

Влияние структуры и морфологических особенностей нанокремнистого компонента на электрофизические свойства фторопластовых композиционных материалов

Т. Г. Авраменко^а, Г. А. Максимова^б, Е. А. Иваненко^а,
В. В. Михайлов^с, И. П. Шевченко^а, С. Л. Рево^а

^аКиевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, Украина, e-mail: revo@univ.kiev.ua

^бИнститут проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина,

^сИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

Рассмотрены особенности укладки и контактирования частиц термически расширенного графита (ТРГ) разной дисперсности при его сжатии и проанализировано влияние морфологии углеродного наполнителя на электрофизические свойства наноконпозиционных материалов (НКМ) с фторопластом. С помощью четырех-, трех- и двухэлектродных схем измерений изучены электросопротивление и диэлектрическая проницаемость НКМ. Экспериментально установлено, что при увеличении среднего размера поперечного сечения частиц ТРГ от 40 до 500 мкм порог перколяции, определенный по концентрационным зависимостям электросопротивления, смещается в область меньших концентраций наполнителя с 12,5 до 5,2 об.%. По этим данным были найдены критические индексы t для наноконпозиций и установлены закономерности образования электропроводящего кластера в полимерной матрице. Также показано, что уменьшение дисперсности углеродного компонента в НКМ влияет на процессы поляризации его частиц и приводит к увеличению его диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: термически расширенный графит, фторопласт, наноконпозиционный материал, удельное электросопротивление, диэлектрическая проницаемость.

УДК 539.21;537.312.7

ВВЕДЕНИЕ

Создание наполненных углеродом полимерных композиционных материалов (ПКМ) дает возможность расширить сферу применения полимеров за счет формирования заданных характеристик, в частности их электропроводности. Первые из созданных электропроводящих ПКМ были наполнены сажей, природным графитом или техническим углеродом и использовались для изготовления резисторов [1]. В настоящее время для получения ПКМ с особыми электрофизическими свойствами используют целую гамму углеродных наполнителей, в том числе наноразмерных, а области их применения постоянно расширяются [2]. Низкий удельный вес, высокая коррозионная стойкость таких материалов дают им преимущества по сравнению с композициями, содержащими металлические наполнители. При этом форма, размеры частиц углеродного компонента, особенности его распределения в полимерной матрице существенно влияют на электропроводность материала. Так, экспериментальные значения порога перколяции ПКМ (критической концентрации электропроводящего наполнителя (C_0), выше которой возникает электрическая проводимость материала), наполненных углеродными нанотрубками, может

колебаться в широких пределах от долей процента до нескольких процентов [3]. Это обусловлено различным соотношением длины и диаметра нанотрубок, их распределением в матрице и особенностями контактирования.

Сейчас много научных исследований сосредоточено на создании ряда углеродных нанонаполнителей с доступной ценой, именуемых в литературе как «graphite nanoplatelets» (графитовые наночешуйки) [4, 5]. Одним из перспективных представителей этого ряда является термически расширенный графит (ТРГ). В отличие от природного графита, который имеет типичную столбчатую структуру гексагональных плоскостей, где отдельные графеновые слои объединены в 3D кристалл, некоторые фрагменты частиц ТРГ разделены воздушными прослойками. Благодаря структурным особенностям частицы обладают пластичностью, поэтому исходный ТРГ легко прессуется и имеет достаточно высокую анизотропию электропроводности, которая может достигать 365 единиц [6].

Несмотря на множество работ, посвященных исследованию физических свойств ПКМ с графитовыми чешуйками, подробного описания влияния морфологии частиц измельченного ТРГ на особенности их контактирования и укладки в

матрице практически нет. В частности, не встречается информация о влиянии дисперсности ТРГ на порог перколяции и диэлектрическую проницаемость композиционного материала на основе фторопласта. Поэтому цель нашей работы – установить закономерности изменения электрофизических характеристик наноконпозиционного материала (НКМ) фторопласт 3 марки В (ФП) (матрица) – ТРГ (наполнитель) при изменении морфологии и дисперсности частиц наполнителя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изготовления образцов ПКМ использовали порошки ФП и диспергированного ТРГ. При расчетах принимали плотность ФП – 2,23 г/см³, плотность графита – 2 г/см³. Удельная поверхность исходного ТРГ составляет ~ 50 м²/г [7]. Диспергированный ТРГ получали путем его механического измельчения и последующего сепарирования на фракции (40–260 мкм). После тщательного перемешивания заданных пропорций порошков ФП и ТРГ смеси спекали в цилиндрической пресс-форме при температуре (488 ± 5) К и давлении ~ 40 МПа. Структуру поверхности образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборах GSM – 840 и JEOL JSM-6490 при увеличении × 50, × 100, × 500, в отдельных случаях – × 1000 и × 3000. Измерение электросопротивления порошков ТРГ проводили в специальной ячейке двухэлектродным методом, а образцов ПКМ – с помощью стандартной четырехэлектродной схемы. Диэлектрическую проницаемость измеряли согласно ГОСТу 22372-77 на микрометрической ячейке, используя трехэлектродную схему измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

До измельчения исходные частицы ТРГ имеют свойственную им червеобразную форму (рис. 1а). Ранее проведенные экспериментальные исследования [7] показали, что вермикулярные частицы ТРГ представляют собой слоистый пакет графитовых пластин, толщина которых изменяется от единицы до сотен нанометров, при этом расстояние между ними варьируется в пределах от 10 нм до 10 мкм.

