

УДК 678.01:[536+537]+678.046.2

Фізичні властивості нанокompозитів ПХТФЕ-ТРГ та ПХТФЕ-ТРГ/SiO₂

Тарас Січка¹, Максим Рокицький², Галина Рокицька³, Людмила Благодаренко⁴,
Микола Шут⁵

^{1,2,3,4,5}Український державний університет імені Михайла Драгоманова,
кафедра загальної фізики та методики навчання фізики, м. Київ, Україна

¹tsichkar@ukr.net

<https://orcid.org/0000-0001-8885-0170>

²maksalrokitkiy@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-1057-5057>

³galina-darla@ukr.net

<https://orcid.org/0000-0002-3258-4640>

⁴kzf@ukr.net

<https://orcid.org/0000-0002-5501-5416>

⁵mishutl@ukr.net

<https://orcid.org/0000-0001-6342-2129>

Анотація. Отримано полімерні нанокompозити (ПНК) на основі поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) при малому вмісті диспергованого терморозширеного графіту ТРГ та модифікованого наповнювача ТРГ/SiO₂, що характеризуються високими показниками електрофізичних властивостей. Досліджено особливості електронної структури поверхні композитів. Встановлено закономірності зміни електрофізичних властивостей композитів залежно від вмісту наповнювачів та температури. На основі досліджень та порівняльного аналізу теплофізичних властивостей (питома теплоємність c_p , температурний коефіцієнт лінійного розширення α) систем досліджено вплив структурно морфологічного стану компонент та їх концентрації, рівня міжфазної взаємодії на фізичні властивості нанокompозитів.

Встановлено, що модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність по відношенню до полімерної матриці ніж немодифікований. 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.

1. Вступ

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

На особливу увагу заслуговують ПНК на основі ПХТФЕ та активного як чистого так і модифікованого SiO_2 ТРГ.

Властивості деяких композитів, що містять терморозширений графіт, досліджені авторами робіт [1-5], в яких на основі експериментальних досліджень систем ряду полімерів з ТРГ встановлені закономірності зміни їх макроструктури, електрофізичних та фізико-механічних властивостей. У роботах [1-7] запропоновано моделі процесів перколяції, побудови кластерів у бінарних системах, реалізації порогів перколяції та механізмів їх утворення залежно від зміни вмісту компонентів.

2. Постановка проблеми

Метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу зміни вмісту компонентів та модифікування поверхні наповнювача на тепло- та електрофізичні властивості композитів систем ПХТФЕ-ТРГ та ПХТФЕ-ТРГ/ SiO_2 , а також способів отримання композиційних матеріалів з високими показниками тепло- та електрофізичних властивостей при малому вмісті наповнювачів із збереженням унікальних властивостей полімеру.

3. Експериментальна частина

В якості полімерної матриці для композитів був обраний ПХТФЕ, 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/ SiO_2).

Дисперсні наповнювачі готували у два етапи. На першому етапі проводили диспергування терморозширеного графіту за допомогою диспергатора УЗДН-А на частоті 22 кГц [12]. На другому етапі проводили модифікування диспергованого ТРГ діоксидом кремнію [16]. Отримані порошкоподібні композити поміщали у герметично закриті судини для проведення досліджень методами електронної мікро- та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС).

Вимірювання електропровідності проводили двоконтактним методом на частотах 0,1, 1 та 10 кГц. Електронну структуру поверхні диспергованих зразків ТРГ та ТРГ/SiO₂ досліджували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) на електронному спектрометрі з енергоаналізатором RHOIBOS SPECS ($E_{MgK\alpha} = 1253,6$ еВ, $P = 200$ Вт, $p = 2 \cdot 10^{-7}$ 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 скануючої калориметрії [13] в температурному інтервалі 293 - 503 К при різному об'ємному вмісті дисперсних наповнювача та модифікатора. Вивчення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) проводили в температурному інтервалі 293 - 503 К за допомогою установки [13], що являє собою поєднання модифікованого лінійного дилатометра індукційного типу та кварцового дилатометра, в якому замість кварцу в якості еталону використано інвар.

