перколяции со значениями порогов перколяции 0,5 и 6,9 % об., критического индекса ( $t$ ) 4,0 и 2,6, параметра  $\sigma_0$  530 и 0,43 См/см для сегрегированной и статистической систем соответственно. Теплопроводность обеих систем описывается параллельной моделью, что объясняется протяженной структурой наполнителя в объеме полимера. Сегрегированная структура обладает более высоким значением теплопроводности наполнителя  $\lambda_f=33$  Вт/(м·К) относительно  $\lambda_f=15$  Вт/(м·К) для статистического распределения наполнителя. Более высокие величины параметров проводимости ( $\lambda_p$ ,  $\sigma_0$ ), и более низкое значение порога перколяции ( $\phi_c$ ) в сегрегированной структуре объясняются высокой локальной концентрацией частиц наполнителя в каркасе, обеспечивающей лучший перенос электрического и теплового потока благодаря наличию прямых контактов частиц в каркасе сравнительно с его статистическим распределением.*

**Ключевые слова:** полимерные композиты, терморасширенный графит, сегрегированная структура, электропроводность, теплопроводность.

### Введение.

Электропроводящие полимерные композиты с сегрегированной структурой представляют особый интерес для многих областей науки и техники [1]. В частности было предложено множество применений: материалы для электростатического рассеяния, материалы, экранирующие электромагнитное излучение, сенсорные и смарт материалы и т. д. [2, 3]. Особенностью сегрегированных композитов, полученных методом горячего компактирования, является проводящий каркас, который формируется путем локализации наполнителя на границе между полимерными гранулами и, как следствие, имеет намного большие значения

локальной концентрации наполнителя, нежели в среднем по объему образца [4]. Такой тип структурной организации наполнителя обеспечивает высокие электро- и термофизические свойства композитов при низком содержании наполнителя, что обеспечивает высокую электропроводность при относительно низком пороге перколяции, а также сохранение механических характеристик, присущих чистому полимеру.

Перспективный наполнитель, терморасширенный графит (ТРГ), был использован в ряде работ со случайным распределением наполнителя [5–9]. В работе [5] расширенный графит вводили в полистирол и

полифенилсульфид. Исследование показало аналогичное поведение электропроводности систем с достаточно низким порогом перколяции 5 % об. Значительное отличие продемонстрировала концентрационная зависимость теплопроводности, максимальное значение которой было достигнуто на основе полифенилсульфида, наполненного 20 % об. ТРГ, и равнялось 5,15 Вт/(м·К). Аморфный полистирол показал значительно более низкое значение теплопроводности 2,62 Вт/(м·К) при более высокой концентрации наполнителя 23,8 % об.

Экструдированные композиты, наполненные ТРГ, были получены в работах [6, 8]. Полипропилен, наполненный ТРГ, сравнивали с композитами, наполненными карбоновыми нанотрубками (КНТ) [6]. Исследование электропроводности композитов показало значительно более низкий порог перколяции для системы с содержанием КНТ около 2 % мас., в свою очередь порог перколяции ТРГ лежал в пределах 10–12 % мас. Композиты содержащие ТРГ, имели более высокую теплопроводность, нежели композиты с КНТ, и при максимальной концентрации ТРГ ее значение превышало 1 Вт/(м·К). Сравнение электропроводности системы на основе сополимера этиленвинилацетата, наполненного разными типами карбоновых наполнителей, было проведено в работе [7]. Самый низкий порог перколяции демонстрировала система, наполненная карбоновым нановолокном, далее следовала система с КНТ и наибольший порог перколяции был у системы с ТРГ.

Введение ТРГ с различными диаметрами частиц в ПЭВП показало, что порог перколяции для частиц диаметром 50 мкм вдвое ниже, чем для частиц диаметром 5 мкм [8]. Такие же исследования были проведены в работе [10], в которой фракционированные частицы трех размеров случайно распределяли в объеме полимера. Исследование показало, что композиты с наибольшим размером частиц (150 мкм) демонстрировали самый низкий порог перколяции и более стремительный рост теплопроводности. При этом при максимальной концентрации наполнителя 20 % мас. значения теплопроводности всех трех композитов совпали.

Сравнительный анализ композитов с разными видами карбоновых наполнителей был проведен в работе [11]. В эксперименте использовали сажу, карбоновые нанотрубки, графитовые нанопластины, графит, карбоновое волокно и ТРГ. Самый стремительный рост теплопроводности наблюдали у ТРГ, за ним следовало карбоновое волокно и графитовые нанопластины. Это объяснялось геометрией наполнителей, при которой у наименьших частиц была наибольшая поверхность контакта с полимером и, как следствие, повышенные рассеивание и тепловые потери.

