

УДК 678.01:534+678.046.2

**Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В.,  
Урсул К.В., Шут М.І.**

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна  
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна  
E-mail: maksalrokitkiy@gmail.com*

### **Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт**

*Ультразвуковим методом досліджувався вплив нанорозмірного карбонового наповнювача на фізико-механічні та релаксаційні властивості полімерного композиту на основі поліхлортрифторетилену. Нанорозмірний наповнювач отримували шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту. Розроблено і описано методику попереднього визначення порогу перколяції. Досліджена інверсія механічних властивостей композитів при переході через поріг перколяції. Показано, що при виготовленні композитів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та розрихлення матриці.*

***Ключові слова:** полімер, поліхлортрифторетилен, терморозширений графіт, модуль пружності, поглинання.*

**1. Постановка задачі.** Підвищений інтерес до розробки і вивчення властивостей полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) зумовлений можливістю суттєвого поліпшення фізичних властивостей композицій по відношенню до вихідних компонентів. ПКМ можуть набувати унікальних властивостей, які визначаються властивостями як полімерної матриці, так і наповнювача.

Створення композиційних матеріалів має базуватись на використанні наповнювача в ультрадисперсному стані, коли їх розмір стає співрозмірним з радіусом дії сил міжатомної взаємодії. Використання нанорозмірних складових для одержання композиційних матеріалів дозволяє регулювати їх фазовий стан і структуру. Одним із важливих факторів, що призводить до поліпшення їх функціональних властивостей є також рівномірний розподіл високодисперсних частинок в полімерній матриці при одержанні ПКМ.

Використання графітових матеріалів в якості наповнювачів є надзвичайно перспективним. ПКМ на основі графітомістких матеріалів викликають зацікавленість ще й тому, що вони мають властивості металів (високі електропровідність та теплопровідність) і, разом з тим, такі характеристики, як низька питома вага, корозійна стійкість, інертність по відношенню до багатьох агресивних середовищ тощо.

Особливе місце серед вуглецевих матеріалів займає терморозширений графіт (ТРГ), отриманий шляхом глибокої термохімічної обробки природного дисперсного графіту [1, 2], що супроводжується розділенням графітових шарів. Відсутність функціональних груп на поверхні графітових пластинок сприяє агрегуванню матеріалу в кластери мікронного розміру. Наповнені ТРГ матері-

али відрізняються високою анізотропією фізичних властивостей [3]. Вздовж графітових площин коефіцієнт теплопровідності досягає рівня теплопровідності міді, а в перпендикулярному напрямі може бути на два порядки менше.

Встановлено, що в різних ПКМ на основі полімер + ТРГ поріг перколяції (перехід з електрично непровідного в провідний стан) відбувається при досить низьких концентраціях ТРГ. Величина порогу перколяції залежить від хімічної природи компонентів, їх властивостей, технологічних умов приготування та методів випробування. Наявність досить низьких порогів перколяції в компози-тах з ТРГ свідчить про схильність його частинок до ефективного (з точки зору електропереносу) макроструктурування в середовищі полімерної матриці.

**Метою даної роботи** було з'ясування впливу нанорозмірного наповнювача на властивості ПКМ та дослідження фізико-механічних властивостей системи поліхлортрифторетилен + нанокарбон.

Поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ, торгова марка – фторопласт-3) – типовий представник класу кристалоаморфних полімерів. Він зручний для дослідження фізико-механічних властивостей, тепло- і електропереносу та молекулярної рухливості. Макромолекули ПХТФЕ побудовані з принципово здатних до кристалізації лінійних гнучких ланцюгів.