После диспергирования морфология частиц ТРГ меняется. В результате механического измельчения разрушается каркас червячков ТРГ, происходит фрагментация частиц на чешуйки. При этом частицы большего размера (260 мкм) представляют собой их отдельные элементы или же бесформенные пластинки с рваными краями, в то время как частицы большей дисперсности (~ 40 мкм) похожи на микродиски, форма которых стремится к равноосной (рис. 1б,в).

В работе [8] показано, что с уменьшением поперечного сечения дисперсных частиц (s) < 10 мкм плотность их упаковки и насыпной вес (D) увеличиваются. Это связано с изменением морфологии частиц и с образованием из них агрегатов. В случае исходного ТРГ с s > 260 мкм наблюдали обратный эффект. Здесь отдельные частицы уже можно рассматривать как агломераты графитовых наночешуек. При свободной насыпке исходный порошок ТРГ занимает значительный объем. Его насыпной вес составляет 0,015 г/см³. С уменьшением среднего размера частиц насыпной вес увеличивается (рис. 2). Так, для частиц ТРГ с s = 40 мкм он уже составляет D = 0,19 г/см³, что связано с изменением морфологии его частиц и уменьшением пористости.

Важной характеристикой порошка, которая определяется формой его частиц, гранулометрическим составом и распределением в объеме ячейки, является коэффициент заполнения, или packing factor (F) [9]. Packing factor (коэффициент заполнения) определяет предел наполнения системы. Для монодисперсных сферических частиц при их статистически равномерном распределении F = 0,64 [9]. Если форма частиц отличается от сферической или же формируется структура из частиц наполнителя с их распределением, отличным от статистически равномерного, например каркасная структура, величина F уменьшается в результате роста объема пор, а полидисперсный состав частиц увеличивает F , так как частицы малых размеров распределяются между большими, то есть заполняют воздушное пространство. Таким образом, величина коэффициента заполнения характеризует как форму частиц, так и их пространственное распределение, то есть топологию фазы наполнителя в композиции.

Для частиц ТРГ различной дисперсности методом вибрационного уплотнения в воздушной среде были определены значения F (рис. 2). Интересным является то, что величина F для частиц исходного ТРГ составляет всего 0,0076, что обусловлено анизометричностью формы его частиц. С уменьшением среднего размера частиц до 40 мкм графитовые чешуйки лучше заполняют пористое пространство. При этом величина F порошка растет и составляет 0,085.

Таблица 1. Коэффициент заполнения частиц в образцах из порошка ТРГ различной дисперсности, скомпактированных под давлением 7 МПа

s , мкм	80	120	180	260	500
F	0,41	0,42	0,45	0,47	0,61

При сжатии порошка ТРГ разной дисперсности F -фактор существенно увеличивается. При этом для частиц большей дисперсности (s = 80 мкм) величина F уже меньше, чем для

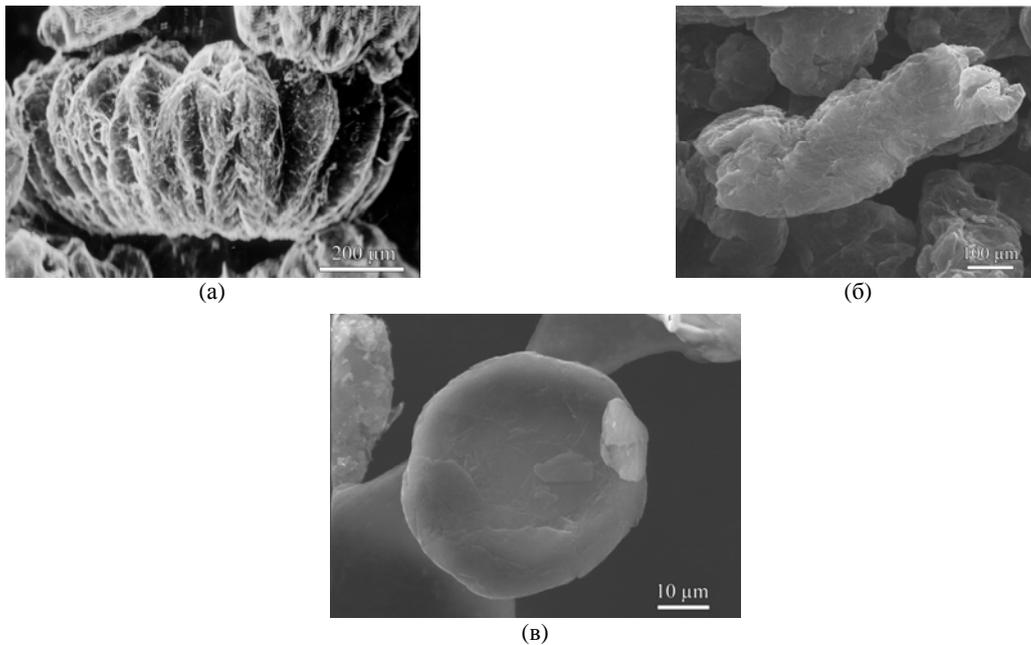


Рис. 1. Микроструктура ТРГ: (а) – исходного; (б), (в) – со средними размерами частиц 260 и 40 мкм.

