



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.204>

УДК: 678.01:[536+537]+678.046.2

Т.Г. СІЧКАР,

Український державний університет імені Михайла Драгоманова, 9, вул. Пирогова, Київ, 01601, Україна,
ORCID: 0000-0001-8885-0170

М.О. РОКИЦЬКИЙ,

Український державний університет імені Михайла Драгоманова, 9, вул. Пирогова, Київ, 01601, Україна,
ORCID: 0000-0002-1057-5057

В.Л. ДЕМЧЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
ORCID: 0000-0001-9146-8984

А.М. ШУТ,

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” 37,
пр-т. Перемоги, Київ, 03056, Україна,
ORCID: 0000-0003-1969-1035

ТЕПЛО- ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ПХТФЕ–ТРГ І ПХТФЕ–ТРГ/SiO₂

Запропоновано способи диспергування терморозширеного графіту (ТРГ) у розведеному спиртовому середовищі та модифікування поверхні ТРГ ультрадисперсним діелектриком – діоксидом кремнію (SiO₂). Отримано нові полімерні наноккомпозити (ПНК) на основі поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) за малого вмісту диспергованого ТРГ і модифікованого наповнювача ТРГ/SiO₂, що характеризуються високими показниками електрофізичних властивостей. Методами електронної мікроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено особливості електронної структури поверхні композитів. Двоконтактним методом у кілогерцевому діапазоні частот встановлено закономірності зміни електрофізичних властивостей композитів залежно від вмісту наповнювачів і температури. На основі досліджень і порівняльного аналізу теплофізичних властивостей (питома теплоємність, температурний коефіцієнт лінійного розширення систем досліджено вплив структурно морфологічного стану компонент та їх концентрації, рівня міжфазної взаємодії на фізичні властивості наноккомпозитів. Встановлено факт виникнення міжфазної поляризації у міжфазних шарах ПХТФЕ–ТРГ/SiO₂ за рахунок виникнення міжфазних шарів ТРГ/SiO₂ та ПХТФЕ–SiO₂, що при збереженні властивого полімерним матеріалам комплексу властивостей підвищує загальну електропровідність композитів. Також встановлено, що модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність щодо полімерної матриці, ніж немодифікований. Показано, що у композитах проявляється подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на структуру матриці, яка полягає в утворенні потужної кристалічної структури в зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації полімерної матриці в периферійних зонах. З'ясовано, що результатом аморфізації матриці є зменшення площі піків температурних рефлексів на температурних залежностях питомої теплоємності та зміна абсолютного значення температурного коефіцієнта лінійного розширення при збільшенні концентрації модифікованого ТРГ.

Ключові слова: поліхлортрифторетилен, терморозширений графіт, діоксид кремнію, електропровідність, теплоємність, лінійне розширення.

Цитування: Січка Т.Г., Рокицький М.О., Демченко В.Л., Шут А.М. Тепло- та електрофізичні властивості наноккомпозитів ПХТФЕ–ТРГ і ПХТФЕ–ТРГ/SiO₂. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 3. С. 204—213. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.204>

Вступ

Полімерні нанокompatити на сьогодні є предметом інтенсивних досліджень і мають широкі перспективи практичного застосування. Підвищений інтерес до розробки та вивчення властивостей ПНК зумовлений можливістю отримання матеріалів із новими чи покращеними поліфункціональними властивостями. ПНК можуть набувати унікальних властивостей як полімеру (хімічна, термо- і радіаційна стійкості, ударна в'язкість, міцність, пластичність тощо), так і наповнювача (високі показники фізико-механічних, електро- та теплофізичних, магнітних, фотоелектричних та ін. властивостей), а також нових властивостей (електрооптичних, магнітних, біо- та хемосорбційних і ін.).

Розробка нових ПНК із заданими властивостями та дослідження закономірностей їх зміни дає змогу створювати матеріали для отримання покриттів з динамічно керованими електрофізичними параметрами. Створення композиційних матеріалів може базуватися не тільки на пошуку та синтезі компонентів із унікальними властивостями, а й на наданні особливих властивостей вже відомим складовим ПНК. Такі властивості можуть бути отримані шляхом використання модифікаторів поверхні частинок полімеру та наповнювача в ультрадисперсному стані за умови співрозмірності їх розміру з радіусом дії сил міжмолекулярної взаємодії. Використання нанорозмірних складових для отримання композиційних матеріалів дає змогу регулювати їхні фазовий стан і структуру. Рівномірний розподіл вискодисперсних частинок полімерної матриці при отриманні ПНК також є одним з важливих факторів, які сприяють поліпшенню їхніх функціональних властивостей.

Додатковим фактором для успішного вирішення завдання створення нових функціональних матеріалів є отримання полімерних нанокompatитів шляхом використання ультрадисперсних оксидів для отримання електропровідних сполук, що сприяє підвищенню сумісності компонентів і покращенню електро-, тепло- та фізико-механічних властивостей ПНК.

З огляду на вищевикладене на особливу увагу заслуговують ПНК на основі ПХТФЕ та ак-

тивного ТРГ як чистого, так і модифікованого SiO₂.

Властивості деяких композитів, що містять ТРГ, досліджені авторами робіт [1–6], в яких на основі експериментальних досліджень систем поліетилен–ТРГ, поліпропілен–ТРГ, поліамід–ТРГ, політетрафторетилен–ТРГ і полівінілхлорид–ТРГ встановлені закономірності зміни їхніх макроструктури, електрофізичних і фізико-механічних властивостей. У роботах [1–8] запропоновано моделі процесів перколяції, побудови кластерів у бінарних системах, реалізації порогів перколяції та механізмів їх утворення залежно від зміни вмісту компонентів.