Улучшение электрических и термических свойств путем гибридации ТРГ частицами КНТ было прове-

дено в работах [12–14]. Гибридизация приводила к возникновению двойной перколяции в случае электропроводности и увеличению теплопроводности. Этот эффект объясняли бриджинг эффектом, в котором частицы меньшего размера заполняли пространство между частицами большего размера, что приводило к увеличению проводящей сетки и снижению сопротивления.

Целью данной работы было исследование влияния распределения частиц терморасширенного графита в полимерной матрице на структуру, электрические и термические свойства композитов.

#### Экспериментальная часть.

##### *Материалы.*

В качестве наполнителя полимерных композитов использовали ТРГ, полученный термохимическим методом [15]. В результате нескольких этапов обработки был получен высокопористый материал с ячеистой структурой, размер пор составлял 3–7 мкм, а толщина стенок 20–40 нм [16]. Результаты исследований материала методом сканирующей электронной микроскопии приведены на рис. 1а.

Полимерной матрицей для сегрегированных систем был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) Hostalen GUR, тип GHR 81 10, производства Hoechst AG (Германия). Материал имел следующие характеристики: плотность 0,93 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 135 °С. СВМПЭ был фракционирован ситовым методом, для исследований была выбрана фракция с размером частиц 90–125 мкм.

Для систем со статистическим распределением наполнителя в качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) производства Sabic (Саудовская Аравия), марки M80064, со следующими основными параметрами: плотность 0,96 г/см<sup>3</sup>, показатель текучести расплава 8 г/10мин, температура плавления 140 °С.

##### *Формирование образцов.*

Для получения сегрегированной структуры образцы были приготовлены методом горячего компактирования (прессования). Вначале получали однородную механическую смесь путем смешивания порошков СВМПЭ и ТРГ. Наполнитель вводили путем тщательного растирания компонентов в ступке для получения равномерного распределения наполнителя на поверхности полимерных гранул. Полученную смесь

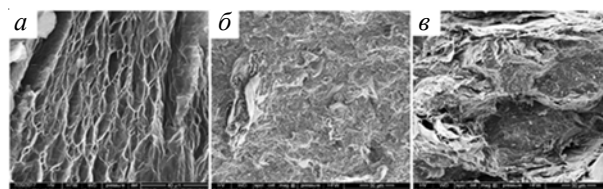


Рис. 1. а – микрофотоснимок ячеистой структуры терморасширенного графита; б, в – структура образца, содержащего 7 % об. ТРГ, со случайным и сегрегированным распределением соответственно

помещали в стальную пресс-форму закрытого типа, разогретую до температуры 160 °С, и компактировали в течение 5 мин при давлении 20 МПа с последующим охлаждением до комнатной температуры. При этом наполнитель располагался на границах между компактированными гранулами полимера с образованием каркаса в объеме полимерной матрицы, что определяется как сегрегированная структура [4].

Для сравнительного анализа систем с сегрегированным и статистическим распределением наполнителя были получены образцы на основе ПЭВП с помощью двухшнекового экструдера Micro-compounder 15 (Xplore, Нидерланды) со скоростью вращения шнеков 120 об/мин при температуре 160 °С. В дальнейшем экструдат дробили на частицы размером ~1 мм, из которых формировали образцы прессованием при температуре 160 °С и давлении 20 МПа.

Для измерения электро- и теплопроводности использовали образцы в форме дисков диаметром 30 мм и толщиной 1–2 мм.

#### Экспериментальные методы.

Для исследования морфологии образцов с наполнителями использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для подготовки поверхности образцы разламывали после охлаждения в жидком азоте. Испытуемую поверхность слома образца покрывали тонким слоем золота, толщиной 10 нм, и исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta FEG 250.

Измерения электрического сопротивления на постоянном токе проводили с помощью тераомметра Е6-13А производства Радиотехника (Латвия) двухэлектродным методом при напряжении 100 В. Значения электропроводности ( $\sigma$ , См/см) рассчитали по формуле:

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

где:  $R$ , Ом – сопротивление образца, измеренное тераомметром;  $h$ , см – толщина образца;  $S$ , см<sup>2</sup> – площадь образца.

Теплопроводность образцов измеряли «hot-disk» методом [17] на приборе TPS 2200S (HotDisk АВ, Швеция) с сенсором, помещенным между двумя одинаковыми образцами [18, 19]. Для каждого измерения использовали два образца в форме дисков толщиной 2 мм.