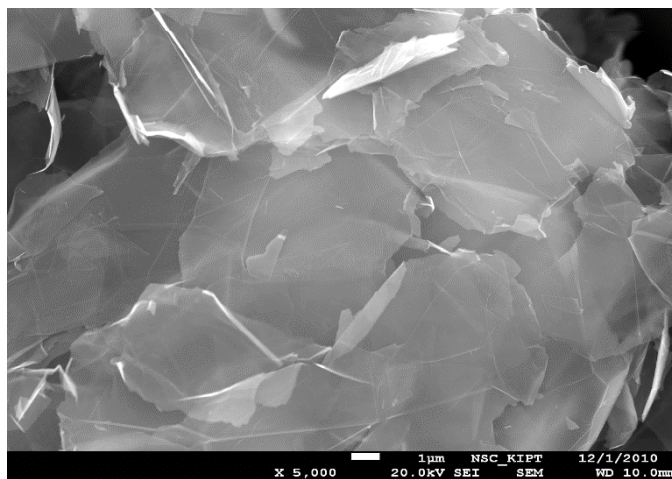
Мономерна ланка ПХТФЕ є асиметричною, має постійний дипольний момент. Завдяки наявності більш об'ємного порівняно з фтором атому хлору (ковалентні радіуси відповідно дорівнюють 0,72 та 0,99 Å) швидкість кристалізації ПХТФЕ дещо менша від високотрифторних полімерів. Це дає йому ще одну перевагу – можливість змінювати в широких межах ступінь кристалічності (0,35 – 0,85 %) та морфологію.

ПХТФЕ гідрофобний, має низьку паро- і газопроникність, відрізняється високою атмосферною і хімічною стійкістю. Він стійкий до дії агресивних середовищ: кислот різної концентрації, сильних окиснювачів (перекис водню, озон, рідкий кисень, газоподібний фтор і хлор, хромова суміш), розчини лугів, солей та ін. Полімер екологічно чистий, радіаційно стійкий [4 - 6]. Завдяки цінним якостям ПХТФЕ широко використовується в хімічній, радіотехнічній, фармацевтичній, авіаційній та ін. галузях виробництва.

ПХТФЕ промислового виробництва – порошок у вигляді кульок, що частково агрегуються між собою. Розміри кульок ~ 200 нм [5]. Він успішно використовується в якості зв'язуючого для виготовлення ПКМ.

Наповнювач – нанокарбон отримували шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту в ультразвуковій ванні.

**2. Експериментальна частина.** Для одержання терморозширеного графіту було проведено диспергування в спиртовому акустичному середовищі. Терморозширений графіт ( $m = 1,0$  г) заливали етиловим спиртом (150 мл) і обробляли ультразвуком за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А протягом (5 + 5) хв. на частоті 22 кГц з перервою для охолодження суміші до кімнатної температури. Вміст посудини об'ємом 300 мл (скло, конічна форма, шийка діаметром ~ 3 ÷ 4 см) центрифугували за швидкості 500 об/хв. Після охолодження суміш виливали в закриту посудину.



**Рис.1.** Електронно-мікроскопічне зображення диспергованого ТРГ (нанокарбовоних пластинок)

Диспергований ТРГ висушували за температури  $T \sim 363$  К до повного видалення спирту і вміщували в герметично закриту посудину. Результати електронної мікроскопії свідчать (рис. 1), що дисперговані частинки ТРГ мають форму пластин ( $d \sim 5 - 10$ ) нм змінної товщини, ефективний розмір яких не перевищує 25 – 40 нм.

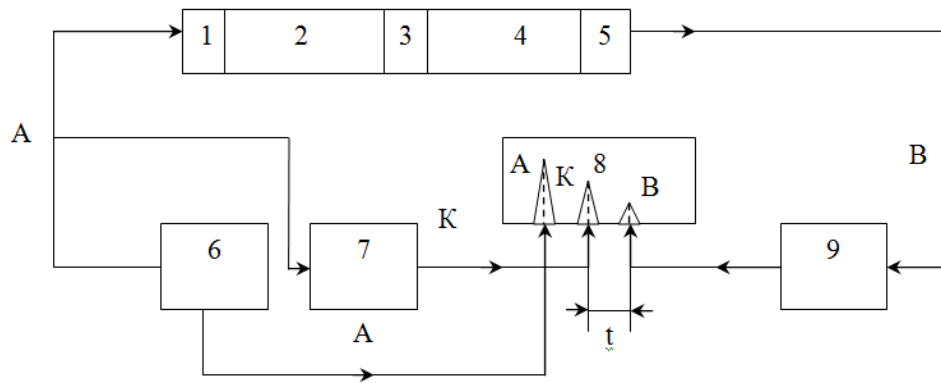
Для одержання ПКМ з різним вмістом компонентів після диспергування у суміш терморозширеного графіту та етилового спирту додавали порошкоподібний полімер (ПХТФЕ). Суміш, періодично перемішуючи, нагрівали ( $T \sim 363$  К) до повного видалення спирту. З порошкоподібних полімерних композитів готували зразки для дослідження методом термічного пресування за однакових баротермічних і часових умов в автоматичному режимі.