4. Результати та їх обговорення

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

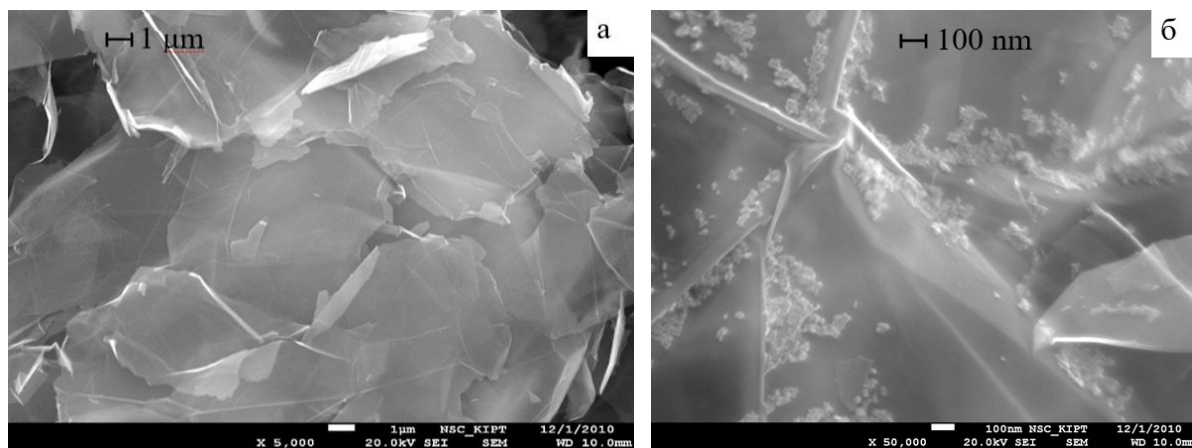


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення немодифікованого ТРГ (а) та ТРГ модифікованого частинками SiO₂ (б)

Дослідження електронної структури поверхні зразків проводились на основі вивчення спектрів C1s- та Si2p-рівнів, які були розкладені на компоненти за допомогою методу Гаусса-Ньютона. Площа компонентів визначалася без урахування фону методом Ширлі [8]. Дослідження не виявили хімічного зв'язку C-S, проте можлива наявність зв'язків типу C-O-Si. Фрагменти SiO₂ є діелектричними вкрапленнями, електрично ізольовані від поверхні карбону. ТРГ присутній у зразках у трьох основних станах, один

з яких з енергією зв'язку $E_{зв} = 284,3$ еВ плавно зникає зі збільшенням вмісту SiO_2 і може бути аморфною фазою ТРГ.

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 в паралельному до них напрямку. У перпендикулярному напрямку графіт поводить себе як напівпровідник, провідність якого визначається позитивно зарядженими "дірками". У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку \sim на 2-3 порядки перевищує електропровідність у перпендикулярному напрямку. Тому залежність властивостей від температури є складною, оскільки електроопір напівпровідників зі збільшенням температури зменшується. Можливий мінімум температурної залежності опору, що зміщується в область нижчих температур. Таким чином, 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. 2 а при збільшенні вмісту ТРГ до 0,96 і ТРГ/30% SiO_2 до 0,82 % (для ПНК з модифікованим наповнювачем) їх електропровідність на частоті 0,1 кГц спочатку монотонно зростає в порівнянні з електропровідністю полімеру, а потім, при збільшенні вмісту наповнювачів до 1,57 та 1,32 %, інтенсивно (\sim на 7 порядків величини) зростає.

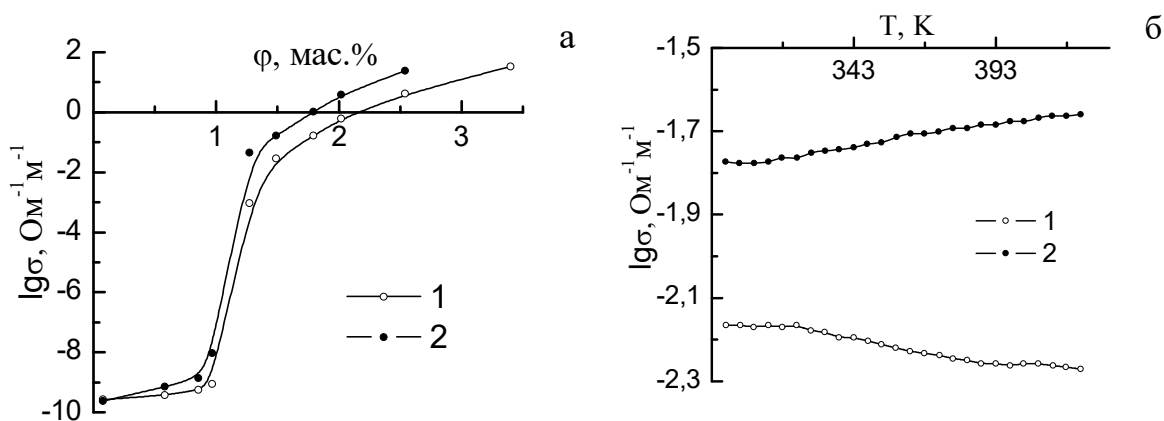


Рис. 2. Залежність електропровідності $\lg \sigma$ композитів систем на частоті 0,1 кГц 1 - ПХТФЕ - 1,53% ТРГ, 2 - ПХТФЕ - 1,55% ТРГ/30% SiO_2 від вмісту наповнювачів (а) та від температури (б)