Степень кристалличности образцов определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Q2000 (TA Instruments, США) со скоростью нагрева/охлаждения 20 °С/мин. Степень кристалличности полимеров и композитов на их основе рассчитывали по формуле:

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

где:  $\Delta H_0$ , Дж/г – энтальпия плавления чистого кристалла

полимера (для полиэтилена  $\Delta H_0 = 289$  Дж/г [20]);  $\Delta H_m$ , Дж/г – энтальпия плавления образца, рассчитанная из термограмм ДСК;  $W$  – массовая часть полимера в композите.

Термогравиметрический анализ был проведен на установке Q50 (TA Instruments, США) при температуре от 25 до 600 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин в атмосфере воздуха.

#### Результаты исследования и их обсуждение.

##### Морфологические особенности композитов.

Результаты исследований наполнителя и композитов методом сканирующей электронной микроскопии представлены на рис. 1.

На рис. 1а приведена структура ТРГ, которая имеет ячеистую форму с размером ячейки 3–7 мкм и толщиной стенок 20–40 нм, такая же протяженная структура описана в работе [21]. На рис. 1б и 1в представлены композиты, наполненные 7 % об. ТРГ, со статистическим и сегрегированным распределением соответственно. Как видно из рисунка, наполнитель создает протяженную структуру вокруг полимерных гранул в случае сегрегированного композита.

##### Электропроводность композитов.

Зависимость электропроводности на постоянном токе от концентрации наполнителя представлена на рис. 2. Скачкообразное увеличение электропроводности более чем на 10 порядков системы как с сегрегированным, так и со статистическим распределением наполнителя соответствует перколяционному поведению систем [22].

Поведение электропроводности систем выше порога перколяции описано известным уравнением перколяции [23]:

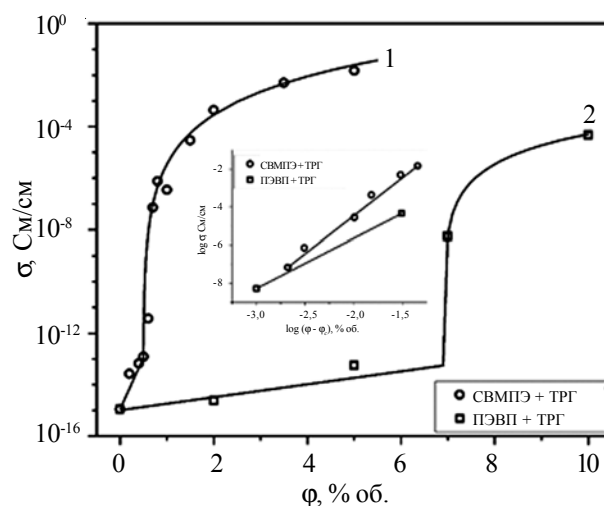


Рис. 2. Концентрационная зависимость электропроводности на постоянном токе композитов с сегрегированным (1) и статистическим (2) распределением наполнителя. На врезке изображен фиттинг перколяционной модели по экспериментальным данным

Таблица 1. Параметры перколяционного уравнения (3)

| Композит  | $\phi_c$ , об.% | $\sigma_0$ , См/см | $t$ |
|-----------|-----------------|--------------------|-----|
| СВМПЭ+ТРГ | 0,5             | 530                | 4,0 |
| ПЭВП+ТРГ  | 6,9             | 0,43               | 2,6 |

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\phi - \phi_c)^t, \quad (3)$$

где:  $\phi$  – объемная часть наполнителя;  $\phi_c$  – порог перколяции;  $\sigma_0$  – параметр электропроводности системы, определяемый величиной электропроводности наполнителя;  $t$  – критический индекс. Записав уравнение (3) в логарифмических координатах, последние два параметра перколяционного уравнения определяются фиттингом уравнения (4) к экспериментальным данным:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + t \cdot \log (\phi - \phi_c). \quad (4)$$

В логарифмических координатах  $\log \sigma \sim \log (\phi - \phi_c)$  перколяционные кривые становятся линейными и позволяют определить параметры  $t$  и  $\sigma_0$  уравнения (3). Пример фиттинга проиллюстрирован на вставке рис. 2. Параметры перколяционного уравнения исследуемых систем приведены в табл. 1.

Существенное отличие в поведении электропроводности системы с сегрегированным (СВМПЭ+ТРГ) и статистическим (ПЭВП+ТРГ) распределением наполнителя отражено на рис. 2. Значение порога перколяции ( $\phi_c$ ) для сегрегированной системы более чем на порядок ниже, чем для системы со статистическим распределением. Это объясняется особой структурой распределения наполнителя при формировании сегрегированного композита – весь наполнитель локализуется на поверхности полимерных гранул и в результате создает проводящий каркас с локальной концентрацией ( $\phi_{loc}$ ) в стенке каркаса, значительно большей в сравнении со средней  $\phi$  по отношению ко всему объему образца [24].