На основі теоретичних розрахунків для переробки ПКМ у виробі обрано наступний температурний режим: швидкість нагрівання – 3 К/хв; температура пресування  $T = 523$  К; витримка розплаву при температурі пресування і тиску  $p = 30$  МПа – 20 хв.; охолодження – під тиском зі швидкістю 2 К/хв.

Для попереднього визначення порогу перколяції було розроблено експрес-методику та виготовлено пристрій для проведення досліджень. Суть способу зводиться до виявлення стрибкоподібної зміни електричного опору диспергату (механічна суміш етилового спирту - діелектрику та нанодисперсного графіту - провідника з відомими масами) в процесі випаровування спирту і заміни залишку спирту - діелектрика тією ж масою полімеру - діелектрика.

Пристрій (комірка) для попереднього виявлення і оцінки порогу перколяції був обладнаний двома нікелевими електродами, зануреними в диспергат. Безпосередньому вимірюванню підлягав електричний опір диспергату між електродами. Після визначення порогу перколяції в системі етиловий спирт – нанодисперсний графіт шляхом випаровування спирту до стрибкоподібного (на 2-3 порядки величини) зменшення опору в суміш диспергату додавали масу дисперсного ПХТФЕ, що відповідає масі залишку спирту.

З метою забезпечення аналізу зміни фізико-механічних властивостей були проведені ультразвукові дослідження системи на різних частотах (5, 7,5 та 10



**Рис. 2.** Блок-схема приладу для вимірювання швидкості поширення та поглинання ультразвуку в полімерах та ПКМ: 1 – випромінювач; 2 і 4 – буферні стержні; 3 – досліджуваний зразок; 5 – приймач; 6 – генератор; 7 та 9 – підсилювачі; 8 – система автоматичного вимірювання часових інтервалів між імпульсами і співвідношення амплітуд

МГц). Досліджувались фізико-механічні характеристики системи (дійсна складова модуля пружності  $E'$ , уявна складова модуля пружності, або модуль втрат  $E''$ , тангенс кута механічних втрат  $\operatorname{tg}\delta$ , коефіцієнт поглинання ультразвуку  $\alpha$  та стрибок поглинання ультразвуку при зміні частоти  $\Delta\alpha$ ) [7, 8]. Вказані характеристики визначались суміщеним методом. Суть методу полягає в суміщенні можливостей ехо-імпульсного та імпульсного фазового методів, що забезпечує можливість вимірювання УЗ характеристик матеріалів із відносно високим поглинанням.

Сутність методу зводиться до наступного (рис. 2): електричний ударний імпульс А, що збуджується генератором 6, перетворюючись у випромінювачі 1 в ультразвуковий імпульс (фазо-імпульс) поширюється в системі: буферний стержень 2 – досліджуваний зразок 3 – другий буферний стержень 4 – приймач 5. Одночасно, випромінювач 1 є приймачем ехо-імпульсу, відбитого від межі двох середовищ: – буферний стержень 2 – зразок 3. Таким чином, на систему автоматичного вимірювання часу 8 через підсилювачі потужності 9 і 7 подаються два імпульси: перший імпульс В, що пройшов довжини буферних стержнів (2 і 4) (довжина стержнів 2 і 4 рівні між собою) і товщину досліджуваного зразка 3; та другий імпульс К, що пройшов дві довжини буферного стержня 2. Проміжок часу  $\tau$  між імпульсами В і К, що надійшли до системи автоматичного відліку часу 8, характеризує час проходження ультразвукового імпульсу в досліджуваному зразку 3, а співвідношення амплітуд імпульсів В і К залежить від коефіцієнта поглинання досліджуваного зразка.