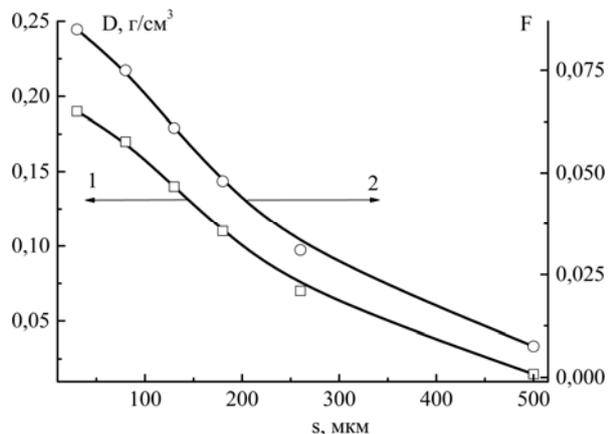


Рис. 2. Зависимость насыпного веса (1) и фактора упаковки (2) от среднего размера частиц ТРГ.

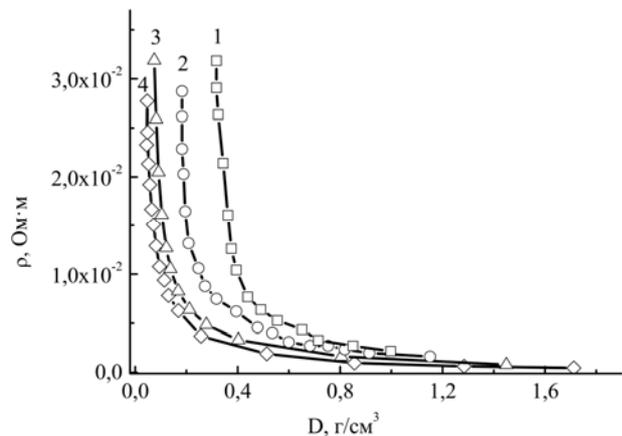


Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления ячейки с порошками ТРГ различной дисперсности $s = 40$ (1), 120 (2), 260 (3), 500 (4) (мкм) от их плотности при сжатии.

частиц с $s = 500$ мкм (см. табл. 1).

Определенную корреляцию изменений величины F можно наблюдать в связи с изменением электросопротивления. Больше уменьшается удельное электросопротивление ячейки (ρ) при сжатии в ней менее дисперсного порошка ТРГ (рис. 3). Важным фактором, связанным с дисперсностью порошка и влияющим на электрическую проводимость системы, является наличие контактного сопротивления между частицами [10]. Проводимость контактов влияет на условия переноса заряда от одной частицы к другой и определяет электропроводность всей ячейки с порошком. Понятно, что реальные частицы ТРГ, благодаря своей морфологии, имеют шероховатую поверхность с микровыступами и углублениями, и контакт между двумя частицами происходит в основном точно по отдельным микровыступам. При сжатии порошка частицы деформируются и контактные точки превращаются в

контактные пятна. При этом растет электропроводность ячейки. Таким образом, ниспадающие зависимости (рис. 3) характеризуют процессы упаковки и контактирования частиц ТРГ при их сжатии. На начальных стадиях сжатия исходного ТРГ происходят уплотнение каркаса пористой структуры и уменьшение размера воздушных прослоек. При этом червеобразные частицы ТРГ в основном хаотично распределены в объеме ячейки и контактируют между собой по микровыступам поверхностей частиц. При увеличении степени сжатия червеобразные частицы ТРГ начинают расслаиваться на чешуйки, плоскости которых выстраиваются перпендикулярно направлению сжатия. Материал уплотняется, что в целом способствует уменьшению его электросопротивления и росту плотности. С увеличением дисперсности ТРГ и приближением формы частиц к равноосной уменьшается вероятность их возможного расслоения при сжатии. Уплот-

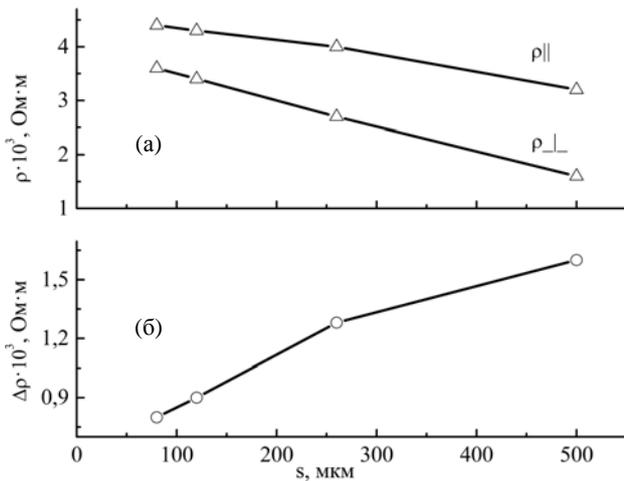


Рис. 4. Зависимости удельного электросопротивления ячейки с порошком ТРГ, измеренного вдоль (ρ_{\parallel}) и поперек (ρ_{\perp}) направления прессования (а), а также разницы ($\Delta\rho$) этих удельных электросопротивлений (б) от дисперсности порошка.

