

УДК 678.743.2: 678.046.2: 537.311.3

Термомеханічні і електричні властивості сегрегованих полімерних наноконпозицій на основі полівінілхлориду та вуглецевих нанотрубок

Є.П. Мамуня¹, В.В. Левченко¹, Є.В. Лебедев¹, Ж. Буато²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ 02160, Україна, e-mail

²Laboratoire des Materiaux Polymeres et des Biomateriaux Universite Claude Bernard Lyon 1
15, Boulevard A. Latarjet, 69622, Lyon, France

Досліджені електропровідні сегреговані системи на основі полівінілхлориду (ПВХ) і вуглецевих нанотрубок (ВНТ), отримані методом гарячого компактування. Наповнювач утворює провідний каркас при ультранизькому значенні порогу перколяції $\phi_c = 0,045$ % об. Наявність макросітки наповнювача впливає на термомеханічні властивості ПВХ/ВНТ композицій, зумовлюючи появу в них високоеластичного стану. Модуль високоеластичності зростає з наповненням системи, що зумовлює підвищення жорсткості каркасу наповнювача.

Вступ

Вуглецеві нанотрубки являють великий інтерес як електропровідний наповнювач для полімерних композицій [1, 2]. Крім високої електропровідності вони демонструють унікальні термічні, оптичні і механічні властивості [3, 4]. Полімерною матрицею можуть слугувати як термопластичні, так і терморективні полімери, причому електричні характеристики композицій залежать від просторового розподілу наночастинок. Величина перколяційного порогу (тобто критичної концентрації провідного наповнювача, вище якої виникає провідність) сильно залежить від методу і техніки введення нанотрубок у полімерну матрицю, що зумовлено експериментальними труднощами в розділенні згорнутих і зплутаних нанотрубок і, як наслідок, наявністю агломератів. Експериментальні значення перколяційного порогу коливаються в широких межах, $\phi_c = 0,0025$ –4 % [5–9]. Але досягнуті низькі значення ϕ_c дуже привабливі, оскільки дають змогу отримати провідну композицію при надзвичайно малому вмісті нанотрубок. Такі низькі значення перколяційного порогу зумовлені високим співвідношенням довжина/діаметр нанотрубок, що може сягати 100–1000 і забезпечує наявність контактів між окремими нанотрубками при їх невеликій кількості.

Так звані сегреговані системи відрізняються від звичайних наповнених композицій тим, що наповнювач розподілений не статистично, а утворює упорядковану структуру у вигляді каркасу (або решітки) в полімерній матриці. В сегрегованих системах вдається досягти значно нижчої величини ϕ_c порівняно зі звичайними наповненими полімерами [10–13]. Такий упорядкований розподіл наповнювача реалізується,

наприклад, у полімерних сумішах, коли наповнювач локалізований в одній полімерній фазі або на міжфазній границі [14, 15]. Одним з доступних методів формування сегрегованої системи є компактування (пресування суміші порошків полімеру та наповнювача) при умові, що розмір полімерних частинок D значно перевищує розмір частинок наповнювача d [10–13, 16].

Попередні дослідження показали, що застосування цього методу до систем, які містять нанотрубки, дало змогу отримати композиції на основі ПВХ і ПЕ з ультранизьким значенням перколяційного порогу, $\phi_c = 0,04$ % [13]. Цей ефект досягається як за рахунок великого співвідношення довжина/діаметр нанотрубок, так і за рахунок упорядкованого розподілу наповнювача в полімерній матриці. Маючи такі цікаві властивості, ці системи потребують більш детального дослідження їхніх електричних, діелектричних і механічних характеристик.

Метою даної роботи було дослідження електропровідності і діелектричних властивостей сегрегованої системи на основі ПВХ, що містить нанотрубки, в залежності від концентрації наповнювача в широкому температурному інтервалі. Також являло інтерес дослідити зміну механічного стану композицій при варіюванні температури і його впливу на електричні і діелектричні характеристики.

Експериментальна частина

Матеріали. Для виготовлення наноконпозицій використовували полівінілхлорид (ПВХ) марки С-7058М (ГОСТ 14332) виробництва комбінату “Оріана” (Калуш, Україна). ПВХ був у вигляді порошку з середнім розміром частинок 100 мкм і густиною

1,37 г/см³. Як електропровідний наповнювач використовували багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) виробництва ТМСпецмаш (Київ, Україна). Діаметр вуглецевих нанотрубок (*d*) становив 12–20 нм, а довжина (*l*) ~десятьків мкм, виходячи з цього, відношення *l/d* становило величину ~1000. Густина нанотрубок була прийнята 2,045 г/см³ [13].