Метою роботи є встановлення закономірностей впливу зміни вмісту компонентів і модифікування поверхні наповнювача на тепло- та електрофізичні властивості композитів систем ПХТФЕ–ТРГ і ПХТФЕ–ТРГ/SiO₂, а також способів отримання композиційних матеріалів з високими показниками тепло- та електрофізичних властивостей за малого вмісту наповнювачів зі збереженням унікальних властивостей полімеру.

Експериментальна частина

Як полімерна матриця для композитів вибраний ПХТФЕ – тепло-, водо- і хімічно стійкий полімер, що характеризується стабільно високими показниками діелектричних властивостей та ударної в'язкості. Як дисперсні наповнювачі використовували чистий дисперсний ТРГ і дисперсний хімічно модифікований ультрадисперсним діоксидом олова ($S_{\text{пит}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) ТРГ (ТРГ/SiO₂).

Дисперсні наповнювачі готували у два етапи. На першому етапі проводили диспергування ТРГ, який заливали спиртом і протягом 10 хв. обробляли ультразвуком за допомогою диспергатора УЗДН-А за частоти 22 кГц з перервою для охолодження суміші до кімнатної температури. Вміст посудини (об'єм 150 мл) центрифугували за швидкості 500 об/хв. Після завершення центрифугування суміш охолоджували в закритій посудині до кімнатної температури.

На другому етапі модифікували диспергований ТРГ діоксидом кремнію. Для цього до отриманої суміші (дисперсний ТРГ та 50 мл етилового спирту) додавали 20 %-вий

колоїдний розчин гідрозолу (кремнієва кислота, ТУ-02-5-509) з подальшою ультразвуковою обробкою за частоти 22 кГц протягом 1,5 хв. Затим суміш нагрівали до $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ і, періодично перемішуючи, висушували до повного видалення спирту. Варіюванням кількості гідрозолу та диспергованого ТРГ отримували порошкоподібні композити, що містять 0,9 г диспергованого ТРГ і 0,1 г діоксиду кремнію (ТРГ/10%SiO₂) та 0,7 г диспергованого ТРГ і 0,3 г діоксиду кремнію (ТРГ/30%SiO₂). Отримані порошкоподібні композити поміщали у герметично закриті посудини для проведення досліджень методами електронної мікро- та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС).

Для отримання ПНК з різним вмістом компонентів суміші дисперсний графіт – етиловий спирт і модифікований дисперсний графіт – етиловий спирт додавали порошкоподібний ПХТФЕ. Суміші, періодично перемішуючи, нагрівали до видалення спирту ($T < 363\text{ K}$). З порошкоподібних сумішей методом термічного пресування готували зразки ПНК за допомогою установки, яка за заданою програмою дає змогу автоматично багаторазово відтворювати температурно-часовий режим: швидкість нагрівання 3 К/хв; температура пресування ($T_{\text{прес}}$) 523 К; витримування розплаву за $T_{\text{прес}}$ і тиску 30 МПа протягом 20 хв; охолодження під тиском за швидкості 1 2 К/хв.

Вимірювання електропровідності проводили двоконтактним методом за допомогою вимірювача імітансу E7-14 на частотах 0,1; 1,0 і 10,0 кГц. Електронну структуру поверхні диспергованих зразків ТРГ і ТРГ/SiO₂ досліджували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) на електронному спектрометрі з енергоаналізатором RHOIBOS SPECS ($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6\text{ eV}$, $P = 200\text{ Вт}$, $p = 2 \cdot 10^{-7}\text{ Па}$). Форму та розмір диспергованого ТРГ і модифікованих частинок ТРГ/SiO₂ вивчали за допомогою електронного мікроскопа РЕМ 200.

Дослідження температурних залежностей питомої теплоємності ПКМ проводилися методом диференціальної сканувальної калориметрії в температурному інтервалі 293–503 К за різного об'ємного вмісту дисперсних наповнювача та модифікатора. Вивчення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) проводили в температурному інтерва-

лі 293–503 К за допомогою установки, що являє собою поєднання модифікованого лінійного дилатометра індукційного типу та кварцового дилатометра, в якому замість кварцу як еталон використано інвар.

Результати дослідження та їх обговорення

Як видно з рис. 1а, у зв'язку з особливостями кристалічної решітки графіту, диспергація ТРГ приводить до утворення певної “пелюсткової” системи частинок, розміри пелюстки вздовж якої становлять близько 1÷5 мкм, а впоперек – 4÷5 нм. Частинки SiO₂ мають розміри близько 10÷20 нм (рис. 1б).

Дослідження електронної структури поверхні зразків проводили на основі вивчення спектрів C1s- і Si2p-рівнів, які були розкладені