нение пористой структуры плавно заканчивается процессом укладки и ориентации отдельных чешуек в плоскостях, перпендикулярных направлению действия давления. Так, плотность скомпактированных образцов исходного ТРГ составляет $1,4 \text{ г/см}^3$, в то время как для образцов ТРГ со средним размером частиц 40 мкм ее величина $\approx 0,94 \text{ г/см}^3$. Как известно, электросопротивление вдоль слоев графита небольшое (до $10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$), а перпендикулярно слоям возрастает на несколько порядков. Отношение этих электросопротивлений для природного графита составляет $\sim 10^4$, для искусственного пиролитического $\sim 10^3$. На рис. 4 представлены зависимости изменения разности электросопротивления ячеек с диспергированным и исходным ТРГ, спрессованным до плотности $1,4 \text{ г/см}^3$, измеренного в двух взаимно перпендикулярных направлениях относительно направления сжатия, от дисперсности частиц.

Очевидно, что с увеличением дисперсности и приближением морфологии частиц к равноосной анизотропия сжатого ТРГ уменьшается на $\sim 30\%$. Кроме того, характерно, что основные изменения анизотропии происходят в диапазоне увеличения плотности сжимаемого порошка до величины $\sim (0,3-0,5) \text{ г/см}^3$ (рис. 3), где удельное электросопротивление ячейки с порошком меняется практически на порядок (рис. 4).

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ФП-ТРГ

Согласно теории перколяции [3, 7], при малых концентрациях наполнителя электропроводность композиции мало отличается от электропроводности матрицы. Структура КМ при этом представляет собой полимер с изолированными между собой частицами наполнителя или же их агре-

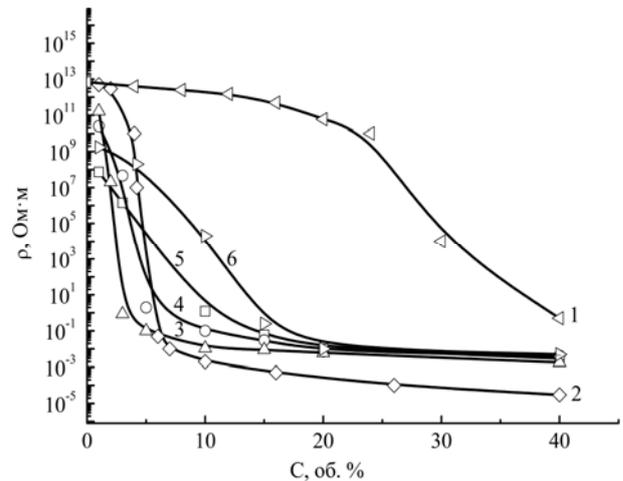


Рис. 5. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления ПКМ ФП-спектрально чистый графит (1); НКМ ФП-исходный ТРГ (2) и ФП-дТРГ со средними размерами частиц ТРГ $s = 260$ (3); 180 (4); 80 (5); 40 (6) (мкм).

гаций. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя (C) и достижении ею порога перколяции $C \approx C_0$ проводимость системы скачкообразно возрастает, материал становится электропроводным. Резкий переход из непроводящего в проводящее состояние происходит вследствие образования бесконечного кластера из частиц наполнителя. Образование бесконечного кластера интерпретируют как формирование в ПКМ электропроводящих путей в фазе наполнителя. Поэтому дальнейшее увеличение концентрации электропроводного компонента сопровождается плавным ростом проводимости композиции. На рис. 5 представлены зависимости величины удельного электросопротивления для образцов ФП-спектрально чистый графит (СЧГ) и ФП-диспергированный ТРГ (дТРГ) от концентрации наполнителя.

Представленные экспериментальные зависимости (рис. 5) имеют пороговый характер и могут быть описаны в рамках теории перколяции. В идеале, согласно теории решетчатых моделей узлов [11], проводимость должна изменяться скачком (на несколько порядков). В реальности же, как это видно из полученных кривых, падение электросопротивления происходит в некоторой узкой области концентраций, которая называется областью размазки [12] или шириной перколяционного перехода. Для таких систем можно выделить два перколяционных перехода C_0 и C_0^* (рис. 6). Ахарони [13] в своей модели показал, что возникновение C_0 и C_0^* можно связать с числом контактов, приходящихся на одну частицу наполнителя (проводящей фазы). Согласно этой модели, при $C = C_0$ на одну частицу приходится один контакт, и композиция является непроводящей. Увеличение числа частиц ведет к росту количества контактов, и при $C = C_0^*$ на одну

частицу приходится как минимум два контакта, частицы могут образовывать проводящие цепочки, и система становится проводящей. То есть в области перколяционного перехода происходит рост бесконечного кластера, который считается сформированным при $C = C_0^*$. Дальнейшее уменьшение электросопротивления связано с ростом проводящих ветвей бесконечного кластера при увеличении содержания проводящей фазы в материале.