При виготовленні зразків порцію порошкового ПВХ ретельно перемішували з відповідною кількістю ВНТ (вміст наповнювача в композиціях дається в об'ємних відсотках). Отриману механічну суміш вміщували у сталеву форму, розігріту до 150 °С, і піддавали тиску 2 МПа впродовж 3 хв., після чого форму охолоджували в потоці повітря з середньою швидкістю 15 °С на хвилину. Зразки для досліджень електропровідності та діелектричних характеристик виготовляли у вигляді дисків діаметром 30 і товщиною 1,5 мм. Для термомеханічних вимірювань зразки були діаметром 12 і товщиною 1 мм.

Обладнання та вимірювання. Термомеханічні дослідження проводили на комп'ютеризованому оригінальному обладнанні для термомеханічного аналізу в режимі пенетрації. Індентор-пенетратор був діаметром 3 мм з плоским кінцем, навантаження на інденторі забезпечувало тиск на зразок 1 МПа, швидкість розігріву зразка становила 3 °С/хв. Точність вимірювання деформації становила 0,5 мкм.

Електропровідність зразків вимірювали на постійному струмі двохелектродною схемою за температури 22±2 °С за допомогою тераомметра Е6-13А. Значення електропровідності σ (См/см) обраховували зі співвідношення:

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

де: *R* (ом) – опір зразка, виміряний тераомметром; *h* (см) – товщина зразка, *S* (см²) – площа зразка. Дослідження температурної залежності електропровідності проводили при лінійній швидкості розігріву зразка 3 °С/хв.

Діелектричну проникність ϵ' вимірювали згідно з ГОСТ 22372-77 на частоті 1 кГц на цифровому вимірювачі ємності Е8-4. Вимірювання температурної залежності діелектричної проникності ϵ' проводили за таких же умов, як і для електропровідності.

Результати експерименту та їх обговорення

Структура композицій. Метод гарячого компактування, який був використаний для виготовлення

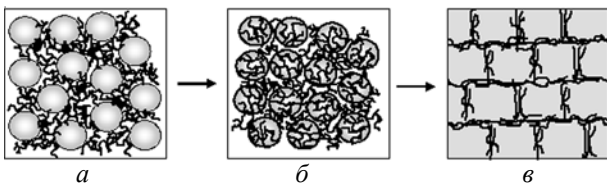


Рис. 1. Модель еволюції структури композиції ПВХ/ВНТ у процесі її формування методом компактування

композицій, дає змогу отримати сегреговану систему. Структурна модель, що показує еволюцію структури ПВХ/ВНТ композиції в процесі її формування, зображена на рис. 1. На першому етапі необхідно сформувати механічну суміш полімер–наповнювач, де наповнювач розподілений по поверхні частинок полімеру (рис. 1а, б). Якщо наповнювач покриває поверхню частинок полімеру рівномірним шаром без наявності агломератів, то можна сподіватися отримати провідну композицію з низьким значенням перколяційного порогу. Надалі механічна суміш компактується (пресується за підвищеної температури), при цьому частинки полімеру дещо деформуються, формуючи суцільну полімерну матрицю, але сегрегована структура наповнювача зберігається, утворюючи в полімерній матриці каркас з періодом *D*, що дорівнює розміру полімерної частинки (рис. 1в). У такій системі існують два значення концентрації наповнювача, середня ϕ , розрахована на весь об'єм композиції, і локальна $\phi_{лок}$, що відображає концентрацію наповнювача в стінках каркасу, при цьому $\phi_{лок} \gg \phi$. Запропоновані моделі, які описують залежність порогу перколяції від параметрів каркасної структури [10–12], і для випадку композицій, що містять нанотрубки, модель передбачає низькі значення перколяційного порогу ϕ_c [13].