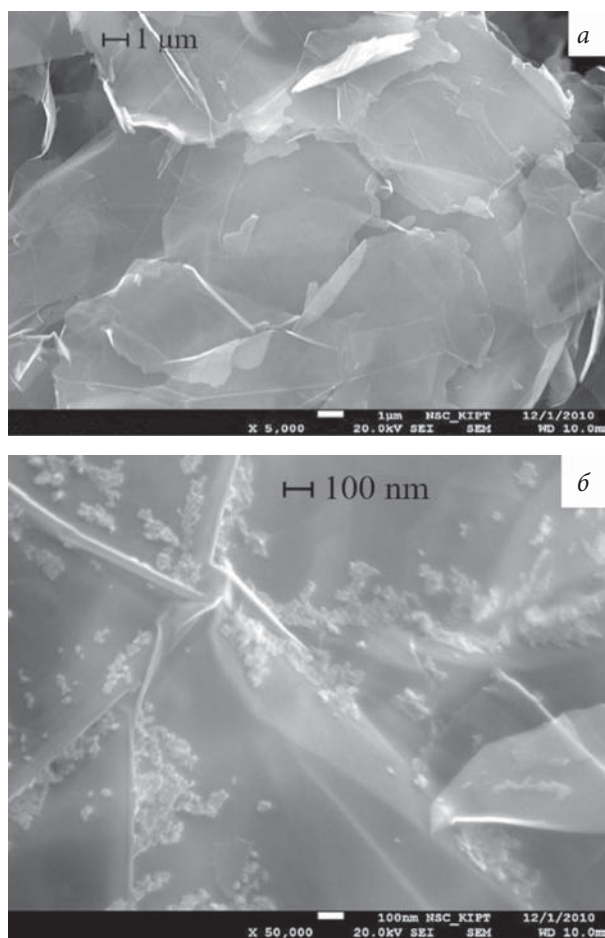


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення ТРГ: немодифікованого (а) та модифікованого частинками SiO₂ (б)

на компоненти за допомогою методу Гаусса-Ньютона. Площу компонентів визначали без урахування фону методом Ширлі [9]. Дослідження не виявили хімічного зв'язку C-S, проте можлива наявність зв'язків типу C-O-Si. Фрагменти SiO₂ – діелектричні вкраплення, електрично ізольовані від поверхні карбону. ТРГ наявний у зразках у трьох основних станах, один з яких з енергією зв'язку ($E_{зв}$) = 284,3 еВ плавно зникає зі збільшенням вмісту SiO₂ і може бути аморфною фазою ТРГ [10].

На відміну від алмазу в монокристалі графіту існують зв'язки σ і електронні хмари, що утворюють електронні шари, паралельні моношару атомів карбону і зумовлюють електропровідність у паралельному до них напрямку. У перпендикулярному напрямку графіт поводить як напівпровідник, провідність якого визначається позитивно зарядженими “дірками”. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку ~ на 2–3 порядки перевищує електропровідність у перпендикулярному напрямку. Тому залежність властивостей від температури складна, оскільки електроопір напівпровідників з підвищенням температури зменшується. Можливий мінімум температурної залежності опору, що зміщується в область нижчих температур. Отже за нахилом кривих на температурній залежності опору можна оцінювати ступінь наближення структури до ідеальної графітової та вплив напівпровідникової складової електропровідності наповнювачів.

Як видно з рис. 2а, при збільшенні вмісту ТРГ до 0,96 і ТРГ/30%SiO₂ до 0,82 % (для ПНК із модифікованим наповнювачем) їхня електропровідність за частоти 0,1 кГц спочатку монотонно зростає в порівнянні з електропровідністю полімеру, а потім, при збільшенні вмісту наповнювачів до 1,57 і 1,32 %, інтенсивно (~ на 7 порядків величини) зростає.

Зростання електропровідності композитів системи ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ більш інтенсивне. Їхня електропровідність значно вища за електропровідність композиту з немодифікованим наповнювачем. За подальшого збільшення вмісту наповнювачів (до 3,47 %) швидкість зростання електропровідності обох композитів значно уповільнюється (рис. 2а). Концентраційні залежності $\lg\sigma(\varphi)$ за частоти 1,0 і 10,0 кГц мають такий самий характер зміни електропровідності. Модифікування поверхні дисперсного ТРГ ультрадисперсним діоксидом кремнію призводить також до зміни температурної залежності електропровідності композитів (рис. 2б). Характер зміни залежності $\lg\sigma(T)$ композиту ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂, що містить 1,55 % модифікованого наповнювача, при нагріванні змінюється від низхідної (для системи ПХТФЕ-ТРГ) до зростаючої.

Визначення товщини полімерного шару між дисперсними провідними частинами ТРГ у системах з урахуванням їхніх форми та розмірів показало, що за вмісту 1,55 % ТРГ вона

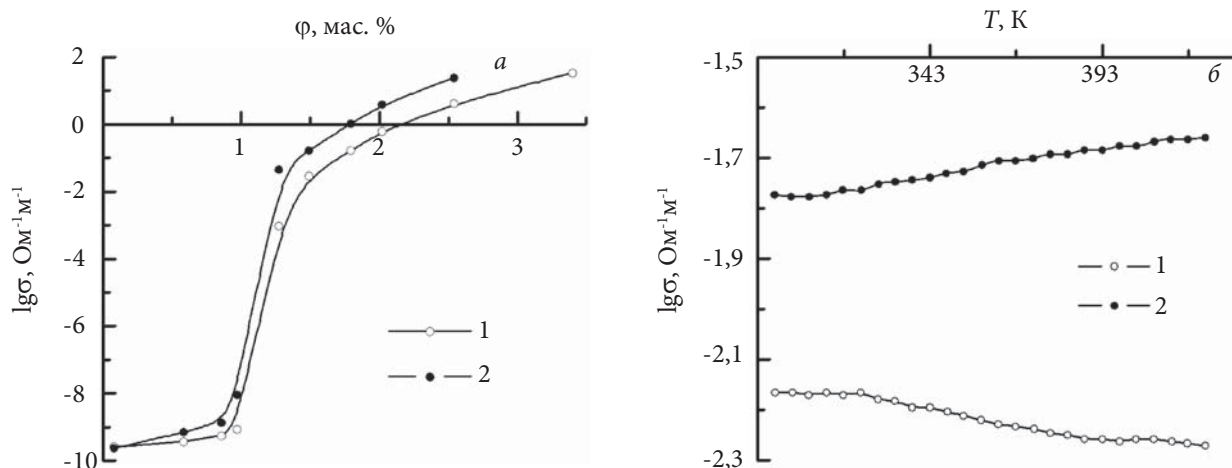


Рис. 2. Залежність електропровідності композитів систем: ПХТФЕ-1,53%ТРГ (1); ПХТФЕ-1,55% ТРГ/30%SiO₂ (2) за частоти 0,1 кГц від вмісту наповнювачів (а) та від температури (б)

становить 5,8 мкм, а за вмісту 1,53 % модифікованого ТРГ (ТРГ/30%SiO₂) – 6,3 мкм.