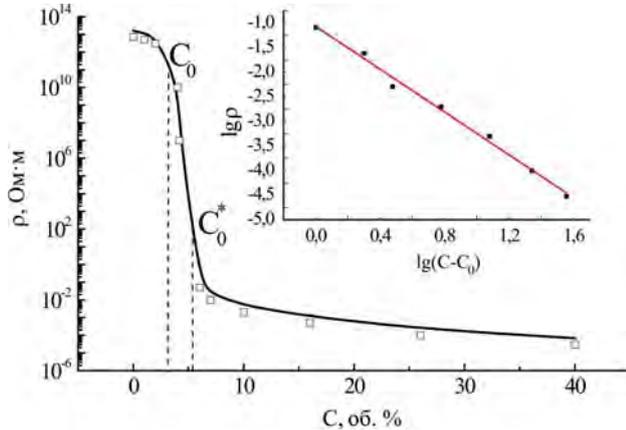


Рис. 6. Концентрационная зависимость удельного электросопротивления КМ ФП-ТРГ. Вставка: логарифмическая зависимость ρ от $\lg(C - C_0)$.

Зависимости $\rho(C)$ для КМ ФП-дТРГ и ФП-СЧГ можно разделить на три участка: высокоомный, где удельное электросопротивление системы изменяется слабо, участок максимального изменения $\rho(C)$ и промежуток минимального электросопротивления, что полностью соответствует теории перколяции и позволяет проанализировать процесс образования перколяционного кластера в рассматриваемых системах. В свою очередь, на экспериментальных зависимостях $\rho(C)$ для КМ ФП-дТРГ высокоомный участок отсутствует, наблюдается падение удельного электросопротивления с последующим его минимальным изменением на низкоомном участке кривой. Это, а также различная ширина перколяционного перехода рассматриваемых систем связаны с различной площадью контактов между частицами углеродного компонента [14] и, как следствие, разной способностью частиц наполнителя образовывать проводящие цепочки в композиционной системе.

Пороговые зависимости удельного электросопротивления (рис. 5) можно описать в рамках теории перколяции скейлинговой зависимостью [15]:

$$\rho(C) \sim \rho_0 (C - C_0)^t, \quad (1)$$

где ρ_0 – удельное электросопротивление электропроводной компоненты; C и C_0 – произвольная и критическая концентрации электропроводной фазы; t – критический индекс.

По зависимостям $\rho(C)$ для композиций ФП-СЧГ и ФП-ТРГ определили величину перколяционного перехода C_0 как точку пересечения прямых линий, аппроксимирующих убывающий участок характеристики $\rho(C)$ и низкоомную ветвь экспериментальной кривой [14]. Затем, используя приближенное значение порога перколяции, построили зависимости логарифма удельного электросопротивления от логарифма разницы $(C - C_0)$ (рис. 7). Значение ρ брали в концентрационной области $C > C_0$.

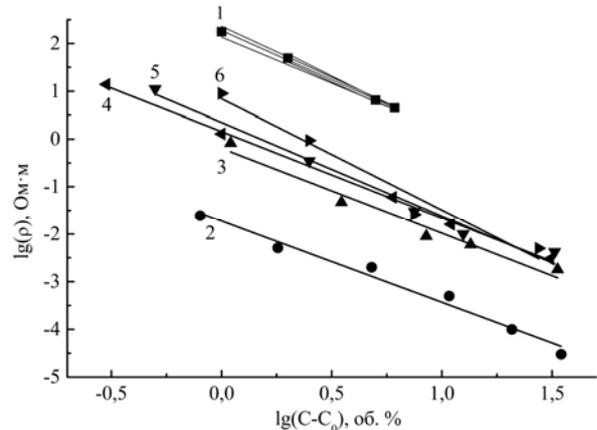


Рис. 7. Зависимости логарифма удельного электросопротивления ($\lg\rho$) от логарифма концентрации ($\lg(C - C_0)$) для образцов КМ ФП-спектрально чистый графит (1), ФП-исходный ТРГ (2) и НКМ ФП-дТРГ со средними размерами частиц ТРГ $s = 260$ (3); 180 (4); 80 (5); 40 (6) (мкм).

Используя метод наименьших квадратов, с помощью линейной аппроксимации зависимостей $\lg\rho = f(\lg(C - C_0))$ (рис. 7) определили критический индекс t . Результаты расчетов перколяционных параметров для композиционных систем ФП-СЧГ и ФП-дТРГ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Порог перколяции и критический индекс КМ ФП-графит и ФП-диспергированный ТРГ

Название ПКМ	Порог перколяции, C_0 , об.%	Критический индекс, t
ФП-графит	32	2,6
ФП-ТРГ (исходный)	5,2	1,76
ФП-ТРГ (260 мкм)	6,5	1,78
ФП-ТРГ (180 мкм)	7,5	1,96
ФП-ТРГ (80 мкм)	9	1,81
ФП-ТРГ (40 мкм)	12,5	2,3

Значение критического индекса для КМ ФП-исходный ТРГ равно 1,76, что соответствует модели трехмерной сетки с электропроводящими узлами из частиц ТРГ и заблокированными узлами из частиц фторопласта. При увеличении дисперсности ТРГ наблюдали рост значений как порога перколяции, так и критического индекса композиций. Это можно объяснить ухудшением непосредственного электрического контакта между электропроводящими частицами напол-

нителя и, в свою очередь, искажением трехмерной электропроводной сетки наполнителя.