Термомеханічні дослідження. Термомеханічний аналіз (ТМА) дає змогу дослідити зміну фізичного (або фазового) стану полімеру при варіюванні температури. На рис. 2 зображена термомеханічна крива просторово-структурованого полімеру в загальному вигляді [17]. На кривій 1 можна виділити області механічної деформації полімеру під дією навантаження, які, в залежності від температури, відповідають склоподібному, високоеластичному і в'язкоплинному

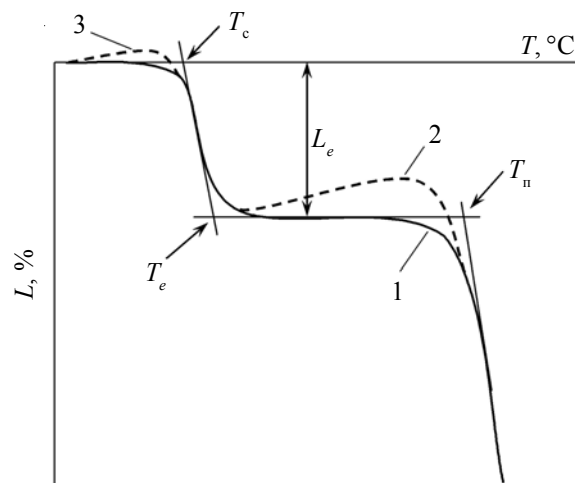


Рис. 2. Термомеханічна крива полімеру в загальному вигляді: 1 – крива для просторово-структурованого полімеру; 2 – за наявності в полімері внутрішніх напружень; 3 – термічне розширення полімеру у склоподібному стані

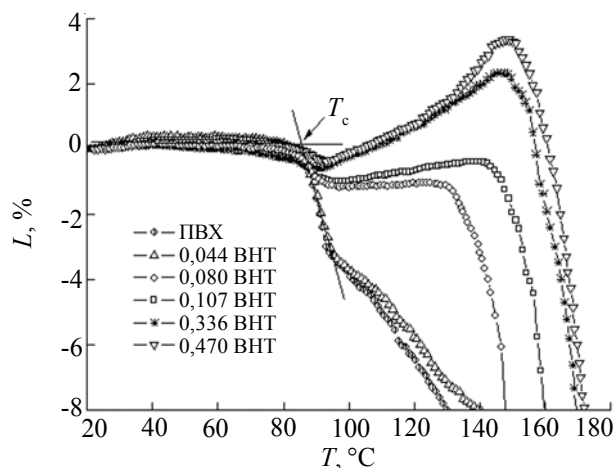


Рис. 3. Термомеханічні криві нанокомпозицій ПВХ/ВНТ з різним вмістом наповнювача (вміст наповнювача в % об. позначений на рисунку)

стану, та значення температур, які відповідають переходу до кожного стану. T_g – це температура склування полімеру, вище якої він переходить у високоеластичний за температури T_g . Цей стан можна охарактеризувати також значенням рівноважної високоеластичної деформації L_e [18]. З подальшим підвищенням температури, за T_g , полімер переходить у в'язкоплинний (пластичний) стан. Релаксація внутрішніх напружень за $T > T_g$, які можуть існувати в полімері нижче температури склування, приводить до деякого зменшення високоеластичної деформації L_e (крива 2). В склоподібному стані можливий прояв деформації полімеру з протилежним знаком, що спричиняється термічним розширенням полімеру (крива 3).

На рис. 3 показані термомеханічні криві композицій ПВХ/ВНТ з різним вмістом нанотрубок. Відносна деформація L (%) розраховувалася зі співвідношення:

$$L = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100,$$

де: ΔL (мкм) – деформація зразка, L_0 (мкм) – початкова товщина зразка. На всіх кривих ТМА при переході від склоподібного до високоеластичного стану спостерігається стрибкоподібна зміна деформації, причому найбільша величина деформації характерна для чистого ПВХ і з вмістом 0,04 % ВНТ і в міру збільшення концентрації наповнювача вона зменшується. Ця деформація асоціюється з високоеластичною деформацією L_e , з якої можна розрахувати рівноважний модуль високоеластичності E_e [19]:

$$E_e = \frac{F \cdot 100}{L_e},$$

де: F (МПа) – тиск на зразок, L_e (%) – відносна величина високоеластичної деформації. Для всіх досліджених композицій значення E_e та T_g дані в таблиці. Як видно, величина T_g не змінюється, тоді як значення E_e

стрілко збільшується при концентрації наповнювача вище 0,04 % (тобто вище порогу перколяції, який дорівнює 0,045 %, див. далі), що вказує на формування жорсткого каркасу наповнювача в об'ємі полімерної матриці, який впливає на механічні властивості композиції.

