

УДК 678.742:546.26-162

Г 741

¹ Л.С. Семко, д-р техн. наук
² Ю.О. Нікітін, канд. техн. наук**ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ КЛАСТЕРОУТВОРЕННЯ КОМПОНЕНТІВ
НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМ**¹ Інститут хімії поверхні НАН України² Інститут транспортних технологій НАУ, e-mail: nikitin@g.com.ua

Досліджено механічні та електричні властивості полімерних композиційних матеріалів системи поліетилен – терморозширений графіт при варіюванні вмісту терморозширеного графіту в композиційному матеріалі від 0 до 1 об'ємної частки. Для інтерпретації отриманих результатів використано теорію перколяції. Показано, що залежно від механізму кластероутворення компонентів та адгезійної міцності на границі розподілу фаз системи поліетилен – терморозширений графіт є один або два пороги перколяції, в області яких відбувається різка зміна механічних і електрофізичних показників композиційного матеріалу. Установлено, що збільшення міцності адгезійного зв'язку сприяє збільшенню показників міцності композиційного матеріалу. Запропоновано основні принципи формування оптимальних структур композиційних матеріалів, що забезпечують одержання композиційних матеріалів із низькими значеннями електричного опору та високими показниками міцності.

Вступ

Терморозширений графіт (ТРГ) є перспективним компонентом для створення композиційних матеріалів (КМ) із широким спектром електрофізичних, пружно-пластичних та теплофізичних властивостей [1; 2]. Композиційний матеріал та вироби на основі полімерів і ТРГ, які мають антистатичні та електропровідні властивості (електроди, резистивні елементи, нагрівачі), комплекс пружно-пластичних характеристик (прокладки, сальники, поглиначі вібрації), унікальні теплофізичні властивості (теплозахисні екрани), корозійну стійкість, використовують в електротехніці, радіотехніці, авіації, космічній техніці, хімічній промисловості [1–8].

Діапазон заданих експлуатаційних характеристик КМ та виробів на основі полімерів та ТРГ можна регулювати зміною вмісту ТРГ у широкій області його концентрацій, технологічних параметрів виготовлення КМ, керуванням процесами структуроутворення компонентів у системі полімер – ТРГ [2–10].

Однак питання формування раціональної структури електропровідного наповнювача в сполученні з оптимальними механічними характеристиками таких КМ у системах полімер – наповнювач на сьогодні недостатньо вивчені. Практично немає наукових досліджень із вивчення ролі адгезії при формуванні показників електричних та механічних властивостей КМ у перколяційних системах.

Для регулювання структурою та властивостями КМ у широкому інтервалі концентрацій

компонентів доцільно використовувати розроблену нами концепцію, основними положеннями якої є кластерний підхід та використання явищ перколяції при формуванні полімерних композиційних систем (ПКС), принципи подібності і самоподібності кластерів, уявлення про утворення структур фракталів компонентів ПКС [9; 10].

Мета роботи

Дослідження впливу процесів кластероутворення компонентів та адгезії на границі розподілу фаз поліетилен (ПЕ) – ТРГ на фізико-механічні й електричні властивості КМ модельних систем ПЕ – ТРГ. У наслідок порівняльного дослідження фізико-механічних та електричних властивостей КМ у модельних системах ПЕ – ТРГ, що відрізняються між собою структурою кластерів компонентів, процесами перколяції та адгезії на границі розподілу фаз, одержано нові результати:

– формування раціональних структур електропровідного компонента (ТРГ) у системі ПЕ – ТРГ;

– визначення впливу адгезії на границі розподілу фаз ПЕ – ТРГ на значення питомого об'ємного електричного опору $\rho_{\text{кв}}$ та показники механічних властивостей зразків КМ у широкій області концентрацій компонентів у системі ПЕ – ТРГ.

Матеріали

Об'єктами дослідження були обрані зразки КМ трьох варіантів модельних систем ПЕ – ТРГ (1М–3М), процеси кластероутворення та перко-

ляції, в який варіювали через різні технологічні режими одержання КМ. Вміст ТРГ у КМ змінювали від 0 до 1 об'ємної частки θ .

Зразки КМ одержували з ПЕ високого тиску (температура плавлення 103°C , щільність $916,4 \text{ кг/м}^3$, границя текучості $8,73 \text{ МПа}$, відносне подовження при розриві $\epsilon_p = 525\%$) та ТРГ марки ГАКВ-2 (максимальна насипна щільність 12 кг/м^3 , середній розмір частинок $0,5 - 3,5 \text{ мм}$, питома поверхня $45-50 \text{ м}^2/\text{г}$).