Як відомо [11, 12], електропровідність (σ) ПНК із дисперсним наповнювачем у змінних електромагнітних полях описується виразом:

$$\sigma = \varepsilon_0 \omega_0 \varepsilon'' \quad (1)$$

де: ω_0 – циклічна частота електромагнітного поля; ε_0 – абсолютна діелектрична проникність вакууму; ε'' – уявна складова комплексної діелектричної проникності.

Електропровідність має дві складові – наскрізну (σ_d), яка збігається з електропровідністю за постійного струму, та релаксаційну (σ_r):

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_r \quad (2)$$

Релаксаційна складова, у свою чергу, визначається сукупністю релаксаційних процесів у полімері, наповнювачі та міжфазному шарі [12, 16]. Серед них, зазвичай, домінуючим релаксаційним процесом, що визначає провідність композитів з електропровідним дисперсним наповнювачем, є процес міжфазної поляризації [12]. Це проявляється як за досліджуваного (0,1–10,0 кГц), так і за гігагерцового діапазону частот [11–13] за високих значень міжфазної поверхні, тобто за малого розміру дисперсних частинок наповнювача та залежить від співвідношення вмісту компонентів.

Композити ПХТФЕ–ТРГ і ПХТФЕ–ТРГ/30%SiO₂ за концентрації, нижче порогу перколяції ($\varphi_1 = 0,95$ % і $\varphi_2 = 0,82$ %), поведуться як діелектрики (рис. 2а). Їхня електропровідність за малого вмісту наповнювача визначається релаксаційною складовою σ_r . Деяке зростання електропровідності зі збільшенням вмісту наповнювача порівняно з електропровідністю полімеру (рис. 2а) у системі ПХТФЕ–ТРГ пов'язано переважно з виникненням процесів поляризації у міжфазному шарі полімер – дисперсний ТРГ [11, 12]. Більш інтенсивне зростання електропровідності при збільшенні вмісту наповнювача як до, так і після порогу перколяції в композитах системи ПХТФЕ–ТРГ/30%SiO₂ у порівнянні з відповідними композитами системи ПХТФЕ–ТРГ відбувається за рахунок додаткової міжфазної поляризації в міжфазних шарах ПХТФЕ–ТРГ/30%SiO₂ міжфазних шарів ТРГ/30%SiO₂ та ПХТФЕ–SiO₂.

Зі збільшенням вмісту наповнювачів ($\varphi_1 > 0,95$ % і $\varphi_2 > 0,82$ %) електропровідність обох систем інтенсивно зростає (рис. 2а) внаслідок

перекриття більш електропровідних полімерних шарів між дисперсними провідними частинками ТРГ. Більш висока електропровідність композитів системи ПХТФЕ–ТРГ/30%SiO₂ за концентрації вище порогу перколяції в порівнянні з системою ПХТФЕ–ТРГ пов'язана, очевидно, з проявом релаксаційних складових міжфазних шарів ТРГ/30%SiO₂ і ПХТФЕ–SiO₂. Подібний ефект зростання електропровідності композитів з оксидними наповнювачами порівняно з електропровідністю провідного наповнювача виявлено в системах Al₂O₃/AgI, Al₂O₃/SiO₂, AgI/SiO₂, ПХТФЕ/SiO₂, CuI/SiO₂ [12, 15], а також у системі пентапласт–AgI [13, 14].

Низькі пороги перколяції в обох системах ($\varphi_1 = 0,95$ % і $\varphi_2 = 0,82$ %) є свідченням високої ефективності запропонованого способу диспергування ТРГ у спиртовому середовищі з подальшим змішуванням сумішей наповнювача з полімером, що мають порівнянну густину, випаровуванням спирту та термічним пресуванням. Як показали електронномікроскопічні дослідження, такий спосіб ефективно сприяє диспергації та рівномірному розподілу диспергованих і модифікованих частинок ТРГ у середовищі полімерної матриці.

Зміна нахилу кривих $\lg\sigma(T)$ при нагріванні від низхідної залежності в системі ПХТФЕ–ТРГ до зростаючої в системі ПХТФЕ–ТРГ/30%SiO₂ (рис. 2б) пов'язане з посиленням напівпровідникової складової електропровідності атомів карбону ТРГ у системі ПХТФЕ–ТРГ/30%SiO₂, і, ймовірно, з проявом зв'язків С–О–Si, що виникають на межі розділу компонентів ТРГ/30%SiO₂ [10].

Результати дослідження температурних залежностей питомої теплоємності композитів систем ПХТФЕ–ТРГ і ПХТФЕ–ТРГ/30%SiO₂ за різного вмісту ТРГ подані на рис. 3.

Аналіз температурних залежностей питомої теплоємності системи ПХТФЕ–ТРГ дає змогу виділити два основних рефлекси на вказаних термограмах. Це свідчить про розшарування кристалічної структури ПХТФЕ на дві складові: низькотемпературну за $T \approx 175$ – 185 °С та високотемпературну за $T \approx 210$ – 220 °С. Внесення наноаповнювача зі збільшенням концентрації приводить до поступового зростання температур прояву вказаних рефлексів при досягненні порогу перколяції ($\approx 0,95$ %) [10, 17] (рис. 3а).