Чітко виражена область високоеластичного стану (плато високоеластичності) проявляється при концентраціях ВНТ вище 0,04 %. Для цієї композиції, як і для чистого ПВХ, область високоеластичності розмита, що можна пояснити вкладом пластичної деформації вже за температур, близьких до T_g . Наявність вираженого плато високоеластичності характерне для просторово-структурованих полімерів [17, 20], тоді як ПВХ є лінійним полімером. Отже, поява цієї області спричинена формуванням просторової макроскопічної сітки наповнювача з періодом, що дорівнює D – розміру частинок наповнювача. Така сітка, сформована з нанотрубок, зумовлює появу високоеластичного стану ПВХ-композицій за наявності достатньо сильної фізичної взаємодії між полімерною матрицею і наповнювачем. Подібна поведінка термомеханічних кривих спостерігалася для систем ПЕ/ВНТ у роботі [21]. Автори пояснюють появу області високоеластичного стану, пов'язану з ростом концентрації наповнювача тим, що нанотрубки, утворюючи сітку в полімерній матриці, блокують рухливість макромолекул поліетилену. Характерно, що протяжність плато високоеластичності збільшується з ростом концентрації наповнювача, тобто температура T_g зсувається в високотемпературну область (див. табл.). Це вказує на зростання жорсткості каркасу (сітки) при наповненні, що стримує перехід полімерної матриці у в'язкоплинний стан, і корелює з підвищенням значень E_e .

При зростанні вмісту наповнювача вище 0,1 %, плато високоеластичності набуває вигляду, характерного для систем з релаксацією внутрішніх напружень, тобто з ростом температури величина L_e дещо зменшується. З кривих видно, що при високих ступенях наповнення цей ефект значно зростає.

Слід відмітити ще один ефект, який проявляється на кривих ТМА. Деформація композицій, яка відповідає їх температурному розширенню (крива 3 на рис. 2), спостерігається тільки в області низьких температур 20–37 °С, вище 37–40 °С вона змінюється

Таблиця. Параметри термомеханічних кривих нанокомпозицій з різним вмістом наповнювача

φ , % об.	T_g , °С	T_e , °С	T_p , °С	E_e , кг/см ²
0	87	93	-	292
0,040	86	95	-	282
0,080	85	93	131	808
0,107	85	92	146	731
0,336	86	91	148	1371
0,470	87	93	150	1542

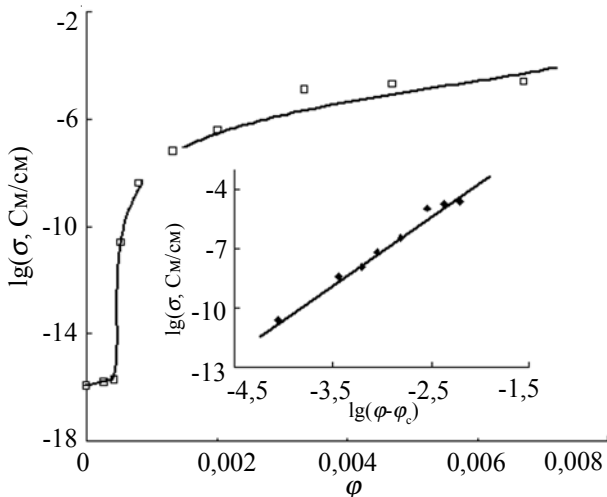


Рис. 4. Залежність електропровідності нанокомпозитів ПВХ/ВНТ від вмісту наповнювача (в об. долях). На вставці – скейлінгова залежність $\lg \sigma \sim \lg (\varphi - \varphi_c)$ для визначення параметрів рівняння (1)

повільною деформацією протилежного знака. Це вказує на наявність слабого температурного переходу в цій області.

Як видно з таблиці, T_c визначена з кривих ТМА, залишається постійною з ростом концентрації наповнювача. Хоча поблизу поверхні наповнювача може існувати розрихлений граничний шар полімеру, в якому молекулярна рухливість полегшена [22] і, відповідно, він має нижчу T_c . Цей граничний шар зі зниженою величиною T_c зв'язаний з каркасом наповнювача. Модель сегрегованої системи [11, 12] передбачає, що хоча середня концентрація наповнювача низька, локальна концентрація в стінці каркасу близька до граничної. При наповненні відбувається тільки зростання числа шарів наповнювача в стінці каркасу, де локальна концентрація залишається максимальною, тоді як основний об'єм полімеру незаповнений. В такому випадку наповнення веде до збільшення розрихленої граничної області полімеру в стінці каркасу і до перекривання граничних шарів полімеру навкруг окремих нанотрубок. Таким чином, ця розрихлена область полімеру зі зниженою температурою склування, локалізована в стінці каркасу наповнювача, тоді як більша частина полімеру, що розподілений між стінками каркасу, перебуває в незбуреному стані. Очевидно, що внесок розрихленого шару в загальний процес молекулярної рухливості полімерної матриці незначний.