Так как в результате диспергирования изменяется морфология частиц ТРГ, их форма приближается к равноосной (показано выше), то при этом нарушается равномерность распределения электропроводного компонента в матрице ПКМ, что связано с агломерацией мелких частиц наполнителя и образованием изоляционных областей из фторопласта. Смещение порога протекания в область больших концентраций для ПКМ ФП-ТРГ при уменьшении среднего размера частиц наполнителя связано с ухудшением способности частиц большей дисперсности образовывать непрерывные электропроводящие кластеры. Для решетчатых моделей, где перенос заряда в бесконечном кластере можно рассматривать как задачу протекания потока по узлам решетки, Г. Шером и Р. Залленом [16] было предложено соотношение, позволяющее связать долю объема, заполненного сферами, при которой возникает проводимость, с параметрами решетки [17]:

$$C_0 = X_C \cdot F, \quad (2)$$

где X_C – критический параметр, характеризующий тип распределения проводящей фазы. Экспериментальная зависимость между F и C_0 представлена на рис. 8.

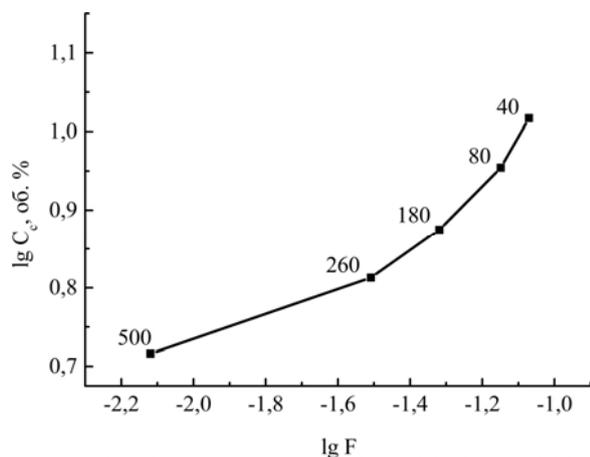


Рис. 8. Зависимость порога перколяции от коэффициента уплотнения частиц углеродного компонента. Цифры у точек соответствуют дисперсности (мкм) ТРГ.

Как видно, в логарифмических координатах величина C_0 растет с увеличением значения F . Коэффициент пропорциональности при этом с уменьшением дисперсности ТРГ от 40 до 500 мкм увеличивается \approx от 1,4 до 6. Это значение намного превышает величину $X_C = 0,25$, характерную для моделей объемных решеток, и соответствует статистическому распределению сфер [16]. Нарушение уравнения (2) объясняется тем, что величина F для ТРГ существенно зависит от формы частиц и, в силу развитой морфологии ТРГ, F принимает малые значения. В про-

цессе изготовления образцов НКМ происходят деформация и фрагментация частиц наполнителя, их коэффициент заполнения значительно увеличивается. Именно поэтому при учете величины F для описания процессов протекания в НКМ с исходным ТРГ некорректно пользоваться моделями, связывающими проводимость с параметрами решетки.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Электропроводящие полимерные композиционные материалы обладают частотно-зависимой комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(f)$, которая состоит из действительной части $\varepsilon'(f)$, представляющей собой относительную диэлектрическую проницаемость материала, и мнимой части $\varepsilon''(f)$, приходящейся на потери [18]:

$$\varepsilon(f) = \varepsilon'(f) + i\varepsilon''(f).$$

Отношение $\varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{tg} \delta$ является тангенсом угла диэлектрических потерь, или коэффициентом потерь, который характеризует степень поглощения энергии переменного электрического поля в диэлектрике, обусловленного наличием разности фаз δ между колебаниями электрического смещения и внешнего поля E .

В случае наполненных полимеров диэлектрические свойства композиций определяются не только механизмами поляризации в диэлектрике, но и взаимодействием локальных электрических полей, существующих вокруг каждой частицы наполнителя, и наличием индуцированного заряда на поверхности проводящей фазы.

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь НКМ ФП-дТРГ, которые были измерены при комнатной температуре, представлены на рис. 9. Значение диэлектрической проницаемости уменьшается с ростом частоты. Так, для НКМ ФП-дТРГ с концентрацией ТРГ $C = 3$ об.% и $s(\text{ТРГ}) = 40$ мкм (кривая 1) при частоте $f = 0,5$ кГц диэлектрическая проницаемость составляет 2,13, а при $f = 50$ кГц $\varepsilon = 2,06$.

В НКМ ФП-ТРГ частицы проводящей фазы в результате воздействия внешнего электрического тока становятся макродиполями, приведенный (индуцированный) дипольный момент которых изменяется в зависимости от частоты переменного тока. При этом вследствие возникновения микротоков в частицах происходит миграционная поляризация [18]. Физической причиной появления миграционной поляризации является наличие в неоднородных материалах объемных фаз с различной электропроводностью. Это приводит к стягиванию свободных носителей заряда на границах более проводящей фазы и созданию