Зростання електропровідності композитів системи ПХТФЕ-ТРГ/30% SiO_2 більш інтенсивне. Їх 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. 2 а). Концентраційні залежності $\lg \sigma(\varphi)$ на частотах 1,0 та 10 кГц виявляють такий самий характер зміни електропровідності. Модифікування поверхні дисперсного ТРГ ультрадисперсним діоксидом кремнію призводить також до зміни температурної залежності електропровідності композитів (рис. 2 б). Характер зміни залежності $\lg \sigma(T)$ композиту ПХТФЕ-ТРГ/30% SiO_2 , що містить 1,55% модифікованого наповнювача, при нагріванні змінюється від низхідної (для системи ПХТФЕ-ТРГ) до зростаючої.

Проведена оцінка товщини полімерного шару між дисперсними провідними частинами ТРГ у системах з урахуванням їхньої форми та розмірів показала, що для вмісту 1,55 % ТРГ вона становить 5,8 мкм, а для вмісту 1,53 % модифікованого ТРГ (ТРГ/30% SiO_2) – 6,3 мкм.

Як відомо [9], електропровідність σ ПНК з дисперсним наповнювачем у змінних електромагнітних полях має дві складові - наскрізну σ_d , яка збігається з електропровідністю при постійному струмі, та релаксаційну σ_τ :

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_\tau. \quad (2)$$

Релаксаційна складова, у свою чергу, визначається сукупністю релаксаційних процесів у полімері, наповнювачі та міжфазному шарі [9]. Серед них, як правило, домінуючим релаксаційним процесом, що визначає провідність композитів з електропровідним дисперсним наповнювачем, є процес міжфазної поляризації [9]. Це проявляється як у досліджуваному (0,1 – 10 кГц) так і у гігагерцовому діапазоні частот [8-10] при високих значеннях міжфазної поверхні, тобто при малому розмірі дисперсних частинок наповнювача та залежить від співвідношення вмісту компонентів.

Композити ПХТФЕ-ТРГ і ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ з концентраціями нижчими за поріг перколяції ($\varphi_1 = 0,95\%$ і $\varphi_2 = 0,82\%$), поведуться як діелектрики (рис. 2 а). Їхня електропровідність при малому вмісті наповнювача визначається релаксаційною складовою σ_τ . Деяке зростання електропровідності зі збільшенням вмісту наповнювача порівняно з електропровідністю полімеру (рис. 2 а) у системі ПХТФЕ-ТРГ пов'язано переважно з виникненням процесів поляризації у міжфазному шарі полімер - дисперсний ТРГ [8, 9]. Більш інтенсивне наростання електропровідності при збільшенні вмісту наповнювача як до, так і після порога 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. 2 а) внаслідок перекриття більш електропровідних полімерних шарів між дисперсними провідними частинками ТРГ. Більш висока електропровідність композитів системи ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ при концентраціях вище порога 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 [9], а також у системі пентапласт-AgI [10, 11].

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 наступним 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 та 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. 2 б) пов'язане з посиленням напівпровідникової складової електропровідності атомів карбону ТРГ в системі ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂, і, ймовірно, з проявом зв'язків C-O-Si, що виникають на межі розділу компонентів ТРГ/30%SiO₂ [7].

Результати дослідження температурних залежностей питомої теплоємності композитів систем ПХТФЕ-ТРГ та ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ з різним вмістом ТРГ представлені на рис. 3.

Аналіз температурних залежностей питомої теплоємності системи ПХТФЕ-ТРГ дозволяє виділити два основних рефлексії на вказаних термограмах. Це свідчить про розшарування кристалічної структури ПХТФЕ на дві складові: низькотемпературну при $\approx 175 - 185\text{ }^\circ\text{C}$ та високотемпературну при $\approx 210 - 220\text{ }^\circ\text{C}$. Внесення нанонаповнювача зі

збільшенням концентрації приводить до поступового зростання температур прояву вказаних рефлексів при досягненні порогу перколяції ($\approx 0,95\%$) [7, 12] (рис. 3 а).

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. 3. б, в).

Така особливість температурних залежностей питомої теплоємності свідчить про подвійну дію нанонаповнювача на кристалічну структуру композиту [13, 14]. З одного боку, частинки нанонаповнювача ініціюють появу центрів кристалізації, а з іншого боку, наповнювач при взаємодії із полімерними ланцюгами зв'язує достатньо довгі ділянки макромолекул.