Вимірювальний комплекс 8 дозволяє автоматично визначати часовий інтервал  $\tau$  між імпульсами В і К, а отже, швидкість поширення ультразвукових імпульсів (оскільки  $C = \frac{l}{\tau}$ , де  $l$  – товщина досліджуваного зразка), та співвідношення амплітуд, що дає можливість знайти коефіцієнт поглинання  $\alpha$  ультразвукових коливань у досліджуваному зразку ( $A = A_0 e^{-\alpha dx}$ , де  $A$  і  $A_0$  – значення амплітуд імпульсів відповідно В і К).

Такі міркування справедливі для випадку, коли довжина стержнів 2 ( $l_1$ ) і 4 ( $l_2$ ) однакові. Вони будуть справедливими і в усіх інших випадках, коли довжина буферних стержнів  $l_1 \neq l_2$ . Нехай, довжина досліджуваного зразка 3 дорівнює  $l$  і швидкість поширення ультразвукового імпульсу через нього  $C$ . Тоді час проходження імпульсу К  $\tau_K = \frac{2l_1}{c_1}$ , а імпульсу В  $\tau_B = \frac{l_1}{c_1} + \frac{l_2}{c_2} + \frac{l}{c}$ , і через досліджуваний зразок  $\tau_B - \tau_K = \frac{l_2}{c_2} + \frac{l}{c} - \frac{l_1}{c_1}$ . Після перемикавання вимірювача 1 працює як приймач 5, а приймач 5 – як випромінювач 1:

$$\tau'_K = \frac{2l_2}{c_2}; \tau'_B = \frac{l_1}{c_1} + \frac{l_2}{c_2} + \frac{l}{c}; \tau'_B - \tau'_K = \frac{l_2}{c_2} + \frac{l}{c} - \frac{l_1}{c_1}.$$

При цьому  $\frac{(\tau'_B - \tau'_K) + (\tau_B - \tau_K)}{2} = \frac{l}{c}$ .

Таким чином, навіть при суттєво різній довжині буферних стержнів достатньо провести два вимірювання і обчислити півсуму різниці часу  $\tau_B - \tau_K$  та  $\tau'_B - \tau'_K$ , яка дорівнює часу проходження ультразвуку в зразку.

Використання способу співставлення імпульсно-фазового та ехо-імпульсного методів дозволяє спростити вимірювання швидкості поширення і поглинання ультразвуку, виключаючи з вимірювань час проходження імпульсу в буферних стержнях, що дає можливість обійтися без попереднього градування вимірювальної комірки і, таким чином, спрощує вимірювання та підвищує їх точність.

Розрахунки та аналіз результатів вимірювань показують: відносна похибка визначення швидкості поширення ультразвуку при цьому знижується від  $\pm 1\%$  до  $0,6\%$  і поглинання ультразвукових коливань – від  $\pm 5 \div 6\%$  до  $\pm 4 \div 5\%$ . Запропонована методика успішно реалізується з використанням серійного приладу УС-12-ИМ.

За показниками густини ( $\rho$ ), швидкості поширення ультразвуку ( $C$ ), та коефіцієнта поглинання ( $\alpha$ ) визначались модуль пружності ( $E$ ) для поздовжніх коливань та  $\text{tg}\delta$ .