Стоит отметить, что  $\phi_c$  системы со статистическим распределением наполнителя (ПЭВП+ТРГ) значительно ниже теоретического значения 16 % об. для сфер [25]. Это объясняется геометрией ТРГ, а именно его отличием от сферической формы, представленной на рис. 1б.

Также наблюдается существенное отличие параметра электропроводности перколяционной модели ( $\sigma_0$ ). Низкое значение  $\sigma_0$  для системы со статистическим распределением объясняется отсутствием прямых контактов между частицами наполнителя, изолированными тонким слоем полимера. В случае же сегрегированной структуры – при горячем компактировании частицы создают проводящий каркас и находятся в прямом контакте.

Существенное отличие критического индекса ( $t$ ) от теоретического значения  $t \approx 2$  для сегрегированной системы объясняется эволюцией проводящего каркаса, сформированного проводящей фазой, формой наполнителя, его нестатистическим распределением и образованием агрегатов.

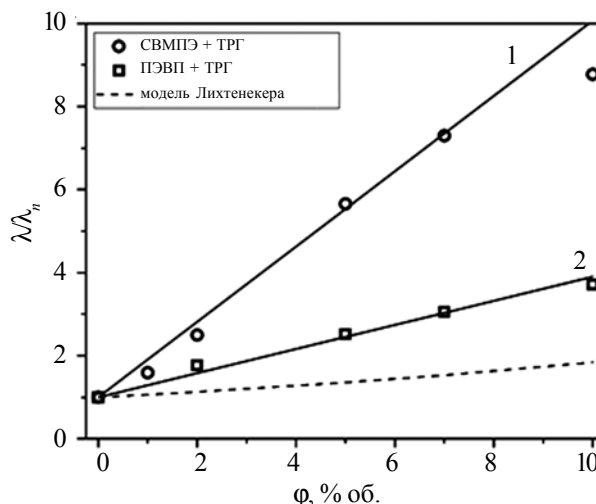


Рис. 3. Экспериментальные данные нормированной теплопроводности композитов с сегрегированным (1) и статистическим (2) распределением наполнителя. Прямые линии соответствуют параллельной модели, представленной уравнением (5)

*Теплопроводность композитов.*

Концентрационные зависимости теплопроводности двухфазных систем полимер–наполнитель лежат в пределах области, ограниченной верхней и нижней границей Винера, и не могут превышать или быть меньше их [26]. Границы Винера представляют два крайних случая эффективной проводимости, реализуемой последовательной или параллельной структурой фаз наполнителя и полимера с проводимостями  $\lambda_f$  и  $\lambda_p$  ( $\lambda_f \gg \lambda_p$ ) соответственно. Проводимость параллельной или последовательной структуры двухфазной системы, соответствующей верхней и нижней границам Винера, описывается следующими уравнениями:

$$1 = (1 - \phi)\lambda_p + \phi\lambda_f \quad (5)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1 - \phi}{\lambda_p} + \frac{\phi}{\lambda_f}, \quad (6)$$

где:  $\phi$  – концентрация наполнителя;  $\lambda$ ,  $\lambda_f$ ,  $\lambda_p$  – теплопроводность композита, наполнителя и полимера соответственно.

В работах [24, 27, 28] было установлено, что модель Лихтенекера [29] (также известная как средняя геометрическая модель) наилучшим образом описывает экспериментальные данные теплопроводности полимерных композитов, содержащих дисперсные наполнители. Уравнение модели Лихтенекера представлено ниже:

$$\lambda = \lambda_p^{1-\phi} \cdot \lambda_f^\phi. \quad (7)$$

Экспериментальные результаты измерения концентрационной зависимости нормированной теплопроводности ( $\lambda/\lambda_p$ ) показаны на рис. 3. Для сравнения с экспериментальными данными здесь же представлен расчет по модели Лихтенекера с нормированными параметрами  $\lambda_p = 0,36$  Вт/(м·К) и  $\lambda_f = 33$  Вт/(м·К).