Композиційні матеріали типу 1М одержували змішуванням ТРГ із розплавом ПЕ з наступним гарячим пресуванням за технологією, описаною в праці [4].

Композиційні матеріали модельної системи 2М виготовляли шляхом змішування порошків ПЕ (розмір часток $0,01-0,2 \text{ мм}$) та ТРГ із наступним пресуванням за тих самих умов, що для КМ модельної системи 1М. Композиційні матеріали модельної системи 3М одержували змішуванням порошків ПЕ та ТРГ, а пресування проводили без підігріву (при 20°C) та тиску 150 МПа .

Зразки готували у вигляді платівок товщиною $1,5 \text{ мм}$. Виходячи з умов одержання зразків, можна було припустити, що максимальну адгезію на границі розподілу фаз ПЕ – ТРГ будуть мати зразки модельної системи 1М, які виготовлені змішуванням компонентів у розплаві, а найменшу адгезію – зразки модельної системи 3М, які отримані холодним пресуванням суміші порошків ПЕ та ТРГ.

Методика

Механічні випробування КМ проводили на розривній машині "ІНСТРОН" при одновісному розтязі зі швидкістю $0,08 \text{ мм/хв}$. Розрахункова довжина зразків становила $(50 \pm 1) \text{ мм}$. Механічні властивості КМ оцінювали за методикою, описаною в праці [7], за такими показниками:

- межею текучості σ_c ;
- межею міцності при розтязі σ_p ;
- відносним подовженням при розриві ϵ_p ;
- модулем пружності E .

При цьому були прийняті такі позначення:

- механічні показники ПЕ $\sigma_{т1}$, $\sigma_{р1}$, $\epsilon_{р1}$, E_1 ;
- показники зразків спресованого ТРГ $\sigma_{р2}$, $\epsilon_{р2}$, E_2 ;
- показники зразків КМ $\sigma_{ткм}$, $\sigma_{ркм}$, $\epsilon_{ркм}$, $E_{км}$;
- відповідні відносні характеристики $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{р1}$;

$\epsilon_{р км}/\sigma_{р2}$; $E_{км}/E_1$, $E_{км}/E_2$.

Питомий електричний опір зразків КМ $\rho_{км}$ визначали в подовжньому і поперечному напрямку зразка, як описано в працях [5; 6]. Структуру КМ досліджували за допомогою оптичної мікроскопії (при збільшенні в $36-120$ разів) і електронного мікроскопа (при збільшенні в $600-8000$ разів).

Результати

На рис. 1–4 показано експериментальні дані, 3, 6 і розрахункові 1, 4, 5 дані залежностей механічних показників та $\lg \rho_{км}$ від вмісту ТРГ (об'ємної частки θ) для трьох модельних композиційних систем на основі ПЕ та ТРГ

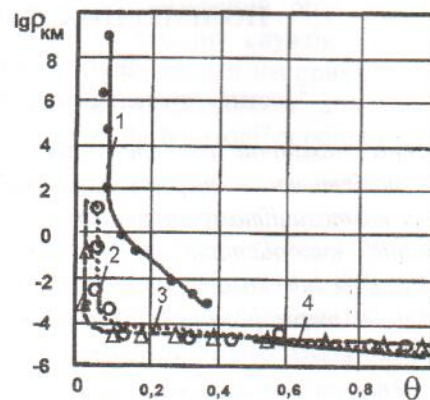


Рис.1. Залежність $\lg \rho_{км}$ від об'ємної частки ТРГ θ для подовжнього напрямку зразків КМ для модельних систем: 1–1М; 2–2М; 3–3М

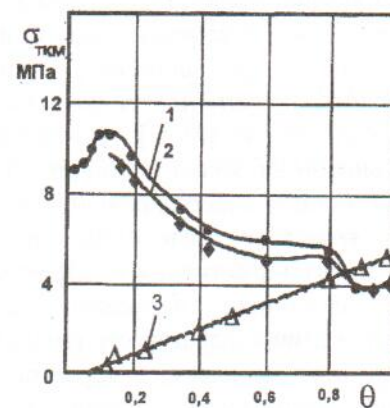


Рис.2. Залежність границі текучості $\sigma_{ткм}$ від об'ємної частки θ ТРГ зразків КМ для модельних систем: 1–1М; 2–2М; 3–3М

Закономірності зміни електрофізичних властивостей КМ у модельній системі ПЕ – ТРГ (1М) у широкому інтервалі концентрацій компонентів розглянуто нами раніше [4; 5; 7]. Однак залишалася нез'ясованим роль адгезії на границі розподілу фаз ПЕ – ТРГ у цій системі. У зв'язку з цим було досліджено КМ модельної системи 1М.