Електропровідність композицій. Концентраційна залежність електропровідності композицій ПВХ/ВНТ подана на рис. 4. Як видно, при збільшенні концентрації ВНТ спостерігається різкий підйом провідності σ на декілька десяткових порядків за концентрації наповнювача вище 0,04 %. Провідність двофазних систем в області вище порога перколяції

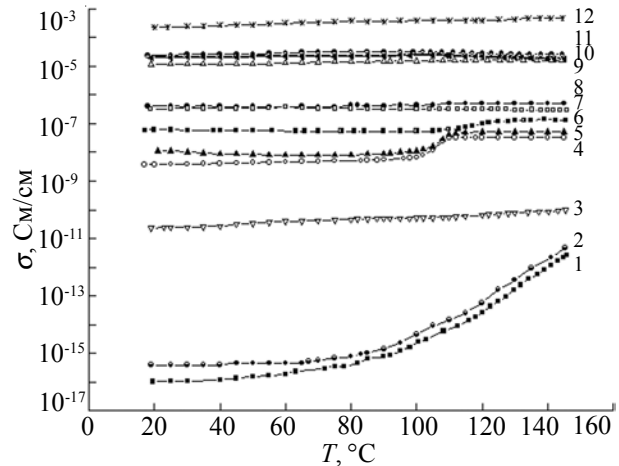


Рис. 5. Температурні залежності електропровідності нанокомпозитів ПВХ/ВНТ від вмісту нанотрубок. Вміст ВНТ у нанокомпозитах: 0 – 1; 0,044 – 2; 0,054 – 3; 0,08 – 4; 0,107 – 5; 0,134 – 6; 0,201 – 7; 0,268 – 8; 0,336 – 9; 0,470 – 10; 0,672 – 11 і 100 % об. – 12

описується рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t \quad (1)$$

Використовуючи скейлінгову залежність $\lg \sigma \sim \lg (\varphi - \varphi_c)$, яка зображена на вставці до рис. 4, можна визначити значення порога перколяції φ_c , величину критичного індекса t і величину передекспонента σ_0 . Такий розрахунок дає значення $\varphi_c = 0,045$ %, $t = 3,5$ і $\sigma_0 = 2,3 \cdot 10^3$ СМ/СМ. Як видно, досягнуто дуже низьке значення перколяційного порогу, яке співпадає з даними, отриманими в роботі [13]. Таким чином, сегрегований стан наповнювача в композиціях ПВХ/ВНТ дає можливість отримати електропровідну систему за його мінімального вмісту.

Величина критичного індексу t значно вища, ніж теоретичне значення $t \approx 2$. Це може бути зумовлено нестатистичним упорядкованим розподілом провідної фази в полімерній матриці, оскільки значення $t \approx 2$ передбачає випадковий (статистичний) розподіл провідних частинок у непровідному середовищі [23].

Температурні залежності електропровідності композицій ПВХ/ВНТ подані на рис. 5. Як видно, при збільшенні вмісту наповнювача, характер залежностей змінюється. Для чистого ПВХ і композиції з вмістом 0,04 % ВНТ (тобто нижче порога перколяції) провідність росте з підвищенням температури (криві 1, 2). Це дає можливість припустити йонний характер провідності в цих системах, оскільки наростання провідності з температурою є ознакою йонної провідності і спричиняється підвищенням рухливості йонів. Ці криві складаються з двох ділянок зі зломом за температури склування. Перехід із склоподібного в високоеластичний стан приводить до більш сильної залежності провідності від температури, що можна пояснити полегшенням руху йонів у стані полімеру з