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные не



Таблица 2. Параметры параллельной модели

| Композит  | $\lambda_p$ , Вт/(м·К) | $\lambda_f$ , Вт/(м·К) |
|-----------|------------------------|------------------------|
| СВМПЭ+ТРГ | 0,36                   | 33                     |
| ПЭВП+ТРГ  | 0,5                    | 15                     |

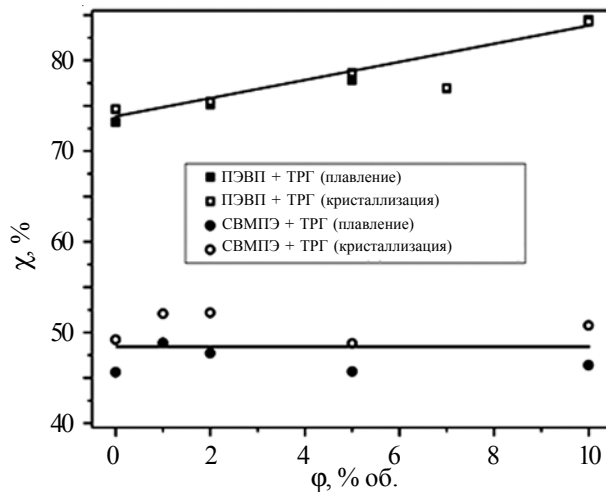


Рис. 4. Влияние наполнителя на степень кристалличности образцов с сегрегированным (1) и статистическим (2) распределением наполнителя

подчиняются уравнению Лихтенекера, а хорошо описываются параллельной моделью (уравнение (5)), с параметрами модели, указанными в табл. 2. Соответствие экспериментальных данных параллельной модели можно объяснить особенностью наполнителя, который создает протяженную структуру, характерную для параллельной модели и которую можно различить на микрофото (рис. 1б и 1в). В абсолютных величинах были достигнуты высокие значения теплопроводности для сегрегированной структуры 3,16 Вт/(м·К) при концентрации 10 % об. и 1,87 Вт/(м·К) для статистического распределения при концентрации 10 % об. наполнителя.

Как можно видеть из данных табл. 2, параметр

теплопроводности наполнителя ( $\lambda_f$ ) для системы с сегрегированным распределением более чем вдвое превышает таковой для системы со случайным распределением наполнителя. По аналогии с параметром  $\sigma_0$  для электропроводности, это объясняется прямым контактом частиц наполнителя в сегрегированной структуре и отсутствием полимерного слоя между ними, что способствует теплопереносу и снижает рассеивание фононов на межфазных границах полимер–частица.

*Термические свойства композитов.*

Влияние добавок ТРГ на степень кристалличности нанокompозитов СВМПЭ+ТРГ и ПЭВП+ТРГ было исследовано методом ДСК. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости степени кристалличности, рассчитанные по формуле (2) при нагревании (плавления композита) и охлаждении (кристаллизации) для систем с сегрегированным распределением (СВМПЭ+ТРГ) и статистическим распределением (ПЭВП+ТРГ).

Как видно из рис. 4, степень кристалличности, полученная при плавлении и кристаллизации, для сегрегированной системы остается неизменной при варьировании концентрации ТРГ в композитах, и ее среднее значение составляет  $\chi_s = 47\%$ . В свою очередь, система со статистическим распределением наполнителя на основе ПЭВП демонстрирует высокое значение степени кристалличности для чистого образца  $\chi_s = 75\%$ , достигая максимального значения 85 % при концентрации наполнителя 10 % об. Таким образом, наполнитель проявляет свои нуклеационные свойства в системе со статистическим распределением частиц в объеме полимера. В сегрегированной системе наполнитель не влияет на степень кристалличности, находясь в проводящем каркасе на границе между гранулами полимера, в то время как основной вклад в значение степени кристалличности дает свободная от частиц наполнителя зона полимера. Следствием этого является независимость степени кристалличности от концентрации ТРГ.

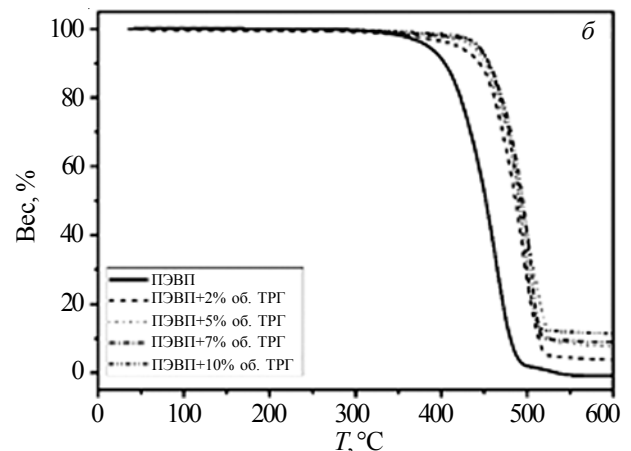
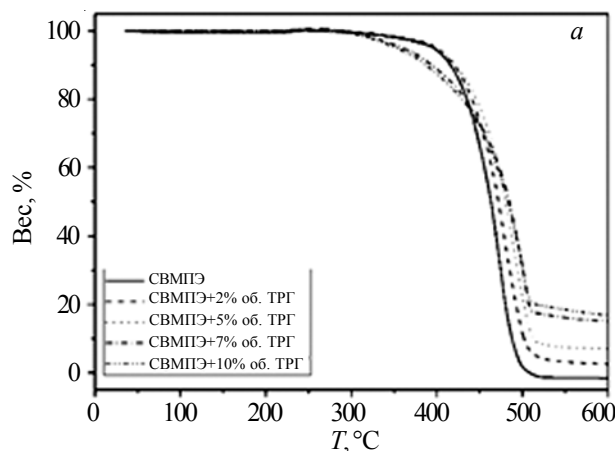