Як видно з рис. 1 (експериментальні значення \bullet), два стрибки значень $\rho_{км}$ зразків КМ свідчать про те, що модельна система 1М має два пороги перколяції: θ_c і θ'_c . Вони розділяють усю концентраційну область (від 0 до 1 об'ємної частки) на три інтервали, процеси кластероутворення в якій істотно відрізняються.

Різке зниження $\rho_{км}$ в області $\theta_c = 0,075$ пов'язано з утворенням неперервного нескінченного кластера (ННК) ТРГ, що проходить через весь зразок.

Невеликий стрибок значень $\rho_{км}$ зразків КМ при $\theta_c = \theta'_c = 0,41$ пов'язаний зі зникненням ННК ПЕ. При цьому в області $0 < \theta < \theta_c$ існують тільки ННК ПЕ та ізольовані кластери ТРГ, в області $0 < \theta < \theta_c$ – ННК ПЕ та ТРГ одночасно, в області $\theta_c < \theta < 1$ – ННК ТРГ та ізольовані кластери ПЕ.

Процеси кластероутворення компонентів у системі 1М істотно впливають на формування механічних показників КМ. Так, перколяційний ефект утворення ННК ТРГ супроводжується стрибкоподібним збільшенням значень $\sigma_{ткм}$, $\sigma_{ркм}$, $E_{км}$ і значним зниженням $\epsilon_{ркм}$ (рис. 2-4).

Формування механічних показників в області $\theta_c < \theta < 1$ відбувається під впливом двох факторів:

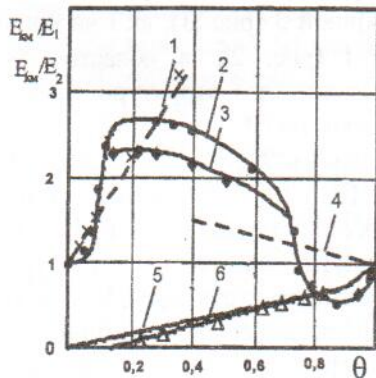


Рис.3. Залежність значень $E_{км}/E_1$ і $E_{км}/E_2$ від об'ємної частки θ зразків КМ:

1 – для ідеальної адгезії між компонентами; 2 – для модельної системи 1М; 3 – для модельної системи 2М; 4 – для слабкої адгезії між компонентами для модельної системи 2М; 5 – $E_{км}/E_2$ для повної відсутності адгезії для модельної системи 2М; 6 – $E_{км}/E_2$ для модельної системи 3М

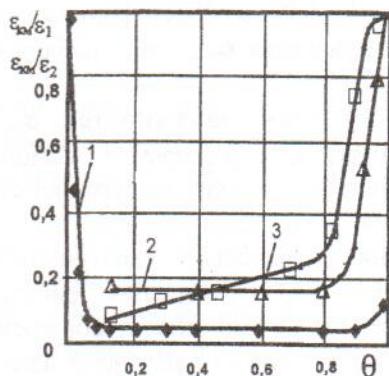


Рис.4. Залежність $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{p1}$ та $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{p2}$ від об'ємної частки θ ТРГ зразків КМ:

1 – експериментальні значення $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{p1}$ для модельної системи 1М; 2 – $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{p2}$ для 2М; 3 – $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{p1}$ для модельної системи 3М

зміцнення, пов'язаного з утворенням розвинутої структури ТРГ, та зниження $\sigma_{ткм}$, $\sigma_{ркм}$, $E_{км}$ обумовленого дефектами структури, утворенням конгломератів із ТРГ [7].

Перший фактор (підсилення) є переважним в області $\theta_c < \theta < \theta_c$.

Другий фактор є домінуючим для показників $\sigma_{ткм}$ і $\sigma_{ркм}$ в області $\theta > \theta_3$, для $E_{км}$ – в області $\theta_c < \theta < 1$, коли ННК із частинок ТРГ уже сформований та ймовірність утворення дефектних конгломератів і перенапруг збільшується.