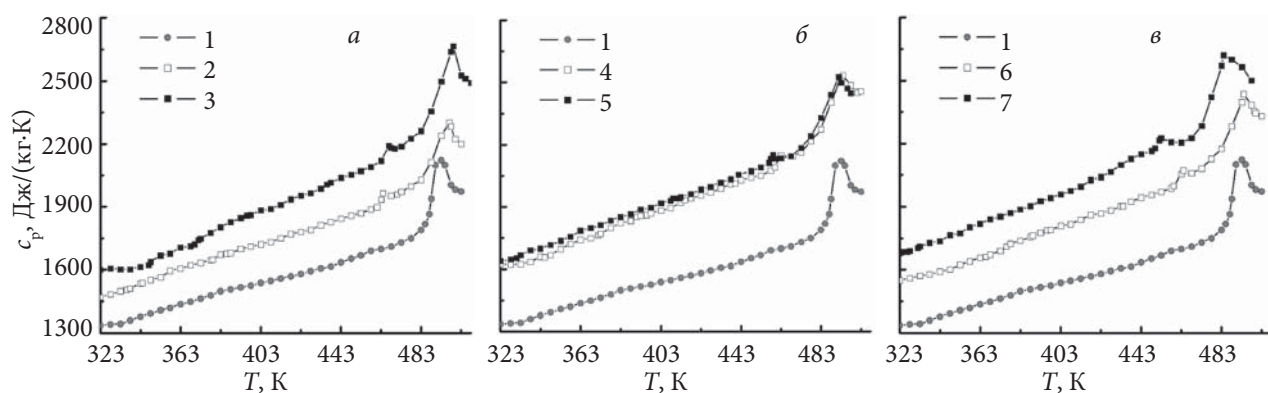


Рис. 3. Температурні залежності питомої теплоємності композитів систем: ПХТФЕ (1); ПХТФЕ–0,96% ТРГ (2); ПХТФЕ–0,95% ТРГ/30%SiO₂ (3); ПХТФЕ–1,55% ТРГ (4); ПХТФЕ –1,53% ТРГ/30%SiO₂ (5); ПХТФЕ–2,5% ТРГ (6) і ПХТФЕ–2,43% ТРГ/30%SiO₂ (7)

Збільшення концентрації наповнювача як в інтервалі перколяції, так і при перевищенні перколяційних значень демонструє припинення зростання температур вказаних рефлексів, які відповідають за плавлення двох складових кристалічної структури композиту (рис. 3б, в).

Така особливість температурних залежностей питомої теплоємності свідчить про подвійну дію нанонаповнювача на кристалічну структуру композиту [18, 19]. З одного боку, частинки нанонаповнювача ініціюють появу центрів кристалізації, а з іншого – наповнювач при взаємодії із полімерними ланцюгами зв'язує достатньо довгі ділянки макромолекул.

Отже така дія нанонаповнювача має точковий характер і зі збільшенням його концентрації таких точок стає все більше. За рахунок цього в зонах контакту полімер–наповнювач

формується кристаліти більшого розміру. Разом з тим, точкова фіксація ділянок макромолекул обмежує їх рух у периферійних зонах, тому кристалізація в цих зонах стає утрудненою.

Існування таких конкурентних факторів приводить до їх взаємної компенсації, про що свідчить стабілізація температур рефлексів на термограмах після досягнення та перевищення порогу перколяції, що підтверджується даними рис. 4. Додатковим підтвердженням цього є характер зміни площі рефлексів на термограмах для обох складових кристалічної структури матриці.

Аналіз концентраційних залежностей питомої теплоємності системи ПХТФЕ–модифікований диспергований ТРГ також дає змогу виділити два основних рефлекси. Внесення

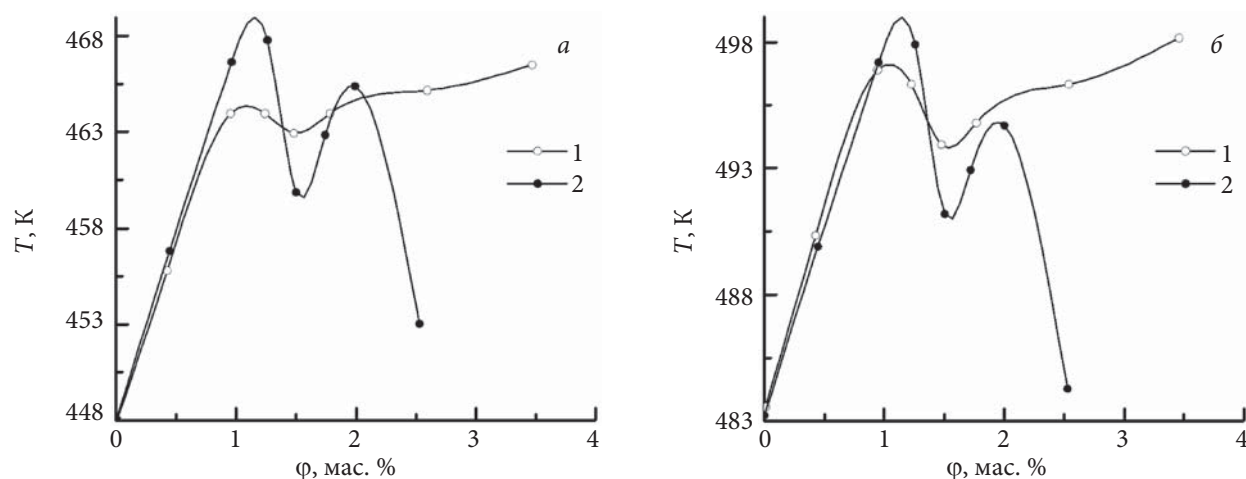


Рис. 4. Концентраційні залежності температури плавлення низькотемпературної (а) та високотемпературної складової (б) систем: ПХТФЕ–ТРГ (1) і ПХТФЕ–ТРГ/30%SiO₂ (2)