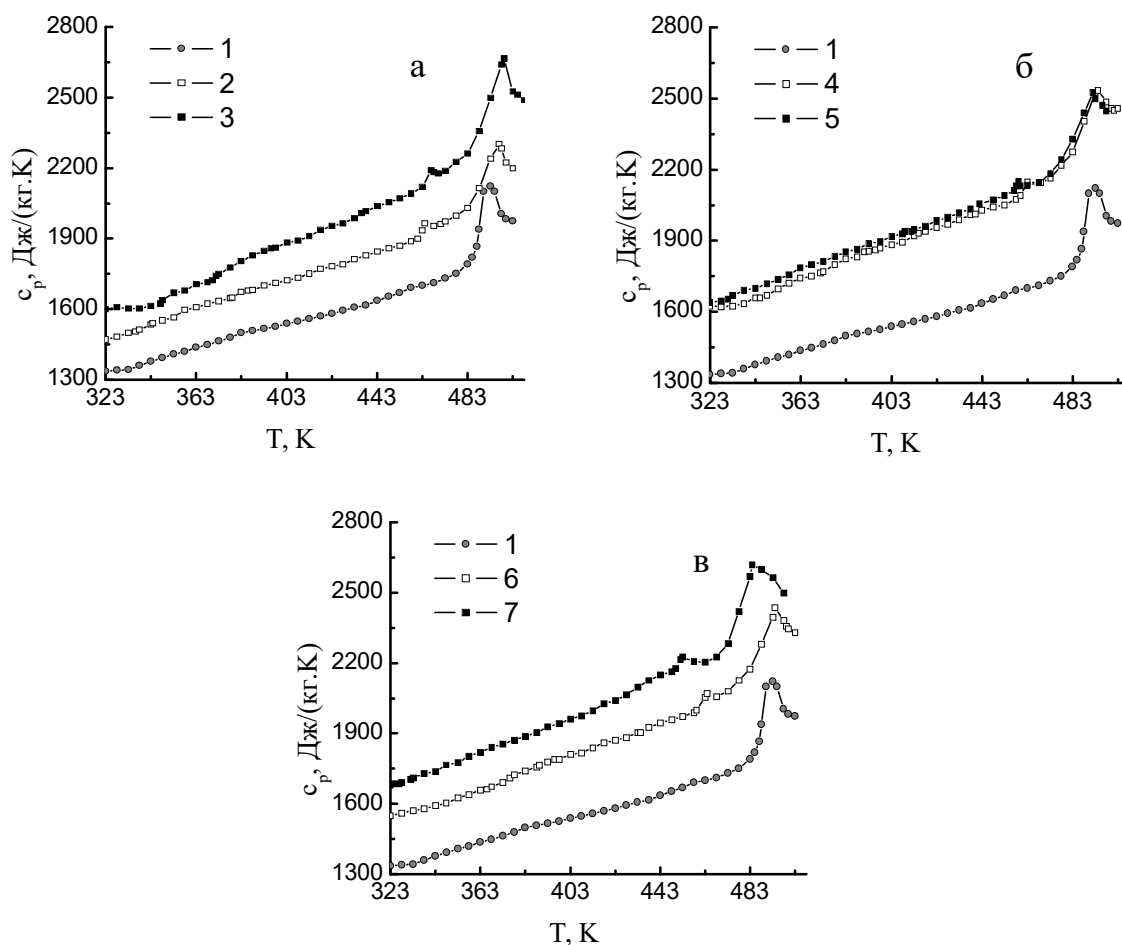


Рис. 3. Температурні залежності питомої теплоємності c_p композитів систем 1 - ПХТФЕ, 2 - ПХТФЕ - 0,96% ТРГ, 3 - ПХТФЕ - 0,95% ТРГ/30%SiO₂, 4 - ПХТФЕ - 1,55% ТРГ, 5 - ПХТФЕ - 1,53% ТРГ/30%SiO₂, 6 - ПХТФЕ - 2,5% ТРГ і 7 - ПХТФЕ - 2,43% ТРГ/30%SiO₂ відповідно

Таким чином, така дія нанонаповнювача носить точковий характер і зі збільшенням концентрації таких точок стає все більше. За рахунок цього в зонах контакту полімер - наповнювач формуються кристаліти більшого розміру. Разом з тим, точкова фіксація ділянок макромолекул обмежує їх рух в 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.