Однак для реалізації перколяційного ефекту посилення при формуванні механічних показників КМ істотним, на наш погляд, є наявність достатньої високої адгезії на границі розподілу фз полімер – наповнювач. Для орієнтованої оцінки адгезійної міцності на границі розподілу фз полімер – ТРГ у КМ модельних систем 1М-3М нами були використані залежності, що враховують міцність цього зв'язку [11; 12].

У випадку ідеальної адгезії між компонентами можна скористатися виразом Кернера, який у роботі [11] перетворено в такий вигляд:

$$E_{км}/E_1 = 1 + 11,6\theta - 44,4\theta^2 + 96,3\theta^3 \quad (1)$$

Як видно з рис. 3, відносні характеристики модельної системи 1М (крива 2 побудована за експериментальними даними) в області $0 < \theta < \theta_3$ наближаються до значень, розрахованих по рівнянню (1) для ідеальної адгезії між компонентами (крива 1).

В області $\theta > \theta_3$ відхилення експериментальних даних від розрахункових дуже значні.

В області $\theta_3 \approx 0,15-0,2$ експериментальні значення дещо вище, ніж розраховані за рівнянню (1). Це свідчить про відмінну (ідеальну) адгезію між компонентами в модельній системі 1М.

Значне збільшення $E_{км}$ у порівнянні з розрахунковими пов'язане з перколяційним ефектом утворення ННК із ТРГ.

Зменшення адгезії на границі ПЕ – ТРГ для модельної системи 1М спостерігається в області $\theta > 0,2$, коли ймовірність утворення неміцних агломератів із ТРГ та дефектів зростає.

Пружність E_2 не є істинним модулем пружності суцільного графіту, а характеризує пружність графітового матеріалу, виготовленого з частинок ТРГ [7; 8].

Наші розрахунки показали, що модуль пружності не менш ніж у 10 разів перевищує модуль пружності ПЕ E_1 і спресованого матеріалу із ТРГ E_2 [8].

Саме завдяки значній відмінності механічних характеристик ПЕ та кристалічних фрагментів ТРГ, а також наявності ідеальної адгезії між цими

компонентами на границі розподілу фаз стає можливим прояв перколяційного ефекту зміцнення в області $0 < \theta < 0,8$ об'ємної частки ТРГ у модельній системі 1М.

Високу адгезію на границі розподілу фаз ПЕ-ТРГ можна пояснити особливостями структури частинок ТРГ. Для них характерна значна пористість та стільникова структура поверхні. У пори, розлами, стільники на поверхні частинок ТРГ затікає розплав полімеру в процесі формування КМ, що забезпечує сильну адгезійну взаємодію між фрагментами структури ТРГ та ПЕ через механічне зчеплення і заклинювання.

Розглянемо особливості формування кластерів компонентів КМ у модельних системах 2М, 3М з одним порогом перколяції. Для цього проаналізуємо дані концентраційних залежностей $\rho_{\text{км}}(\theta)$. Для подовжнього напрямку зразків КМ модельних систем 2М (рис.1, крива 2) та 3М (крива 3).

Як видно з рис. 1, в області критичних концентрацій ($\theta_3 = 0,05$ для модельної системи 2М та $\theta_3 = 0,02$ для модельної системи 3М) при підході до порога перколяції ліворуч спостерігається різке зменшення значень $\rho_{\text{км}}$, пов'язане з перколяційним ефектом формування у відповідних системах нескінченного ННК ТРГ.

В області $\theta_c < \theta < 1$ значення $\rho_{\text{км}}$ обох систем мало змінюються. Ці дані і результати дослідження зразків КМ із використанням оптичної та електронної мікроскопії свідчать про те, що ННК із частинок ТРГ утворює безупинну структуру (типу матричної), а кластери ПЕ є включенням.

При порівнянні значень $\rho_{\text{км}}$ зразків КМ модельних систем 2М, 3М встановлено, що при однаковій концентрації ТРГ ці значення менші для модельної системи 3М, де адгезія, за нашим припущенням, близька до 0.

Але для інтерпретації даних фізико-механічних випробувань КМ була потрібна оцінка адгезії на границі розподілу фаз ПЕ – ТРГ для модельних систем 2М, 3М.

Для КМ, що мають слабку адгезію між компонентами, у праці [12] наведено рівняння залежності відносного модуля пружності від наповнювача.

Правдивість цього перевірена на концентраційних залежностях багатьох КМ. Припускаючи, що E_2 – модуль пружності матриці ТРГ, перетворимо рівняння, запропоноване в праці [12], у такий вигляд:

$$E_{\text{км}}/E_2 = 1 + \theta_1, \quad (2)$$

де θ_1 – вміст ПЕ ($\theta_1 = 1 - \theta$).