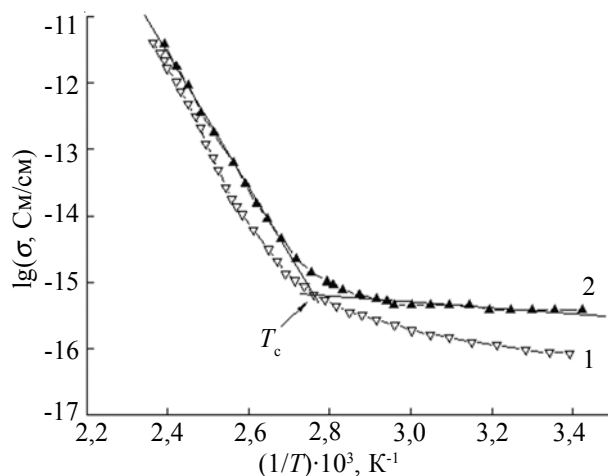


Рис. 6. Температурні залежності електропровідності чистого ПВХ і наноконпозиції ПВХ/ВНТ із вмістом ВНТ 0,044 % об. в координатах рівняння (2)

підвищеною молекулярною рухливістю.

На рис. 6 ці залежності подані в координатах рівняння Ареніуса

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

де: E – енергія активації провідності, k – константа Больцмана. Розрахунок енергій активації для першої і другої ділянок дає значення для температур вище і нижче T_c відповідно: для чистого ПВХ величина E дорівнює 23,0 і 2,1 ккал/моль, для наповненої композиції величина E (ПВХ+0,04 % ВНТ) дорівнює 19,0 і 0,9 ккал/моль. Як видно, перехід через температуру склування різко підвищує величину енергії активації внаслідок зростання рухливості йонів вище T_c . Такі величини енергії активації характерні для випадку йонної провідності, наприклад у системі ПВА/ H_3PO_4 знайдені близькі значення E [24]. Вплив температури (вище або нижче склування) на енергію активації дає змогу включити сегментальну рухливість у процес переносу заряду за йонним механізмом [25]. При цьому враховується і зміна в'язкості середовища за підвищення температури, що в свою чергу впливає на рухливість йонів.

Навіть незначне перевищення порогу перколяції приводить до різкої зміни характеру провідності, так при вмісті 0,054 % ВНТ величина провідності різко зростає і спостерігається дуже слабка залежність σ від температури (рис. 5, крива 3). Це свідчить про перехід до електронної провідності за фазою наповнювача. З подальшим зростанням вмісту ВНТ у температурному діапазоні 20–150 °С величина провідності композицій ПВХ/ВНТ не залежить від температури і не зазнає ніяких змін в області склування (криві 4–11). Тільки для композицій в діапазоні концентрацій ВНТ від 0,080 до 0,134 % (криві 4–6) спостерігається слаб-

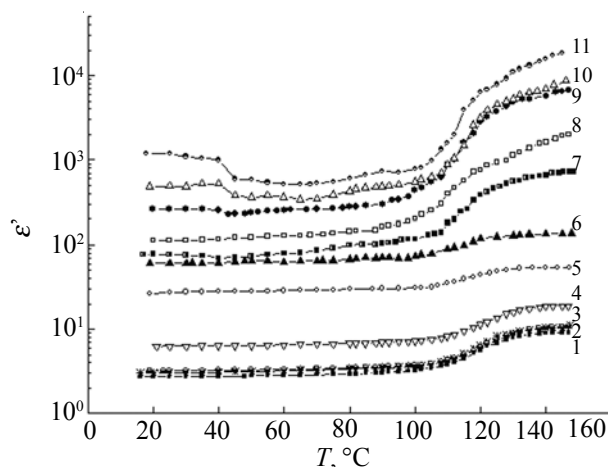


Рис. 7. Температурна залежність діелектричної константи від вмісту наповнювача. Вміст ВНТ в наноконпозиціях: 0 – 1; 0,027 – 2; 0,044 – 3; 0,054 – 4; 0,08 – 5; 0,107 – 6; 0,134 – 7; 0,201 – 8; 0,268 – 9; 0,336 – 10 і 0,672 % об. – 11

кий зсув провідності в інтервалі температур 100–110 °С, що істотно вище температури склування. Вимірювання провідності нанотрубок (крива 12) показало незалежність величини σ від температури, відповідно температурна залежність електропровідності композицій ПВХ/ВНТ, яка визначається провідністю за фазою наповнювача, має такий же характер.

Діелектричні властивості. Температурна залежність діелектричної проникності ϵ' композицій ПВХ/ВНТ від вмісту наповнювача показана на рис. 7. Величина ϵ' істотно зростає при збільшенні концентрації наповнювача в композиціях, що, очевидно, зумовлено внеском провідності в релаксаційний процес. Можливо також дає внесок підвищення молекулярної рухливості в граничному шарі полімеру, який локалізований в стінці каркасу наповнювача.