$$E = \rho c^2; \text{tg}\delta = 0,231 \frac{C\alpha}{\pi\nu},$$

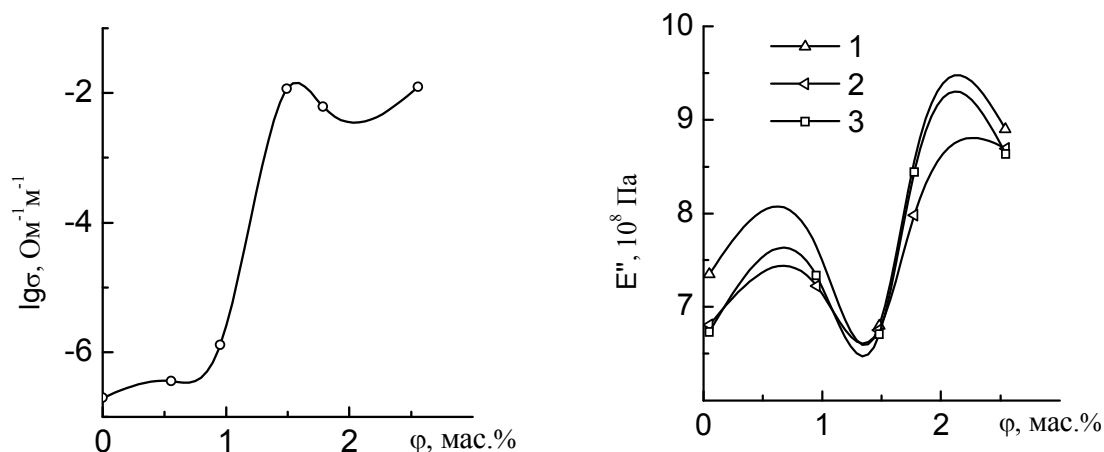
де  $\nu$  – частота.

Однак, при використанні виразу  $E = \rho C^2$  для визначення модуля пружності слід дотримуватися вимог до геометричних розмірів досліджуваних зразків. Оскільки реальне значення модуля пружності для поздовжніх коливань визначається з виразу:

$$E = \rho C^2 \frac{1-\tau^2}{(1+\tau^2)^2},$$

де  $\tau = \frac{\alpha C}{\omega} = \frac{\text{tg}\delta}{2}$ ,  $\omega$  – кутова частота.

**3. Результати та їх обговорення.** З метою перевірки достовірності одержаного значення порогу перколяції були проведені пробні вимірювання електропровідності на постійному струмі пресованих зразків в околі попереднього визначеного порогу перколяції.



**Рис. 3.** Концентраційні залежності логарифму питомої електропровідності ( $\lg\sigma$ ) (а) та модуля пружності ( $E'$ ) (б) композитів системи ПХТФЕ - нанодисперсний графіт на частотах: 1 - 5 МГц, 2 - 7,5 МГц та 3 - 10 МГц, відповідно

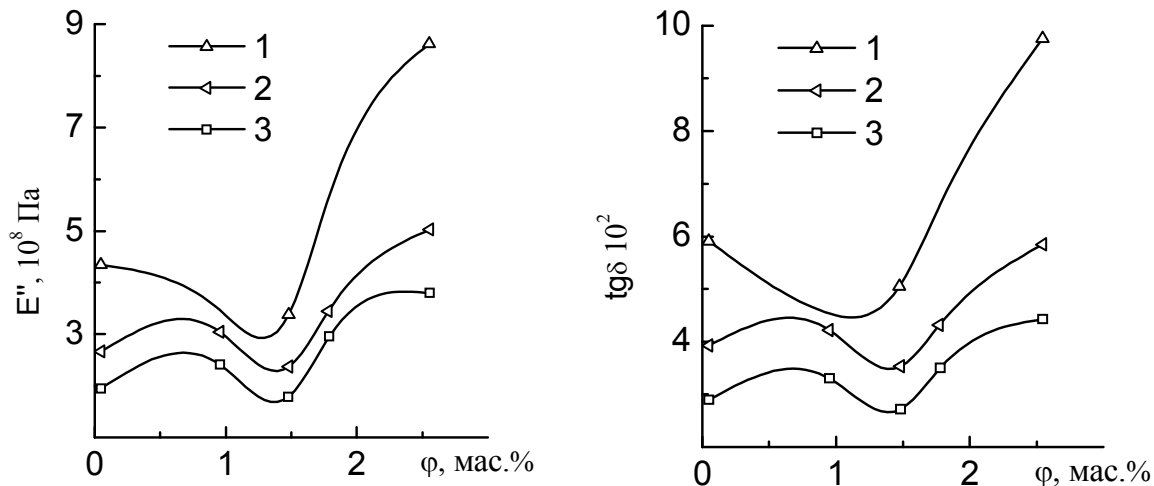
Експериментально визначена залежність питомої електропровідності нанокарбонових полімерних композитів системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт від вмісту нанодисперсного графіту ( $\sigma = f(\varphi)$ ) на постійному струмі подана на рис. 3, а.