Рис. 5. Термогравиметрический анализ систем с сегрегированным распределением наполнителя в композитах СВМПЭ+ТРГ (а) и статистическим ПЭВП+ТРГ (б)

*Термическая стабильность композитов.*

Разложение чистого СВМПЭ и ПЭВП, а также композитов на их основе было исследовано в атмосфере воздуха. Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) образцов СВМПЭ+ТРГ и ПЭВП+ТРГ в атмосфере воздуха показаны на рис. 5.

Для сегрегированных систем и систем со случайным распределением температура начала разложения составляет 330 и 430 °С соответственно. Этот факт можно объяснить тем, что в системах со случайным распределением наполнитель находится в массе полимера и не контактирует с окружающей средой. В сегрегированных системах проводящий каркас, созданный наполнителем, имеет выход на поверхность образца, и воздух, проникая в стенки каркаса, вызывает термическую деструкцию ТРГ при более низкой температуре, затрудненную в случае статистической системы.

**Выводы.**

Формирование сегрегированной структуры ведет к созданию проводящего каркаса, в котором частицы наполнителя находятся в прямом контакте, и их локальная концентрация гораздо выше, чем средняя по объему, которая реализуется при статистическом распределении частиц.

Показано, что концентрационная зависимость электропроводности описывается уравнением перколяции со значениями порогов перколяции 0,5 и 6,9 % об., критического индекса 4,0 и 2,6, параметра  $\sigma_0$  – 530 и 0,43 См/см для сегрегированной и статистической

систем соответственно. Проводящий каркас обеспечивает лучшую передачу заряда, что снижает порог перколяции более чем на порядок и повышает на два порядка параметр проводимости  $\sigma_0$ .

Теплопроводность обеих систем описывается параллельной моделью, что объясняется протяженной структурой наполнителя в объеме полимера. Более высокий параметр теплопроводности наполнителя в сегрегированной структуре объясняется повышением интенсивности передачи теплового потока по каркасу наполнителя с прямым контактом частиц и меньшим рассеиванием фононов на границах полимер–частица.

Степень кристалличности полимеров, полученная при плавлении и кристаллизации для сегрегированной системы, остается неизменной при варьировании концентрации наполнителя в композитах СВМПЭ+ТРГ, а в системе ПЭВП+ТРГ со статистическим распределением наполнителя величина степени кристалличности возрастает с увеличением концентрации наполнителя в композите, что демонстрирует проявление нуклеационных свойств частиц наполнителя. В сегрегированной системе наполнитель не влияет на степень кристалличности, находясь в проводящем каркасе на границе между гранулами полимера, в то время как основной вклад в значение степени кристалличности дает свободная от частиц наполнителя зона полимера. Следствием этого является независимость степени кристалличности от концентрации ТРГ.