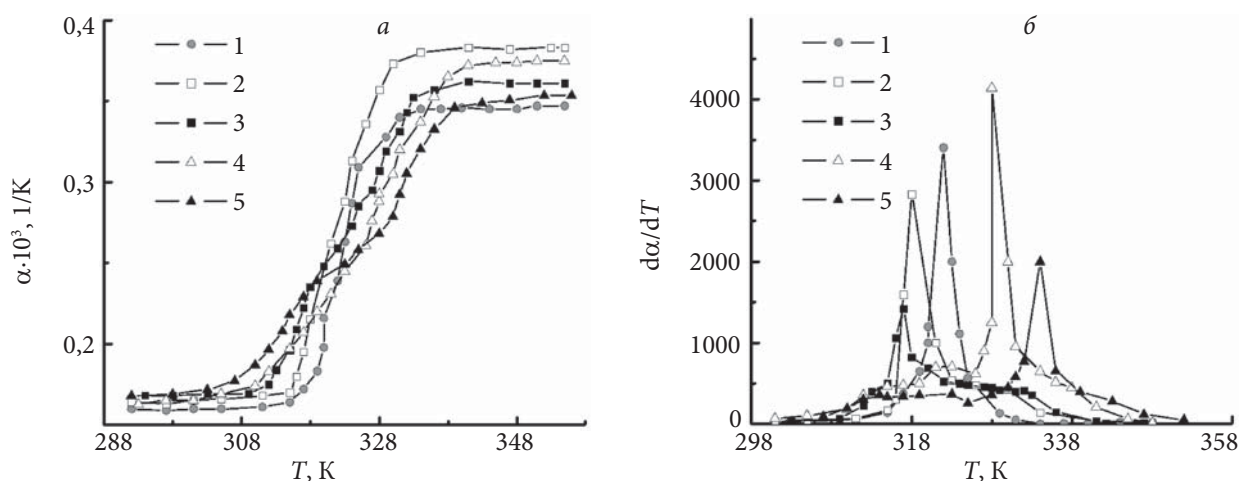


Рис. 5. Температурні залежності α (а) та da/dT (б) систем: ПХТФЕ (1); ПХТФЕ-0,96%ТРГ (2); ПХТФЕ - 0,95%ТРГ/30%SiO₂ (3); ПХТФЕ-2,5%ТРГ (4) і ПХТФЕ-2,43% ТРГ/30%SiO₂ (5)

модифікованого нанонаповнювача зі збільшенням концентрації приводить до поступового зростання температур прояву рефлексів до порогу перколяції та включаючи її інтервал (0,95 ÷ 1,55 %).

Подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на кристалічну складову структури матриці полягає в тому, що відбувається утворення більш розвиненої кристалічної структури в зонах взаємодії полімер-модифікований нанонаповнювач та, навпаки, певна аморфізація в периферійних зонах. Водночас збільшення концентрації модифікованого нанонаповнювача приводить до конкуренції росту сусідніх кристалітів і можливості фіксування макромолекул “із обох кінців” на частинках модифікованого нанонаповнювача.

Якщо у разі немодифікованого диспергованого ТРГ одночасна дія конкуруючих факторів приводить до їх взаємної компенсації і, як наслідок, стабілізування температур прояву рефлексів після досягнення порогу перколяції та перевищення порогу перколяції, то у разі модифікованого нанонаповнювача взаємодія полімер-наповнювач підсилюється і при перевищенні порогу перколяції другий фактор стає переважаючим, що приводить до зменшення температур відповідних рефлексів практично до їх значення, які відповідають чистій матриці.

Надійність викладених вище результатів підтверджується дослідженнями температурних залежностей ТКЛР і da/dT композицій ПХТФЕ-ТРГ і ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ (рис. 5).

Як видно з рис. 5, склування аморфної складової чистого ПХТФЕ спостерігається в температурному інтервалі 45÷50 °С, що цілком узгоджується із літературними даними [20, 21]. Внесення до складу систем 0,96% ТРГ і 0,95% ТРГ/30%SiO₂ призводить до зниження температур склування полімерної матриці, що свідчить про її розрихлення, що водночас зі збільшенням температур плавлення полімерної складової (рис. 3) підтверджує складний характер подвійної дії модифікованого нанонаповнювача на кристалізацію ПХТФЕ. При збільшенні концентрації нанонаповнювачів до значень 2,5 % ТРГ і 2,43 % ТРГ/30%SiO₂ спостерігається зростання температур склування полімерної матриці до значень, близьких до характерних для чистого полімеру у разі немодифікованого диспергованого ТРГ і до вищих значень у разі модифікованого нанонаповнювача. Температура склування полімерної матриці у складі системи ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ змінюється від 44 до 59 °С (рис. 5б), що підтверджує вищу активність модифікованого ТРГ порівняно з немодифікованим.