У випадку повної відсутності взаємодії між компонентами сумішей $E_{\text{км}}$ практично повністю залежить від площі поперечного перерізу матриці [12].

Отже, якщо ТРГ вважати матрицею, а ПЕ – включенням ($\theta_1 = 1 - \theta$) тоді функцію $E_{\text{км}}/E_2 = f(\theta_1)$ можна записати в такому вигляді:

$$E_{\text{км}}/E_2 = 1 - \theta_1^{3/2}. \quad (3)$$

Порівняємо залежності $E_{\text{км}}/E_2 = f(\theta_1)$ для модельної системи 2М, побудовані за експериментальними точками (рис. 3, крива 3) та залежність для слабкої адгезії між компонентами (рис. 3, пряма 5), побудовану за розрахунковими даними відповідно до виразу (2).

Як видно з рис. 3, крива 3 при $\theta < 0,8$ лежить вище, ніж пряма 6.

Отримані дані свідчать про досить добру адгезію між компонентами.

Мінімум на кривій 3 (рис. 3), як і на кривій 2 залежності $\sigma_{\text{ткм}}(\theta)$ (рис. 2), в області $0,8 < \theta < 1$ пов'язаний із дефектністю структури графітової матриці через включення ПЕ.

Збільшення значень $E_{\text{км}}$ і $E_{\text{км}}/E_2$ у разі підвищення вмісту ПЕ в КМ можна пояснити збільшенням когезійної міцності КМ завдяки утворенню розвинутих кластерних структур ПЕ, зменшенням дефектності структури КМ у зв'язку з заповненням пор та дефектів у матриці з ТРГ розплавів полімеру, а також підвищенням адгезійної міцності на границі розподілу фаз. Ці явища сприяють також збільшенню $\sigma_{\text{ткм}}$ і $\sigma_{\text{ркм}}$ при підвищенні концентрації ПЕ в дослідженій області $0,15 < \theta < 0,84$.

Для системи 3М ТРГ із включеннями ПЕ при адгезійній міцності, близької до 0 на границі розподілу фаз при збільшенні вмісту ПЕ, $\sigma_{\text{ткм}}$ знижується (рис. 2, крива 3).

При $\theta = 0,03 - 0,05$ (в області формування БК із частинок ПЕ) значення $\sigma_{\text{ткм}}$ і $\sigma_{\text{ркм}}$ наближаються до нуля.

При цьому криві залежностей $\sigma_{\text{ткм}}(\theta)$ і $\sigma_{\text{ркм}}(\theta)$ близькі за характером і аналогічними кривими зразків КМ, в яких відсутня адгезія між компонентами [11].

Порівняння значень експериментальної залежності $E_{\text{км}}/E_2 = f(\theta_1)$ модельної системи 3М (рис. 3, крива 6) із даними теоретичної залежності, розрахованими для повної відсутності адгезії між компонентами (рис. 3, крива 5), свідчить, що ці криві мають близькі значення.

Однак значення $E_{\text{км}}/E_2$, отримані експериментально, дещо менші, ніж значення, розраховані відповідно до виразу (3).

Крім того, розрахункові значення $E_{км}/E_2 \rightarrow 0$, коли $\theta \rightarrow 0$, у той час, як експериментальні значення $E_{км}/E_2 \rightarrow 0$ поблизу порога перколяції θ_3 , що відповідає утворенню ННК із частинок ПЕ.

Для модельних систем 2М і 3М (рис. 4, криві 2,3) при збільшенні вмісту ПЕ в області $0,8 < \theta < 1$ значення $\epsilon_{ркм}$ та $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{р2}$ спочатку різко зменшуються, а потім зменшення стає більш плавним. Різке зменшення $\epsilon_{ркм}$ та $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{р2}$, можливо, пов'язане з дефектністю структури графітової матриці і значними механічними перенапружками.

У випадку відсутності адгезії між компонентами (модульна система 3М) значення $\epsilon_{ркм}$ та $\epsilon_{ркм}/\epsilon_{р2}$ наближаються до 0 поблизу порога перколяції ($\theta_3 \approx 0,03$ об'ємної частинки ТРГ). При цьому в зв'язку з відсутністю адгезії на границі розподілу фаз еластичні частинки ПЕ в графітовій матриці модельної системи 3М при певному зусиллі, що прикладені до зразка, не піддаються деформації, тобто поведуться як тверді частинки чи дірки (дефекти).