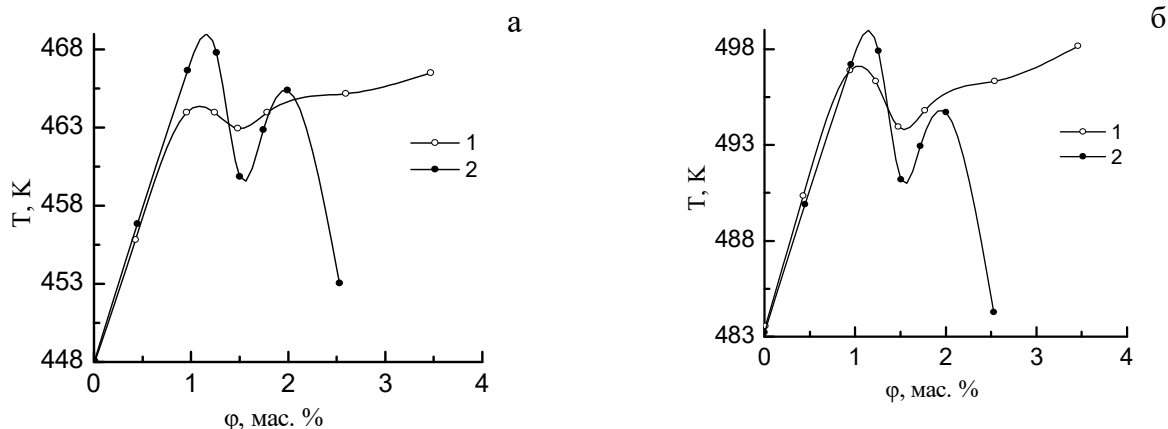


Рис. 4. Концентраційні залежності температури плавлення низькотемпературної складової систем 1 - ПХТФЕ – ТРГ та 2 - ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ (а) і високотемпературної складової систем 1 - ПХТФЕ – ТРГ та 2 - ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ (б)

Аналіз концентраційних залежностей питомої теплоємності системи ПХТФЕ - модифікований диспергований ТРГ також дозволяє виділити два основних рефлекси. Внесення модифікованого нанонаповнювача із 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. Одночасно, збільшення концентрації модифікованого нанонаповнювача приводить до конкуренції росту сусідніх кристалітів та можливості фіксування макромолекул “з обох кінців” на частинках модифікованого нанонаповнювача.

Якщо у випадку немодифікованого диспергованого ТРГ одночасна дія конкуруючих факторів призводить до їх взаємної компенсації і, як наслідок, стабілізування температур прояву рефлексів після досягнення порогу перколяції та перевищення порогу перколяції, то у випадку 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 та 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 [15]. Внесення до складу систем 0,96% ТРГ та 0,95% ТРГ/30%SiO₂ приводить до пониження температур склування полімерної матриці, що свідчить про її розрихлення, що одночасно 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 та 2,43% ТРГ/30%SiO₂ відповідно, спостерігається зростання температур склування полімерної матриці до значень близьких до характерних для чистого полімеру у випадку немодифікованого диспергованого ТРГ та до вищих значень у випадку модифікованого нанонаповнювача. Так температура склування полімерної матриці у складі системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ змінюється від 44 до 59 °С (рис. 5 б), що підтверджує вищу активність модифікованого ТРГ по відношенню до немодифікованого.

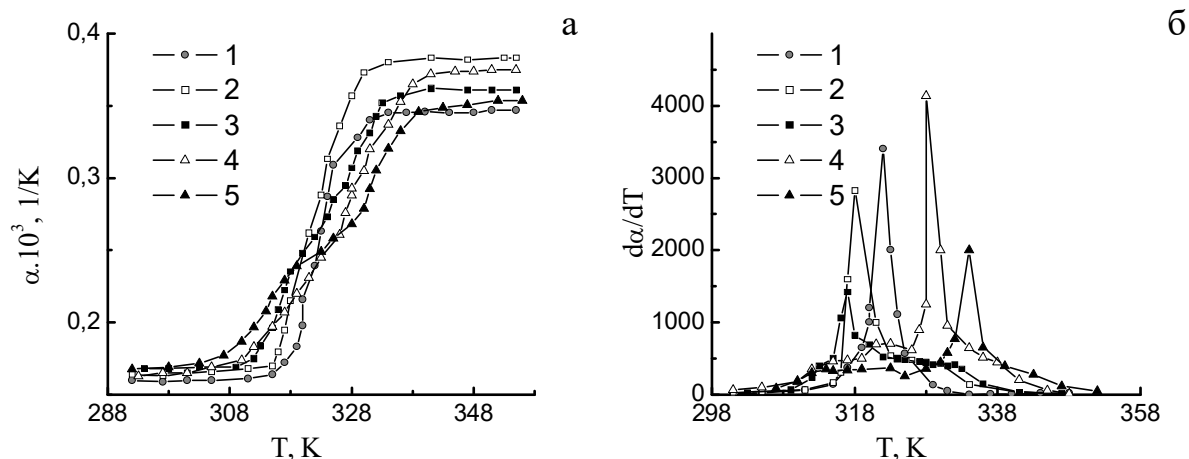


Рис. 5. Температурні залежності α (а) та $d\alpha/dT$ (б) 1 - ПХТФЕ, 2 - ПХТФЕ - 0,96% ТРГ, 3 - ПХТФЕ - 0,95% ТРГ/30%SiO₂, 4 - ПХТФЕ - 2,5% ТРГ і 5 - ПХТФЕ - 2,43% ТРГ/30%SiO₂ відповідно