Для всіх залежностей характерне стрибкоподібне підвищення ϵ' в температурному інтервалі 102–127 °С, причому цей інтервал не залежить від ступеня наповнення. Цей ефект важко пов'язати зі зміною стану полімеру, що відбувається при склуванні, оскільки вказаний температурний інтервал на 15–35 °С вище температури склування. Звичайно α -релаксаційний процес, що відповідає переходу від склоподібного до високоеластичного стану і пов'язаний з розморожуванням рухливості молекулярних сегментів, повинен співпадати з температурним інтервалом склування. Автори [26] знайшли подібний ефект для композицій ПММА, наповнених SiO_2 , в яких релаксаційний процес відбувався на ~ 30 °С вище температури склування ПММА, визначеної методом ДСК. Автори пояснюють таку невідповідність тим, що це підвищене значення температури відповідає не чистому α -релаксаційному процесу, пов'язаному з сегментальною рухливістю, а змішаному $\alpha\beta$ -процесу, де беруть участь як

релаксанти, ще й бокові групи, які звичайно зумовлюють наявність β -релаксації. Можливо такий ефект притаманний полімерам з полярними боковими групами, в тому числі і ПВХ.

На кривих рисунка 7, які відповідають великому вмісту наповнювача, проявляється зсув величини ϵ' в інтервалі 40–45 °С. Ці зміни відповідають низькотемпературному переходу за температури 37–40 °С, який був виявлений на кривих ТМА і природа якого незрозуміла.

Висновки

Таким чином, отримані результати дали змогу встановити:

– методом гарячого компактування суміші ПВХ/ВНТ можна отримати сегреговані системи, в яких наповнювач – вуглецеві нанотрубки, утворює провідний каркас при ультранизькому значенні порогу перколяції $\varphi_c = 0,045$ % об. Чистий ПВХ і наповнений з вмістом ВНТ нижче порогу перколяції проявляють йонну провідність із сильною залежністю від температури в області $T > T_c$, що зумовлено зростанням рухливості йонів у високоеластичному стані полімеру та її залежності від в'язкості середовища. Збільшення концентрації нанотрубок вище порогу перколяції веде до появи електронної провідності за фазою наповнювача,

яка не залежить від температури, що є наслідком незмінності провідності ВНТ у досліджуваному інтервалі температур;

– величина діелектричної константи ϵ' зростає при збільшенні концентрації наповнювача в композиції, що зумовлено внеском провідності в процес діелектричної релаксації. Стрибокподібне підвищення ϵ' в інтервалі 102–127 °С, що значно вище T_c , може бути пояснено наявністю змішаного $\alpha\beta$ -процесу замість α -процесу, який відповідає склуванню;

– формування каркасу наповнювача при концентрації ВНТ вище порогу перколяції приводить до виникнення плато високоеластичності на кривих ТМА, що зумовлено стримуючою дією каркасу на перехід полімеру у в'язкоплинний стан. Істотне збільшення величини модуля E_c вказує на зростання жорсткості каркасу при збільшенні вмісту наповнювача. Незалежність температури склування від вмісту нанотрубок, незважаючи на їх високу питому поверхню, пов'язана з тим, що граничні шари полімеру з розрихленою структурою і зменшеною величиною T_c локалізовані в стінці каркасу, тоді як основна частина полімеру між стінками каркасу знаходиться в первісному стані з незмінною T_c .