На сьогодні в літературі є значна кількість емпіричних формул і теоретичних моделей для математичного опису залежностей показників механічних та електрофізичних властивостей КМ від вмісту наповнювача [7; 8; 10-17]. Однак для стрибкоподібної зміни електрофізичних і механічних показників КМ від концентрації компонентів (у системах типу ізолятор – провідник, м'який – твердий матеріал, властивості компонентів яких значно відрізняються) найбільш прийнятне використання моделей та виразів теорії перколяції [9; 10; 13-17].

Аналіз характеру залежностей $\rho_{км}(\theta)$ зразків КМ модельних систем 1М-3М з позиції теорії перколяції [12-17] показав, що в області $\theta_3 < \theta < 1$ правильні вирази вигляду:

$$\rho_{км}(\theta) \sim \rho_2 (\theta - \theta_c)^{-t}, \quad (4)$$

де θ – довільно обрана концентрація; ρ_2 – питомий об'ємний електричний опір електропровідного компонента (ТРГ); θ_c – критична концентрація, при якій виникає електропровідність у зразку КМ.

Для модельної системи 1М із двома порогоми перколяції $\theta_3 = 0,075$, $\theta'_3 = 0,41$. При цьому залежність експериментальних значень $\rho_{км}$ від концентрації ТРГ добре описується виразом (4) із критичним індексом електропровідності

$$t = t_1 = 4,2 \pm 0,1$$

в області $\theta_c < \theta < \theta'_c$ (рис. 1, крива 1) та

$$t = 1,7 \pm 0,1$$

в області $\theta'_c < \theta < 1$ (рис.1, крива 1) [4].

Відхилення експериментальних даних від розрахункових не перевищує 7%. Значення отриманих

критичних індексів t не залежить від температури випробування (в області досліджуваних температур $-180 \dots +80$ °C).

Для модельних систем 2М, 3М у діапазоні $\theta_c < \theta < 1$ також правильний вираз (4) при значеннях $\theta_c = 0,05$, $\theta'_c = 0,02$, $t = 1,7 \pm 0,1$ відповідно (рис. 1, крива 2, 3). З отриманих даних видно, що порогові перколяції θ_{ci} збільшуються при підвищенні адгезійної міцності на границі розподілу фаз полімер – ТРГ.

Критичні індекси t для модельної системи 1М в області $\theta'_c < \theta < 1$ і для модельних систем 2М та 3М в області $\theta_c < \theta < 1$ мають однакові значення і не залежать від адгезійної міцності на границі розподілу фаз. Причому значення t відповідає рівню критичного індексу електропровідності для тривимірних систем, відомого в теорії перколяції [13-15]:

$$t = 1,7 \pm 0,2.$$

У працях [3; 5] показано, що підвищення показника ступеня t у порівнянні з критичним індексом електропровідності ($t = 1,7 \pm 0,2$) в області $\theta_c < \theta < \theta'_c$ характерно для систем із двома порогоми перколяції і пов'язано зі значним внеском контактних опорів між частинками ТРГ у загальне значення електричного опору зразка КМ.

Для модельної системи 1М для опису концентраційних залежностей

$$\sigma_{ткм}(\theta), \sigma_{ркм}(\theta); \epsilon_{ркм}(\theta); E_{км}(\theta)$$

в області $0 < \theta < \theta_{ci}$ правильні вирази степеневого типу (4) [7-10]:

$$E_{км} \sim E_1 (\theta_c - \theta)^{-\beta}, \quad (5)$$

де β – критичний індекс.

Для прогнозування значень модуля пружності $E_{км}$ від концентрації в області вмісту ТРГ $\theta < \theta_c$ наближений вираз (5) було перетворено нами в рівняння:

$$E_{км} = E_1^\alpha (\theta_c - \theta)^{-\beta}, \quad (6)$$

де E_1 – модуль пружності полімеру; $\alpha = 0,94$ (тобто наближається до 1 і характеризує можливі структурні зміни в матриці полімеру під впливом наповнювача); $\beta = 0,35 \pm 0,01$ – критичний індекс теорії перколяції та теорії фазових переходів.

Аналогічні вирази для концентраційних залежностей $\sigma_{ткм}(\theta)$, $\epsilon_{ркм}(\theta)$, динамічного модуля зрушення $G_{км}(\theta)$ наведено в працях [7; 8; 10].