Комплексний аналіз результатів дослідження концентраційних залежностей густини [13, 16] і температурних залежностей питомої теплоємності та термічного коефіцієнта лінійного розширення дозволили встановити, що: модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність по відношенню до 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 та ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ з малим вмістом (1,55 - 3,47 %) наповнювачів (ТРГ та ТРГ/30%SiO₂) та 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 в залежності від концентрації нанонаповнювача структура матриці і системи в цілому демонструє перетворення за розміром неоднорідності. Зміна розміру неоднорідності структури системи пов'язана з переходом від неоднорідності, як розміру кристалітів, ріст яких активований нанонаповнювачем при низьких концентраціях, через поріг перколяції, до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції. Встановлено, що у випадку нанонаповнювачів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують

поріг перколяції, оскільки це призводить до коагуляції частинок наповнювача та рихлення матриці.

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

Таким чином, запропоновані способи поліпшення тепло- та електрофізичних властивостей композитів системи ПХТФЕ-ТРГ та ПХТФЕ-ТРГ/30%SiO₂ засобами диспергування та модифікації поверхні ТРГ ультрадисперсним діелектриком - SiO₂ показали себе дієвими та дозволяють отримати нові високотехнологічні матеріали для приладобудування та електротехніки.

Конфлікт інтересів і етика. Автори заявляють, що не мають конфліктів інтересів. Автори також заявляють про повне дотримання всіх правил етики журнальних досліджень, а саме щодо анонімності участі людей та/або згоди на публікацію.

Подяки. Автори заявляють про відсутність спеціального фінансування цієї роботи.

Список використаних джерел

1. 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.
2. 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.
3. Semko L. S., Popov P. E., Kocherov V. L. Badanie właściwości kompozytów z polipropylenu i grafitu termorozszerzalnego. *Polimery*. 1997. Vol. 42, № 4. P. 244–250.
4. Семко Л. С., Кручек Я. И., Горбик П. П. Сучасні підходи до створення макроструктури полімерних композиційних систем. *Хімічна промисловість України*. 1997. № 4. P. 46–50.
5. Семко Л. С., Кручек Я. И., Шевляков Ю. А., Горбик П. П., Оранская Е. И. Влияние диоксида титана на электросопротивление и сенсорные свойства композиционных материалов и терморасширенного графита. *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43, № 4. С. 420–426.
6. Семко Л. С., Кручек Я. И., Шевляков Ю. А., Дзюбенко Л. С., Горбик П. П., Чуйко О. О. Взаємозв'язок між структурою, електрофізичними і сенсорними властивостями композиційних матеріалів на основі полівінілхлориду та терморозширеного графіту. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6, № 4. С. 685–691.
7. Семко Л. С., Шевляков Ю. А., Кручек Я. И., Чуйко О. О., Горбик П. П. Вплив газоподібних сполук на електричні властивості вуглець-наповнених полімерних композиційних матеріалів. *Доповіді НАН України*. 2004. № 6. С. 100–106.
8. Briggs D., Seah M.P. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 1983. 533 p.
9. Махно С. М. Електрофізичні властивості систем полімер – іонний провідник у надвисокочастотному діапазоні. *Хімія, фізика і технологія поверхності*. 2008. Вып. 14. С. 115–121.
10. Мудрак І. М., Котенок О. В., Рокицький М. О., Левандовський В. В., Міщенко В. М., Махно С. М., Горбик П. П. Електрофізичні властивості систем пентапласт-йодид срібла. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т. 11, № 1. С. 166–169.
11. 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. Vol. 14, № 1. P. 125–129.
12. Січкач Т. Г., Рокицький М. О., Янчевський Л. К., Рокицька Г. В., Урсул К. В., Шут М. І. Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт. *Фізика*