Комплексний аналіз результатів дослідження концентраційних залежностей густини [18, 22] і температурних залежностей питомої теплоємності та термічного коефіцієнта лінійного розширення дали можливість встановити, що: модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність щодо полімерної матриці, ніж немодифікований; проявляється подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на структуру матриці, яка полягає в утворенні

потужної кристалічної структури в зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації матриці в периферійних зонах; результатом аморфізації є зменшення площі піків температурних рефлексів на температурних залежностях питомої теплоємності та зміна абсолютного значення температурного коефіцієнта лінійного розширення при збільшенні концентрації модифікованого ТРГ.

Висновки

В результаті проведених робіт були отримані композити систем ПХТФЕ-ТРГ і ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ за малого вмісту (1,55–3,47 %) наповнювачів (ТРГ і ТРГ/30%SiO₂) з високими показниками тепло- та електрофізичних властивостей. Композити системи ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ характеризуються вищою електропровідністю порівняно з системою ПХТФЕ-ТРГ, що, очевидно, пов'язано з проявом релаксаційних складових міжфазних шарів ТРГ/30%SiO₂ та ПХТФЕ-SiO₂. Встановлено, що, залежно від концентрації нанонаповнювача, структура матриці і системи загалом демонструє перетворення за розміром неоднорідності. Зміна розміру неоднорідності структури системи пов'язана з переходом від неоднорідності розміру як кристалітів, ріст яких активований нанонаповнювачем за низької концентрації, через поріг перколяції, так і

неоднорідностей, пов'язаних із коагуляцією наночастинок за концентрації, що перевищує поріг перколяції. Встановлено, що у разі нанонаповнювачів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це призводить до коагуляції частинок наповнювача та рихлення матриці.

Дослідження тепло- та електрофізичних властивостей показали, що модифікація нанонаповнювача (ТРГ/30%SiO₂) сприяє збільшенню міжмолекулярної взаємодії в системі наповнювач-матриця, а модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність щодо полімерної матриці, ніж немодифікований. Виявлено, що у композитах досліджуваних систем проявляється подвійна дія нанонаповнювача на структуру матриці, що полягає в утворенні потужної кристалічної структури у зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації матриці в периферійних зонах.

Отже запропоновані способи поліпшення тепло- та електрофізичних властивостей композитів системи ПХТФЕ-ТРГ і ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ засобами диспергування та модифікації поверхні ТРГ ультрадисперсним діелектриком SiO₂ показали себе такими, що уможливають отримання нових високотехнологічних матеріалів для приладобудування та електротехніки.

REFERENCES

1. Semko L.S., Chernysh I.G., Vovchenko L.L. Elektrofizicheskie svojstva kompozicionnyh materialov na osnove polietilena i termorasshirenogo grafitaju. *Plasticheskie massy*, 1991, **8**: 20–23.
2. Semko L.S., Chernysh I.G., Revo S.L., Dashevskij N.N. Mehanicheskie svojstva kompozicionnyh materialov na osnove polietilena i termorasshirenogo grafitu. *Mehanika kompozitnyh materialov*, 1992, **3**: 307–314.
3. Semko L.S., Chernysh I.G., Svincickij N.I. Dinamicheskie mehanicheskie svojstva kompozicionnyh materialov na osnove polietilena i termorasshirenogo grafitu. *Problemy prochnosti*, 1994, **7**: 84–91.
4. Semko L.S., Popov P.E., Kocherov V.L. Badanie wlaściwoci kompozytów z polipropylenu i grafitu termorozszerzalnego. *Polimery*, 1997, **42**, **4**: 244–250. <https://doi.org/10.14314/polimery.1997.244>.
5. Semko L.S., Kruchek Ya.I., Gorbik P.P. Suchasni pidhodi do stvorennya makrostrukturi polimernih kompozicijnih sistem. *Himichna promislovist Ukraini*, 1997, **4**: S.46–50.
6. Semko L.S., Kruchek Ya.I., Shevlyakov Yu.A., Gorbik P.P., Oranskaya E.I. Vliyanie dioksida titana na elektrosoprotivlenie i sensornye svojstva kompozicionnyh materialov i termorasshirenogo grafitu. *Neorganicheskie materialy*, 2007, **43**, **4**: 420–426. <https://doi.org/10.1134/S002016850704005X>.
7. Semko L.S., Kruchek Ya.I., Shevliakov Yu.A., Dziubenko L.S., Horbyk P.P., Chuiko O.O. Vzaimozv'язok mizh strukturoiu, elektrofizychnymy i sensornymy vlastyvostiamy kompozytsiinykh materialiv na osnovi polivinilkhlorydu ta termorozshyrenoho hrafitu. *Fizyka i khimiiia tverdoho tila*, 2005, **6**, **4**: 685–691.
8. Semko L.S., Shevliakov Yu.A., Kruchek Ya.I., Chuiko O.O., Horbyk P.P. Vplyv hazopodibnykh spoluk na elektrychni vlastyvosti vuhlets-napovnenykh polimernykh kompozytsiinykh materialiv. *Dopovidi NAN Ukrainy*, 2004, **6**: 100–106.