Апробація цих виразів та рівняння (6) стосовно міцності та деформаційних характеристик модельних систем 1М, 2М, 3М показує, що їх використання можливе тільки для модельної системи 1М в області $0 < \theta < \theta_{ci}$ за умови відмінної (ідеальної) адгезії на границі розподілу фаз полімер – ТРГ.

Крім того, значення показників властивостей вихідних компонентів повинні значно відрізнятися.

Проте, з огляду на перколяційні процеси в системі, можна передбачити значення порогів перколяції, від яких значною мірою залежать зміни механічних показників КМ.

Наприклад, для модельної системи 3М поблизу порога перколяції значення $\sigma_{ткм}$, $\sigma_{ркм}$, $\epsilon_{ркм}$, $E_{км}$ наближаються до нуля.

Аналіз

Кластерний підхід та керування процесами перколяції дуже важливі при формуванні оптимальної структури та властивостей КМ у широкому концентраційному інтервалі компонентів.

При порівнянні механічних та електричних показників модельних систем 1М – 3М можна зробити висновок, що найменше значення $\rho_{км}$ при тому самому вмісті ТРГ мають КМ модельної системи 3М, де адгезія між компонентами близька до нуля і роль контактного електричного опору мінімальна.

При цьому збільшенні адгезії призводить до збільшення $\sigma_{ткм}$, $E_{км}$ і $\rho_{км}$ зразків КМ.

Проте найбільші значення $\sigma_{ткм}$, $\sigma_{ркм}$ і $E_{км}$ мають КМ модельної системи 1М, які отримані змішуванням компонентів у розплаві ПЕ і де виявляються найбільш сприятливі умови для формування міжфазної взаємодії полімер – графіт та найменш сприятливі для утворення безпосередніх контактів між частинками ТРГ.

В області $0,075 < \theta < 0,2$ КМ модельної системи 1М є електропровідними та мають найбільшу міцність при розтязі.

До недоліків модельних систем 2М та 3М слід віднести недостатню стійкість до згинаючого навантаження і зламу.

Однак гнучкість досліджених систем значною мірою можна підвищити через введення каучуку до складу композиції.

У тому випадку, коли необхідно отримати електричні властивості з високими механічними показниками, доцільно використовувати КМ модельної системи 1М із вмістом ТРГ у межах $0,1 < \theta < 0,41$.

У цій області концентрацій структура КМ являє собою дві взаємопроникнені сітки з НК ПЕ та ТРГ.

Завдяки такій структурі та відмінній (ідеальній) адгезії на границі розподілу фаз забезпечується висока міцність.

Крім того, наявність у КМ електропровідного кластера з частинок ТРГ зумовлює електропровідність КМ.

Висновки

1. Одержані КМ в модельних системах ПЕ–ТРГ відрізняються між собою структурою кластерів компонентів, процесами перколяції та адгезією на границі розподілу фаз ПЕ і ТРГ.

2. Показники фізико-механічних і електричних властивостей зразків КМ залежать від будови кластерів компонентів та адгезії на границі розподілу фаз.

3. Для прогнозування значень електричного опору $\rho_{км}$ фізико-механічних величин $E_{км}$, $\sigma_{ткм}$, $\sigma_{р}$, $\epsilon_{ркм}$, $G_{км}$ від вмісту ТРГ для КМ на основі ПЕ і ТРГ запропоновано вирази, типові для теорії перколяції.

4. Регулюючи вміст ТРГ у КМ у широких межах, процеси кластероутворення та перколяції, а також міцність адгезійного зв'язку, можна керувати фізико-механічними та електро-фізичними властивостями КМ у полімерних системах.

Список літератури

1. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. – К.: Наук. думка. – 1990. – 200 с.
2. Семко Л.С. Одержання та застосування композиційних матеріалів на основі полімерів та терморозширеного графіту // Хімічна промисловість України. – №4. – С. 50–55.
3. Semko L.S., Popov R.E., Kocherov V.L. Badanie wlasciwosci kompozytow z polipropylenu i grafitu termoroszerzaleneho. Cz.1. Wplyw procesu tworzenia klasterow skladnikow na wlasciwosci elektryczne kompozytow // Polimery. – 1997. – Т. 42, № 4. – С. 244–250.
4. Семко Л.С., Алексеев А.Н., Черныш И.Г., Попов Р.Е. Диэлектрические свойства ГЗНД, наполненного терморасширенным графитом // Пластические массы. – 1990. – №2. – С. 59–63.
5. Семко Л.С., Черныш И.Г., Вовченко Л.Л., Мацуї Л.Ю. Электрофизические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // Пластические массы. – 1991. – №3. – С. 20–23.
6. Семко Л.С., Черныш И.Г., Попов Р.С., Гриценко В.Ф. Вплив деяких характеристик терморозширеного графіту на електричні властивості композиційних матеріалів на його основі // Хімічна промисловість України. – 1995. – №2. – С. 5–10.
7. Семко Л.С., Черныш И.Г., Рево С.Л., Дашевский Н.Н. Механические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // Механика композитных материалов. – 1992. – №3. – С. 307–314.