- аеродисперсних систем.* 2020. № 58. С. 15-25. DOI: <http://dx.doi.org/10.18524/0367-1631.2020.58.206183>
13. Січка́р Т. Г., Рокицький М. О., Янчевський Л. К., Рокицька Г. В., Урсул К. В., Шут М. І. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі наповненого терморозширеним графітом поліхлортрифторетилену. *Фізика аеродисперсних систем.* 2022. № 60. С. 31-39. <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2022.60.265987>
 14. 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. P. 211.
 15. James E.M. *Polymer Data Handbook.* New York: Oxford University Press, 1999. 1264 p.
 16. Січка́р Т. Г., Рокицький М. О., Янчевський Л. К., Рокицька Г. В., Урсул К. В., Шут М. І. Вплив модифікації на фізико-механічні та релаксаційні властивості системи полімер – нанодисперсний графіт. *Фізика аеродисперсних систем.* 2021. № 59. С. 17-25. DOI: <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2021.59.227104>

UDC 678.01:[536+537]+678.046.2

Physical properties of PCTFE-TEG and PHTFE-TEG/SiO₂ nanocomposites

Taras Sichkar, Maksym Rokytskyi, Halyna Rokytska, Liudmyla Blagodarenko, Mykola Shut

Abstract. Polymeric nanocomposites based on polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) with a low content of dispersed thermally expanded graphite TRG and modified filler TRG/SiO₂, characterized by high electrophysical properties, were obtained. The features of the electronic structure of the composite surface have been investigated. The regularities of changes in the electrophysical properties of the composites depending on the content of fillers and temperature have been established. On the basis of studies and comparative analysis of the 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 have been investigated.

It has been established that the modified nanofiller is more active towards the polymer matrix than the unmodified one. The composites exhibit a double effect of the modified nanofiller on the matrix structure, which consists in the formation of a powerful crystal structure in the zones of influence of the nanofiller and amorphization of the polymer matrix in the peripheral zones. It has been found that the amorphization of the matrix results in a decrease in the area of temperature reflexes peaks on the temperature dependences of the specific heat capacity and a change in the absolute value of the temperature coefficient of linear expansion with an increase in the concentration of the modified TRG.

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

References

1. Semko, L. S., Chernysh, I. G., Revo, S. L., Dashevskij, N. N. (1992). *Mehanicheskie svojstva kompozicionnyh materialov na osnove polietilena i termorasshirennogo grafita*, *Mehanika kompozitnyh materialov*, **3**, 307–314. [in Russian]
2. Semko, L. S., Chernysh, I. G., Svincickij, N. I. (1994). *Dinamicheskie mehanicheskie svojstva kompozicionnyh materialov na osnove polietilena i termorasshirennogo grafita*, *Problemy prochnosti*, **7**, 84–91. [in Russian]
3. Semko, L. S., Popov, P. E., Kocherov, V. L. (1997). *Badanie wlaściwoci kompozytów z polipropylenu i grafitu termorozszerzalnego*, *Polimery*, **42** (4), 244–250. [in Polish]
4. Semko, L. S., Kruchek, Ya. I., Gorbik, P. P. (1997). *Suchasni pidhodi do stvorennya makrostrukturi polimernih kompozicijnih sistem*, *Himichna promislovist Ukrayini*, **4**, 46–50. [in Ukrainian]
5. Semko, L. S., Kruchek, Ya. I., Shevlyakov, Yu. A., Gorbik, P. P., Oranskaya, E. I. (2007). *Vliyanie dioksida titana na elektrosoprotivlenie i sensornye svojstva kompozicionnyh materialov i termorasshirennogo grafita*, *Neorganicheskie materialy*, **43** (4), 420–426. [in Russian]
6. Semko, L. S., Kruchek, Ya. I., Shevliakov, Yu. A., Dziubenko, L. S., Horbyk, P. P., Chuiko, O. O. (2005). *Vzaiemozv'язok mizh strukturoiu, elektrofizychnymy i sensornymy vlastyvostiamy kompozytsiinykh*