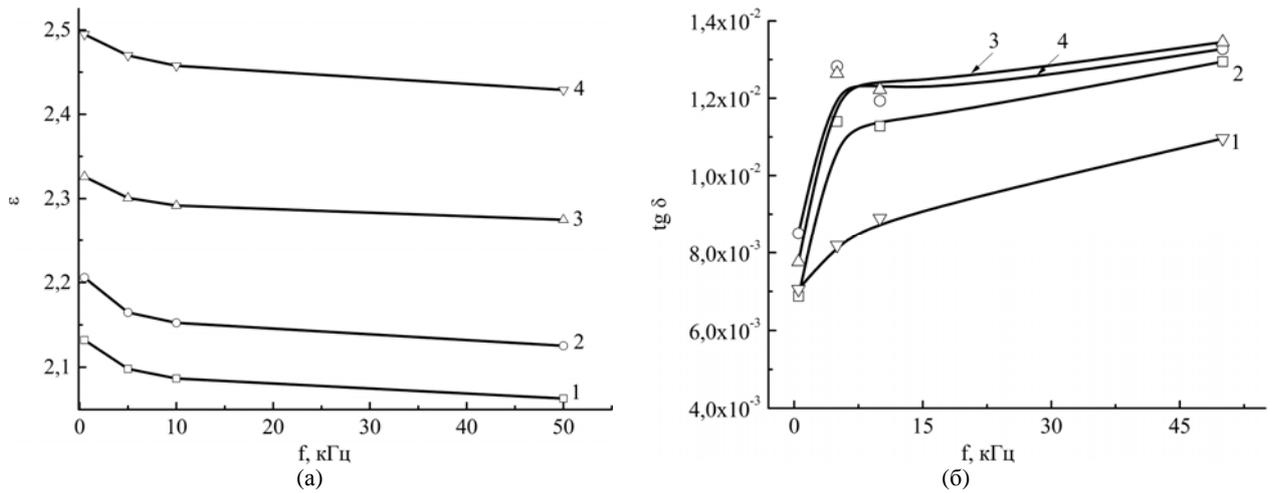


Рис. 9. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для НКМ ФП-дТРГ с концентрацией ТРГ $C = 3$ об.% и дисперсностью его частиц $s = 40$ (1), 80 (2), 120 (3), 260 (4) (мкм).

соответствующих макродиполей. При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны начинают перемещаться в пределах каждого включения, образуя поляризованные области. В НКМ ФП-дТРГ с ростом среднего размера частиц ТРГ (40–260 мкм) количество контактов между частицами ТРГ увеличивается в результате изменения морфологии частиц и их расслоения в объеме полимера. При этом длина макродиполей увеличивается. А так как диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь зависят от частоты переменного тока, можно утверждать, что процесс поляризации частиц отстает от изменения частоты внешнего поля, при этом большие затраты энергии идут на поляризацию больших частиц ТРГ.

Анализ зависимостей (рис. 9) дает возможность оценить влияние морфологии ТРГ на диэлектрические характеристики НКМ (рис. 10).

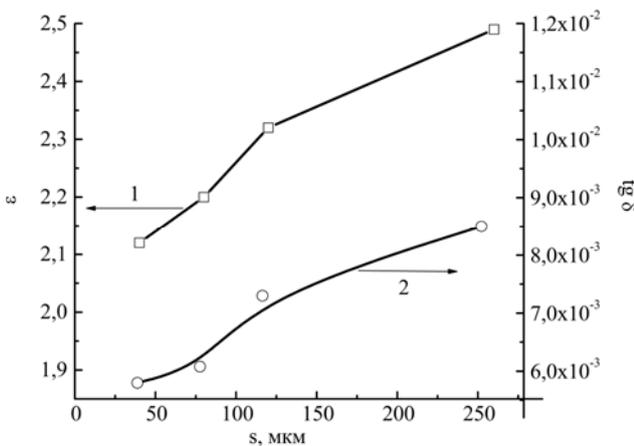


Рис. 10. Зависимость диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) от дисперсности частиц ТРГ для НКМ ФП-ТРГ с концентрацией ТРГ 3 об.% ($f = 0,5$ кГц).

Для образцов НКМ ФП-ТРГ с концентрацией наполнителя 3 об.% (частота испытаний

$f = 0,5$ кГц), при росте среднего размера частиц ТРГ от 40 до 260 мкм ϵ возрастает от 2,1 до 2,5 (рис. 10). При этом тангенс угла диэлектрических потерь изменяется от $5,5 \cdot 10^{-3}$ до $8,5 \cdot 10^{-3}$. То есть и ϵ , и $\text{tg } \delta$ увеличиваются пропорционально уменьшению дисперсности наполнителя. Это опять же можно связать с увеличением площади поверхности раздела между матрицей и наполнителем, которое приводит к увеличению поверхностной поляризации и, следовательно, более высоким диэлектрическим потерям, характеризующим большие затраты энергии на поляризацию частиц ТРГ меньшей дисперсности.

ВЫВОДЫ

Представленные в работе результаты исследований дают возможность характеризовать структурные изменения, происходящие в электропроводящем углеродном кластере при изменениях дисперсности ТРГ. Так, порошки ТРГ большей дисперсности, форма частиц которых приближается к равноосной, при заполнении ячейки более плотно упаковываются (~ в 14 раз) по сравнению с частицами исходного ТРГ. При сжатии порошка ТРГ увеличивается плотность компактов, причем за счет разных морфологических особенностей диспергированных частиц и при изменении s от 500 до 40 мкм плотность скомпактированных при $P = 7$ МПа образцов увеличивается от 0,94 до 1,4 г/см³.