Література

- Ramirez A.P. // Bell Labs Techn. J. – 2005. – V.10(3). – P. 171–185.
- Popov V.N. // Mater. Sci. Eng. – 2004. – V.43R. – P. 61–102.
- Thostenson E.T., Ren Z., Chou T-W. // Compos. Sci. Technol. – 2001. – V.61. – P. 1899–1912.
- Moniruzzaman M., Winey K.I. // Macromolecules. – 2006. – V.39. – P. 5194–5205.
- Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H. // Polymer. – 2003. – V.44. – P. 5893–5899.
- Martin C.A., Sandler J.K.W., Shaffer M.S.P., Schwarz M.K., Bauhofer W., Schulte K., Windle A.H. // Compos. Sci. Technol. – 2004. – V.64. – P.2309–2316.
- Smith J.G., Connell J.W., Delozier D.M., Lillehei P.T., Watson K.A., Lin Y., Zhou B., Sun Y.P. // Polymer. – 2004. – V.45. – P. 825–836.
- Zhang Q., Rastogi S., Chen D., Lippits D., Lemstra P.J. Carbon. – 2006. – V.44. – P. 778–785.
- Li Z., Luo G., Wei F., Huang Y. // Compos. Sci. Technol. – 2006. – V.66. – P. 1022–1029.
- Lux F. // J. Mater. Sci. – 1993. – V.28. – P. 285–301.
- Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Lebedev E.V., Pissis P. // Europ. Polym. J. – 2002. – V.38. – P. 1887–1897.
- Lebovka N., Lisunova M., Mamunya Ye.P., Vygorovskii N. // J. Phys., D: Appl. Phys. – 2006. – V.39. – P. 1–8.
- Lisunova M.O., Mamunya Ye.P., Lebovka N.I., Melezhyk A.V. // Europ. Polym. J. – 2007. – V.43. – P. 949–958.
- Mamunya Ye.P. // J. Macrom. Sci. – Phys. – 1999. – B38, N5–6. – P. 615–622.
- Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. // Polym. Eng. Sci. – 2002. – 42, N 1. – P. 90–100.
- Kusy R.P., Corneliussen R.D. // Polym. Eng. Sci. – 1975. – 15, N 2. – P. 107–112.
- Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М: Наука, 1979. – 236 с.
- Nielsen L.E. Mechanical properties of polymers and composites, V. 2. NY: Marcel Dekker Inc., 1974. – 284 p.
- Парамонов Ю.М., Артемов В.Н., Клебанов М.С. // В сб. Реакционноспособные олигомеры, полимеры и материалы на их основе. – М: НПО Пластик, 1976. – Вып. 3. – С. 81–86.
- Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М: Высшая школа, 1972. – 320 с.
- Li C., Wu J., Zhao J., Zhao D., Fan Q. // Europ. Polym. J. – 2004. – V.40. – P. 1807–1814.
- Ю.С. Лунатов. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М: Химия, 1991. – 264 с.
- Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. – London: Taylor and Francis, 1992.
- Margolis J.M., ed. Conductive polymers and plastics. – NY: Chapman and Hall, 1989. – 185 p.

25. Seanor D.A., ed. Electrical properties of polymers. – NY: Academic Press, 1982. – 376 p.
26. Li C., Wu J., Zhao J., Zhao D., Fan Q. // Europ. Polym. J. – 2004. – V.40. – P. 1807–1814.

Надійшла до редакції 23 липня 2008 р.

Термомеханические и электрические свойства сегрегированных полимерных нанокomпозиций на основе поливинилхлорида и углеродных нанотрубок

Е.П. Мамуня¹, В.В. Левченко¹, Е.В. Лебедев¹, Ж. Буато²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе 48, Киев 02160, Украина

²Laboratoire des Materiaux Polymeres et des Biomateriaux Universite Claude Bernard Lyon1
15, Boulevard A. Latarjet, 69622, Lyon, France

Исследованы электропроводящие сегрегированные системы на основе поливинилхлорида (ПВХ) и углеродных нанотрубок (УНТ), полученные методом горячего компактирования. Наполнитель образует проводящий каркас при ультранизком значении порога перколяции $\varphi_c = 0,045$ % об. Наличие макросетки наполнителя влияет на термомеханические свойства ПВХ/УНТ композиций, определяя появление в них высокоэластического состояния. Модуль вискоэластичности растет с наполнением системы, что обуславливает повышение жесткости каркаса наполнителя.

Termomechanical and electrical properties of segregated polymer nanocomposites based on polyvinyl chloride and carbon nanotubes

Ye.P. Mamunya¹, V.V. Levchenko¹, E.V. Lebedev¹, G. Boiteux²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

²Laboratoire des Materiaux Polymeres et des Biomateriaux Universite Claude Bernard Lyon1
15, Boulevard A. Latarjet, 69622, Lyon, France

Conductive segregated systems based on polyvinyl chloride (PVC) and carbon nanotubes (CNT) obtained by hot-compacting have been studied. The filler creates the conductive skeleton at ultra-low value of the percolation threshold $j_c = 0,045$ vol.%. The presence of the filler macro-network influences on the termomechanical properties of PVC/CNT composites that leads to the creation of high-elastic behavior. Elastic module increases with the filling of system that reflects the increase of rigidity of the filler skeleton.