9. Briggs D., Seah M.P. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 1983: 533.
10. Shut N.I., Sichkar T.G., Rokickij M.A., Mahno S.N., Mazurenko R.V., Korduban A.M., Rokickaya G.V., Shut A.N. Elektrofizicheskie svojstva kompozitov sistem polihlorotriftoiretilen – dispergirovannyj i modifitsirovannyj grafit. Vesci BDPU. Seryya 3. Fizika. Matematika. Infarmatyka. Biyalogiya. Geagrafiya, 2020, **104**, **2**: 11–18.
11. Chmutin I.A., Ryvkina N.G., Soloveva A.B., Kedrina N.F. Osobennosti elektricheskikh svojstv kompozitov s shungitovym napolnitelem. Vysokomolekulyarnye soedineniya, 2004, **46**, **6**: 1061–1070.
12. Makhno S.M. Elektrofizychni vlastyvoli system polimer – ionnyi providnyk u nadvysokochastotnomu diapazoni. Himiya, fizika i tehnologiya poverhnosti, 2008, **14**: 115–121.
13. Mudrak I.M., Kotenok O.V., Rokytskyi M.O., Levandovskiy V.V., Mishchenko V.M., Makhno S.M., Horbyk P.P. Elektrofizychni vlastyvoli systemy pentaplast/iodyd sribla. Fyzyka i khimiiia tverdoho tila, 2010, **11**, **1**: 166–169.
14. Rokitsky M.A., Gorbyk P.P., Levandovsky V.V., Makhno S.M., Kondratenko O.V., Shut N.I. Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in 8 - 12 GHz frequency region. Functional Materials, 2007, **14**, **1**: 125–129.
15. Uvarov N. F. Boldyrev V.V. Razmernyye efekty v himii geterogennykh sistem. Uspеhi himii, 2001, **70**, **4**: 307–328. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n04ABEH000638>.
16. Muradyan V.E., Sokolov E.A., Babenko S.D., Moravskij A.P. Dielektricheskie svojstva kompozitov, modifitsirovannykh uglerodnyimi nanostrukturami, v mikrovolnovom diapazone. Zhurnal tehnikeskoj fiziki, 2010, **80**, **2**: 83–87.
17. Sichkar T.H., Rokytskyi M.O., Yanchevskiy L.K., Rokytska H.V., Ursul K.V., Shut M.I. Fyzyko-mekhanichni ta relaksatsiini vlastyvoli systemy PKhTFE – nanodispersnyi hrafit. Fyzyka aerodispersnykh system, 2020, **58**: 15–25. <http://dx.doi.org/10.18524/0367-1631.2020.58.206183>.
18. Sichkar T.H., Rokytskyi M.O., Yanchevskiy L.K., Rokytska H.V., Ursul K.V., Shut M.I. Teplofizychni vlastyvoli polimernykh kompozitiv na osnovi napovnenoho termorozshyrenym hrafitom polikhlortryftoretylenu. Fyzyka aerodispersnykh system, 2022, **60**: 31–39. <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2022.60.265987>.
19. Rokytskyi M.O., Shut M.I., Sichkar T.G., Rokytska H.V., Shut A.M., Ursul K.V. Heat properties of PCTFE - TEG and PHTFE - TEG/SiO₂ nanocomposites, The International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2022)”: abstracts, Lviv, 25–27 August, 2022: 211.
20. James E.M. Polymer Data Handbook. New York: Oxford University Press, 1999: 1264.
21. Panshin Yu.A., Malkevich S.G., Dunaevskaya Cz.S. Ftoroplasty. Leningrad: Khimiya, 1978: 231.
22. Sichkar T.H., Rokytskyi M.O., Yanchevskiy L.K., Rokytska H.V., Ursul K.V., Shut M.I. Vplyv modyfikatsii na fyzyko-mekhanichni ta relaksatsiini vlastyvoli systemy polimer – nanodispersnyi hrafit. Fyzyka aerodispersnykh system, 2021, **59**: 17–25. <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2021.59.227104>.

Received 17.05.2023

Taras Sichkar,

Dragomanov Ukrainian State University, 9 Pyrohova str., Kyiv, 01601, Ukraine

Maksym Rokytskyi,

Dragomanov Ukrainian State University, 9 Pyrohova str., Kyiv, 01601, Ukraine

Valery Demchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

Andrii Shut,

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremohy prosp., Kyiv, 03056, Ukraine

THERMAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF PCTFE-TEG AND PCTFE-TEG/SiO₂ NANOCOMPOSITES

Methods for dispersing of the thermally expanded graphite (TEG) in a dilute alcohol medium and for modifying the surface of a TEG with an ultradisperse dielectric - silicon dioxide (SiO₂) are proposed. The new polymer nanocomposites (PNC) obtained based on polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) with a low content of dispersed TEG and a modified filler TEG/SiO₂ are characterized by high rates of electrophysical properties. Using electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, the features of the electronic structure of the surface of composites are investigated. Using the two-contact method in the kilohertz frequency range, the features of change in the electrophysical properties of composites depending on the content of fillers and temperature have been established. Based on research and comparative analysis of thermophysical properties (specific heat capacity c_p , temperature coefficient of linear expansion α) of the systems, the influence of the structural-morphological state of the components and their concentration, the level of interfacial interaction on the physical properties of nanocomposites was investigated.

The fact of the appearance of interfacial polarization in the PCTFE-TEG/SiO₂ interfacial layers due to the appearance of the TEG/SiO₂ and PCTFE-SiO₂ interphase layers is established, which, while preserving the complex of properties inherent to the polymer materials, increases the overall electrical conductivity of the composites. It was also established that the modified nanofiller exhibits greater activity in relation to the polymer matrix than the unmodified one. It is shown that the composites exhibit a dual effect of the modified nanofiller on the matrix structure, which manifests in the formation of a powerful crystalline structure in the zones of influence of the nanofiller and amorphization of the polymer matrix in the peripheral zones. It was found that the result of amorphization of the matrix is a decrease in the area of the peaks of temperature reflexes on the temperature dependences of the specific heat capacity and an increase in the absolute value of the temperature coefficient of linear expansion with an increase in the concentration of modified TEG.

Key words: polychlorotrifluoroethylene, thermally expanded graphite, silicon dioxide, electrical conductivity, heat capacity, linear expansion.