С уменьшением среднего размера поперечного сечения электропроводящих частиц ТРГ в ПКМ ФП-ТРГ от 500 до 40 мкм порог перколяции C_0 увеличивается от 5,2 до 12,5 об.%. Это связано с тем, что способность частиц к образованию трехмерных бесконечных перколяционных кластеров в композиции уменьшается. Подтверждением этому служит рост критического индекса t при уменьшении дисперсности частиц ТРГ.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь увеличиваются при увеличении среднего размера частиц углеродного компонента, что связано с большей поляризацией и большими затратами энергии, которые идут на поляризацию частиц ТРГ меньшей дисперсности.

Таким образом, результаты исследования влияния размеров и морфологии частиц ТРГ на электрофизические характеристики созданных ПКМ, учитывая механические свойства аналогичных композиций [19], могут быть использованы при разработке и создании изделий электротехнического назначения с заданными физическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. *Электропроводящие полимерные композиции*. М.: Химия, 1984. 239 с.
2. Yiu-Wing Ma and, Zhong-Zhen Yu. *Polymer Nanocomposites*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LL, 2006. 594 p.
3. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P, Windle A.H. Ultra-low Electrical Percolation Threshold in Carbon-nanotube-epoxy Composites. *Polymer*. 2003, **44**, 5893–5899.
4. Li Y.C., Tjong S.C., Li R.K.Y. Electrical Conductivity and Dielectric Response of Poly(vinylidene fluoride)-graphite Nanoplatelet Composites. *Synthetic Metals*. 2010, **160**, 1912–1919.
5. Jinglei Xiang, Lawrence T. Drzal. Thermal Conductivity of Exfoliated Graphite Nanoplatelet Paper. *Carbon*. 2011, **49**, 773–778.
6. Савченко Д.В. *Физико-химические и механические свойства модифицированных низкоплотных углеродных материалов на основе терморасширенного графита*. Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 2011. 22 с.
7. Авраменко Т.Г., Рево С.Л., Михалюк О.В., Иваненко К.О. Структура, триботехнічні та кінетичні характеристики наноконпозиції фторопласт-вуглець. *Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Серія фіз.-мат.науки*. 2013, (1), 271–274.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З. Влияние размера частиц наполнителя на некоторые характеристики полимеров. *Пластические массы*. 1989, (5), 61–64.
9. Кац С.Г., Милевски Д.В. *Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие*; пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. 736 с.
10. Holm R. *Electric Contacts*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1958. 467 p.
11. Эфрос А.А. *Физика и геометрия беспорядка*. М.: Наука, 1982. 176 с.
12. Efros A.L., Shklovskii B.I. Critical Behavior of Conductivity and Dielectric Constant Near the Metal-non-metal Transition Threshold. *Phys Stat Sol Ser B*. 1976, **76**(2), 475–485.
13. Aharoni S.M. Electrical Resistivity of a Composite of Conducting Particles in an Insulating Matrix. *J Appl Phys*. 1972, **43**(5), 2463–2465.
14. Соцков В.А. Электрофизические характеристики макросистем диэлектрик-проводник, диэлектрик-полупроводник. *Физика и техника полупроводников*. 2005, **39**(2), 269–275.
15. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. М.: Наука, 1979. 416 с.
16. Scher H., Zallen R. Critical Density in Percolation Processes. *J Chem Phys*. 1970, **53**(9), 3759–3761.
17. Мамуня Е.П., Давиденко В.В., Лебедев Е.В. Свойства функционально наполненной полимерной системы в зависимости от содержания и характеристик дисперсного наполнителя. *Композиционные полимерные материалы*. 1991, (50), 37–41.
18. Varij Panwar, Mehra R.M. Study of Electrical and Dielectric Properties of Styrene-acrylonitrile/Graphite Sheets Composites. *European Polymer Journal*. 2008, (44), 2367–2375.
19. Авраменко Т.Г., Иваненко К.О., Михалюк О.В., Рево С.Л. Структура та міцність наноконпозиції фторопласт-диспергований терморозширений графіт. *Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Серія фіз.-мат.науки*. 2013, (2), 271–274.

Поступила 20.10.14

После доработки 09.12.14

Summary

This work concerns the studies placing and contacting features of thermally exfoliated graphite (TEG) particles with different dispersion levels in compression as well as the analysis of the effect of the carbon filler morphology on electrophysical properties of nanocomposite materials (NCMs) with fluoroplastic. The electrical resistance and dielectric permittivity of the NCMs were studied using four-, three- and two-electrode circuits. It has been found experimentally that the percolation threshold, calculated by the concentration dependencies of the electrical resistance values, is shifted towards the area of lower filler concentrations – from 12.5 to 5.2 vol.%, with the increase of the mean value of TEG particles cross-section from 40 to 500 micrometers. This data were used to find *t* critical indices for nanocompositions and to establish laws of formation of a current-conducting cluster in the polymer matrix. It has also been shown that a decrease in the dispersion level of the carbon component in NCMs affects polarization processes of its particles and leads to its higher dielectric permittivity.

Keywords: thermally exfoliated graphite, fluoroplastic, nanocomposite material, resistivity, dielectric permittivity.