**Литература**

1. Friedrich K., Breuer U. Multifunctionality of polymer composites. Challenges and new solutions. USA: Elsevier Inc. 2015.
2. Metal, ceramic and polymeric composites for various uses. J. Cuppoletti, ed.: InTech, Rijeka, Croatia, 2011. <https://doi.org/10.5772/1428>
3. Naveen M., Gurudatt N., Shim Y. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. Appl. Mater. Today, 2017, 9: 419–433. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.09.001>
4. Kusy R. P. Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates. J. Appl. Phys., 1977, 48: 5301–5305. <https://doi.org/10.1063/1.323560>
5. Deng S., Wang J., Zong G., Chen F., Chai S., Fu Q. Effect of chain structure on the thermal conductivity of expanded graphite/polymer composites. RSC Adv., 2016, 6(12): 10185–10191. <https://doi.org/10.1039/C5RA26272K>
6. Wu K., Xue Y., Yang W., Chai S., Chen F., Fu Q. Largely enhanced thermal and electrical conductivity via constructing double percolated filler network in polypropylene/expanded graphite – Multi-wall carbon nanotubes ternary composites. Compos. Sci. Technol., 2016, 130: 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.034>
7. George J.J., Bhadra S., Bhowmick A.K. Influence of carbon-based nanofillers on the electrical and dielectric properties of ethylene vinyl acetate nanocomposites. Polym. Compos., 2010, 31(2): 218–225.
8. Sever K., Tavman I.H., Seki Y., Turgut A., Omastova M., Ozdemir I. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites. Compos. Part B Eng., 2013, 53: 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.069>
9. Vovchenko L.L., Matzui L.Y., Kulichenko A.A. Thermal characterization of expanded graphite and its composites. Inorg. Mater., 2007, 43(6): 597–601. <https://doi.org/10.1134/S0020168507060088>
10. Debelak B, Lafdi K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. Carbon, 2007, 45(9): 1727–1734. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.05.010>
11. Noh Y.J., Kim H.S., Ku B.-C., Khil M.-S., Kim S.Y. Thermal Conductivity of Polymer Composites with Geometric Characteristics of Carbon Allotropes. Adv. Eng. Mater., 2016, 18(7): 1127–1132. <https://doi.org/10.1002/adem.201500451>
12. Kim H.S., Kim J.H., Yang C.M., Kim S.Y. Synergistic enhancement of thermal conductivity in composites filled with expanded graphite and multi-walled carbon nanotube

- fillers via melt-compounding based on polymerizable low-viscosity oligomer matrix. *J. Alloys Compd.*, 2017, **690**: 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.141>
13. Kim H.S., Na J.H., Jung Y.C., Kim S.Y. Synergistic enhancement of thermal conductivity in polymer composites filled with self-hybrid expanded graphite fillers. *J. Non Cryst. Solids.*, 2016, **450**: 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.07.038>
14. Che J, Wu K, Lin Y, Wang K, Fu Q. Largely improved thermal conductivity of HDPE/expanded graphite/carbon nanotubes ternary composites via filler network-network synergy. *Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.*, 2017, **99**: 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.04.001>
15. Kharkov E.I., Lysov V.I., Matzui L.Yu., Vovchenko L.L., Tsurul M.F., Morozovskaya N.O., Ukrainian Patent N33777A, February 15, 2001.
16. Vovchenko L., Zakharenko M., Babich M., Brusilovetz A. Thermoexfoliated graphite as support for production of metal–graphite nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**: 171–175. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.012>
17. He Y. Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations. *Thermochim. Acta*, 2005, **436**(1-2): 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.026>
18. Gustafsson S. Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Rev. Sci. Instrum.*, 1991, **62**(3): 797. <https://doi.org/10.1063/1.1142087>
19. Bohac V., Gustavsson M., Kubicar L., Gustafsson S. Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyser. *Rev. Sci. Instrum.*, 2000, **71**(6): 2452. <https://doi.org/10.1063/1.1150635>
20. Peacock A. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781482295467>
21. Vadahanambi S., Jung J.-H., Oh I.-K. Microwave syntheses of graphene and graphene decorated with metal nanoparticles. *Carbon*, 2011, **49**: 4449–4457. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.038>
22. Stauffer D. Aharony A. Introduction to Percolation Theory. London: CRC press, 1994.
23. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. *Rev. Mod. Phys.*, 1973, **45**(4): 574–588. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>
24. Mamunya Ye.P., Davidenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Europ. Pol. J.*, 2002, **38**: 1887–1897. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00064-2)
25. Nan C.W. Physics of inhomogeneous inorganic materials. *Prog. Mater. Sci.*, 1993, **37**(1): 1–116. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(93\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0079-6425(93)90004-5)
26. Tuononen H., Fukunaga K., Kuosmanen M., Ketolainen J., Peiponen K.E. Wiener bounds for complex permittivity in terahertz spectroscopy: case study of two-phase pharmaceutical tablets. *Appl. Spectrosc.*, 2010, **64**(1): 127–131. <https://doi.org/10.1366/000370210792966170>
27. Mamunya Ye., Boudenne A., Lebovka N., Ibov L., Candau Y., Lisunova M. Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, **68**(9): 1981–1988. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.11.014>
28. Jouni M., Boudenne A., Boiteux G., Massardier V., Garnier B., Serghei A. Electrical and thermal properties of polyethylene/silver nanoparticle composites. *Polym. Compos.*, 2013, **34**: 778–786. <https://doi.org/10.1002/pc.22478>
29. Lichtenecker K. Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate. *Physikalische Zeitschrift*, 1924, **25**: 225–233.

Поступила в редакцию 4 марта 2019 г.