8. Семко Л.С., Черныш И.Г., Свинцицкий Н.И. Динамические механические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // Проблемы прочности. – 1994. – №7. – С. 84–91.
9. Семко Л.С. Сучасні підходи до створення макроструктури полімерних композиційних систем // Хімічна промисловість України. – 1997. – № 4. – С. 46–50.
10. Семко Л.С., Чупо А.А. Концепция формирования структуры и свойств полимерных композиционных материалов // Book of abstracts of International conference: Functionalized materials: Synthesis, properties and application. – Kyiv, Ukraine, 24–29 Sept. 2002. – Kyiv, Ukraine, Ed. V. Zaitsev. – P. 56–58.
11. Ошмян В.Г. Закономерности хрупкого разрушения дисперсно-наполненных композитов в различных условиях адгезионной связанности // Механика композитных материалов. – 1992. – №1. – С. 34–42.
12. Тугов И.И., Шаулов А.Ю. Модуль упругости дисперсно-наполненных композитов // Высокомолекулярные соединения: Краткие сообщ. – 1990. – Т. 32, №7. – С. 527–529.
13. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. – М.: Наука. – 1982. – 176 с.
14. Quivy A., Deltour R., Jansen A.G.M., Wyder P. Transport phenomena in polymer – graphite composite materials // Physical Rev. B. – 1989. – Vol. 39, №2. – P. 1026–1030.
15. Колоскова Н.Н., Бойцова К.А. Электропроводность бинарных композиционных материалов с сильно неоднородными свойствами компонентов // Физика твердого тела. – 1979. – Т.21, №8. – С. 2314–2317.
16. Bergam D. J. Elastic moduli near percolation: Universal ratio and critical exponent // Physical Rev. B. – 1985. – Vol.31. – P.1696–1698.
17. Упругие характеристики случайно-неоднородных композиционных материалов / М.И. Гай, Э.С. Зеленский, Л.И. Маневич и др. // Механика композитных материалов. – 1987. – №2. – С. 243–249.

Стаття надійшла до редакції 11.04.03.

Л.С. Семко, Ю.А. Никитин

Влияние процессов кластерообразования компонентов на физико-механические и электрические свойства полимерных композиционных систем

Исследованы механические и электрические свойства полимерных композиционных материалов системы полиэтилен – терморасширенный графит при варьировании содержания терморасширенного графита в композиционном материале от 0 до 1 объемной доли. Для интерпретации полученных результатов использована теория перколяции. Показано, что в зависимости от механизмов кластерообразования компонентов и адгезионной прочности на границе раздела фаз системы полиэтилен – терморасширенный графит имеются один или два порога перколяции в области которых происходит резкое изменение механических и электрофизических показателей композиционного материала. Установлено, что увеличение прочности адгезионной связи способствует увеличению показателей прочности композиционного материала. Предложены основные принципы формирования оптимальных структур композиционных материалов, которые обеспечивают получение композиционных материалов с низкими значениями электрического сопротивления и высокими показателями прочности.

L.S. Semko, Yu.A. Nicitin

Effect of processes of cluster formation of components on mechanical and electrical properties of polymeric composite systems

A study was made of the purposeful regulation of mechanical and electro-physical properties of composites systems: polyethylene - exfoliated graphite. The contents of the composite materials changed from 0 up to 1 of the exfoliated graphite part. The results obtained were interpreted within the scope of the percolation theory. It has been established that, depending on the percolation process characteristic of the given polyethylene and exfoliated graphite cluster structure, the polymer-graphite system can have one or two critical concentration of the percolation threshold, where a sharp change in the mechanical and electro-physical properties takes place. The reinforcement effect for a specimen of the composite material has been shown to depend on exfoliated graphite content, the structure of its clusters and adhesion strength between components. The results obtained basic principles of the optimal structure formation of composite materials were suggested to ensure low values electro-physical properties and high strength characteristics.