- materialiv na osnovi polivinilkhlorydu ta termorozshyrenoho hrafitu*, Fyzyka i khimiia tverdoho tila, **6** (4), 685–691. [in Ukrainian]
7. Semko, L. S., Shevliakov, Yu. A., Kruchek, Ya. I., Chuiko, O. O., Horbyk, P. P. (2004). *Vplyv hazopodibnykh spolk na elektrychni vlastyvyosti vuhlets-napovnenykh polimernykh kompozytsiinykh materialiv*, Dopovidi NAN Ukrainy, **6**, 100–106. [in Ukrainian]
 8. Briggs, D., Seah, M. P. (1983). *Practical surface eanalysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester.
 9. Makhno, S. M. (2008). *Elektrofizychni vlastyvyosti system polimer – ionnyi providnyk u nadvysokochastotnomu diapazoni*, Himiya, fizika i tehnologiya poverhnosti, **14**, 115–121. [in Ukrainian]
 10. Mudrak, I. M., Kotenok, O. V., Rokytskyi, M. O., Levandovskyi, V. V., Mishchenko, V. M., Makhno, S. M., Horbyk, P. P. (2010). *Elektrofizychni vlastyvyosti systemy pentaplast/iodyd sribla*, Fyzyka i khimiia tverdoho tila, **11** (1), 166–169. [in Ukrainian]
 11. Rokitsky, M. A., Gorbyk, P. P., Levandovsky, V. V., Makhno, S. M., Kondratenko, O. V., Shut, N. I. (2007). *Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in 8 - 12 GHz frequency region*, Functional Materials, **14** (1), 125–129.
 12. Sichkar, T. H., Rokytskyi, M. O., Yanchevskyi, L. K., Rokytska, H. V., Ursul, K. V., Shut, M. I. (2020). *Fyzyko-mekhanichni ta relaksatsiini vlastyvyosti systemy PKhTFE – nanodispersnyi hrafit*, Fyzyka aerodispersnykh system, **58**, 15-25. <http://dx.doi.org/10.18524/0367-1631.2020.58.206183>
 13. Sichkar, T. H., Rokytskyi, M. O., Yanchevskyi, L. K., Rokytska, H. V., Ursul, K. V., Shut, M. I. (2022). *Teplofizychni vlastyvyosti polimernykh kompozytiv na osnovi napovnenoho termorozshyrenym hrafitom polikhlorotryforetylenu*, Fyzyka aerodispersnykh system, **60**, 31-39. [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2022.60.265987>
 14. Rokytskyi, M. O., Shut, M. I., Sichkar, T. G., Rokytska, H. V., Shut, A. M., Ursul, K. V. (2022). *Heat properties of PCTFE - TEG and PHTFE - TEG/SiO₂ nanocomposites*, The International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2022)”: abstracts, Lviv.
 15. James, E. M. (1999). *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York.
 16. Sichkar, T. H., Rokytskyi, M. O., Yanchevskyi, L. K., Rokytska, H. V., Ursul, K. V., Shut, M. I. (2021). *Vplyv modyfikatsii na fyzyko-mekhanichni ta relaksatsiini vlastyvyosti systemy polimer – nanodispersnyi hrafit*, Fyzyka aerodispersnykh system, **59**, 17-25. [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2021.59.227104>

Про авторів / About the authors

Тарас Січкара, кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри загальної фізики та методики навчання фізики, Український державний університет імені Михайла Драгоманова, вул. Пирогова, 9, м. Київ, 01601, Україна;

Taras Sichkar, Candidate of Science in Physics and Mathematics, Professor, Department of General Physics and Teaching Methods of Physics, Dragomanov Ukrainian State University, 9 Pyrohov Str., Kyiv 01601, Ukraine;

Максим Рокицький, кандидат фізико-математичних наук, доцент, кафедра загальної фізики та методики навчання фізики, Український державний університет імені Михайла Драгоманова, вул. Пирогова, 9, м. Київ, 01601, Україна;

Maxym Rokytskyi, Candidate of Science in Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of General Physics and Teaching Methods of Physics, Dragomanov Ukrainian State University, 9 Pyrohov Str., Kyiv 01601, Ukraine;

Галина Рокицька, кандидат фізико-математичних наук, кафедра загальної фізики та методики навчання фізики, Український державний університет імені Михайла Драгоманова, вул. Пирогова, 9, м. Київ, 01601, Україна;

Halyna Rokytska, Candidate of Science in Physics and Mathematics, Department of General Physics and Teaching Methods of Physics, Dragomanov Ukrainian State University, 9 Pyrohov Str., Kyiv 01601, Ukraine;

Людмила Благодаренко, доктор педагогічних наук, професор, кафедра загальної фізики та методики навчання фізики, Український державний університет імені Михайла Драгоманова, вул. Пирогова, 9, м. Київ, 01601, Україна;

Liudmyla Blagodarenko, Doctor of Science in Pedagogy, Professor, Department of General Physics and Teaching Methods of Physics, Dragomanov Ukrainian State University, 9 Pyrohov Str., Kyiv 01601, Ukraine;

Микола Шут, академік Національної академії педагогічних наук України, доктор фізико-математичних наук, професор, кафедра загальної фізики та методики навчання фізики, Український державний університет імені Михайла Драгоманова, вул. Пирогова, 9, м. Київ, 01601, Україна;

Mykola Shut, Academician of the National Academy of Pedagogical Sciences of Ukraine, Doctor of Science in Physics and Mathematics, Professor, Department of General Physics and Teaching Methods of Physics, Dragomanov Ukrainian State University, 9 Pyrohov Str., Kyiv 01601, Ukraine.

Отримано / Received 14.02.2024
Доопрацьовано / Revised 07.05.2024