## Вплив морфологічної структури наповнювача на електричні та термічні властивості композитів на основі поліетилену, наповненого терморозширеним графітом

О.В. Маруженко<sup>1,2</sup>, Є.П. Мамуня<sup>1</sup>, S. Pruvost<sup>2</sup>, G. Boiteux<sup>3</sup>, Л.Ю. Мацуй<sup>4</sup>, Л.Л. Вовченко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Universite de Lyon, INSA Lyon, Ingenierie des Materiaux Polymeres  
UMR CNRS 5223, 69 621 Villeurbanne Cedex, France

<sup>3</sup>Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingenierie des Materiaux Polymeres  
UMR CNRS 5223, 69 622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>4</sup>Фізичний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
64/13, вулиця Володимирська, Київ, 01033, Україна

*Досліджені електро- і теплопровідність полімерних нанокомпозитів на основі надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) і поліетилену високої густини (ПЕВГ), з сегрегованим і статистичним розподілом нано наповнювача терморозширеного графіту (ТРГ). Сегрегована структура являє собою впорядкований 3D розподіл частинок наповнювача у вигляді каркаса в матриці полімеру з високою локальною концентрацією ( $\phi_{loc}$ ), яка істотно вище середньої  $\phi$  для всього об'єму композиту ( $\phi_{loc} \gg \phi$ ). Концентраційна залежність електропровідності описується рівнянням перколяції зі значеннями порогів перколяції 0,5 і 6,9 % об., критичного індекса ( $t$ ) 4,0 і 2,6, параметра  $\sigma_0$  530 і 0,43 См/см для сегрегованої та статистичної системи відповідно. Теплопровідність обох систем описується паралельною моделлю, що пояснюється протяжною структурою наповнювача в об'ємі полімеру. Сегрегована структура має більш високе значення теплопровідності наповнювача  $\lambda_f = 33$  Вт/(м·К) ніж  $\lambda_f = 15$  Вт/(м·К) для статистичного розподілу наповнювача. Більш високі величини параметрів провідності  $\lambda_f$ ,  $\sigma_0$  і нижчі значення порога перколяції ( $\phi_c$ ) для сегрегованої структури пояснюються високою локальною концентрацією частинок наповнювача у каркасі, що забезпечує краще перенесення електричного і теплового потоку завдяки наявності прямих контактів частинок у каркасі порівняно з його статистичним розподілом.*

**Ключові слова:** полімерні композити, терморозширений графіт, сегрегована структура, електропровідність, теплопровідність.



## **Influence of filler morphology on electrical and thermal properties of the composites based on the polyethylene filled with thermally expanded graphite**

*O.V. Maruzhenko<sup>1,2</sup>, Ye.P. Mamunya<sup>1</sup>, S. Pruvost<sup>2</sup>, G. Boiteux<sup>3</sup>, L.Yu. Matzui<sup>4</sup>, L.L. Vovchenko<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

<sup>2</sup>Universite de Lyon, INSA Lyon, Ingenierie des Materiaux Polymeres  
UMR CNRS 5223, 69 621 Villeurbanne Cedex, France

<sup>3</sup>Universite de Lyon, Universite Lyon 1, Ingénierie des Materiaux Polymeres  
UMR CNRS 5223, 69 622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>4</sup>Department of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv  
64/13, Volodymyrska str., Kyiv 01601, Ukraine

*The electrical and thermal conductivities of polymer nanocomposites based on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) and high-density polyethylene (HDPE) were studied with a segregated and random distribution of the nanofiller, which was taken as thermally expanded graphite (TEG). The segregated structure has an ordered 3D distribution of filler particles in a framework in a polymer matrix with a high local concentration  $\varphi_{loc}$ , which is significantly higher than the average  $\varphi$  for the entire volume of the composite,  $\varphi_{loc} \gg \varphi$ . Concentration dependence of electrical conductivity is described by the percolation equation with percolation thresholds – 0.5 and 6.9 vol.%, critical exponent  $t$  – 4.0 and 2.6, parameter  $\sigma_0$  – 530 and 0.43 S/cm for the segregated and statistical systems, respectively. Thermal conductivity for both systems is described by a parallel model, which can be explained by the lengthy structure of the filler in the volume of the polymer. The segregated structure has a higher thermal conductivity of the filler  $\lambda_f = 33$  W/m·K versus  $\lambda_f = 15$  W/m·K for the random distribution of the filler. The higher values of conductivity parameters  $\lambda_f$ ,  $\sigma_0$ , and lower percolation threshold  $\varphi_c$  for the segregated structure are explained by the high local concentration of filler particles in the framework, which ensures better transfer of electrical and heat flow through the presence of direct contacts of particles in the framework compared to its random distribution.*

**Key words:** polymer composites, thermally expanded graphite, segregated structure, electrical conductivity, thermal conductivity.