Проведені вимірювання залежності питомої електропровідності від вмісту нанодисперсного графіту в змінному електромагнітному полі ( $\nu = 1$  МГц) підтвердили отриманий попередній результат, що підтверджує високу ефективність використання запропонованого способу і сприяє значному прискоренню вивчення закономірностей впливу міжфазної взаємодії на структуру та фізичні властивості.

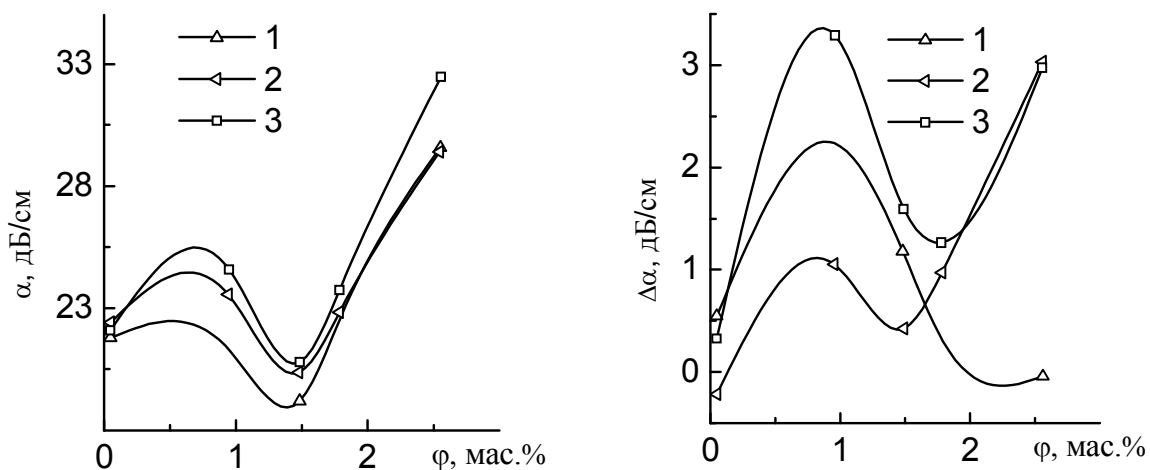
Як відомо, вплив нанопоповнювачів суттєво відрізняється від впливу мікронаповнювачів тим, що дозволяє значно знизити поріг перколяції. Це певним чином змінює властивості нанопоповненої полімерної матриці при внесенні в неї нанокарбону, отриманого шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту.

Зрозуміло, що диспергація терморозширеного графіту приводить, з урахуванням особливостей кристалічної решітки, до утворення певної місткової системи, коли розміри містків вздовж неї складають порядку  $1 \div 5 \mu\text{m}$ , а впоперек  $2 \div 5 \mu\text{m}$ . З цим пов'язано особливість впливу такого роду наповнювача на полімерну матрицю та відповідну зміну фізико-механічних властивостей.

В результаті проведення ультразвукових досліджень фізико-механічних властивостей композитів системи ПХТФЕ - нанодисперсний графіт, було встановлено, що при наскрізному “прозвучуванні” в режимі імпульсних випробувань умовою необмеженого середовища для визначення швидкості і поглинання ультразвуку є  $d/\lambda \geq 7$ , де  $d$  - діаметр зразка,  $\lambda$  – довжина УЗ хвилі. За умови дотримання останньої вимоги, як показали експериментальні дослідження, величина  $\frac{1-\tau^2}{(1+\tau^2)^2}$ , що залежить від  $\text{tg}\delta$ , дає несуттєву зміну для всіх кристалічних полімерів при  $\text{tg}\delta \geq 0.5$ , а



**Рис. 4.** Концентраційні залежності модуля втрат ( $E''$ ) (а) та тангенса кута механічних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) (б) композитів системи ПХТФЕ - нанодисперсний графіт на частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 7.5 МГц та 3 – 10 МГц, відповідно



**Рис. 5.** Концентраційні залежності коефіцієнта поглинання ультразвуку ( $\alpha$ , дБ/см) (а) та стрибка коефіцієнта поглинання ультразвуку ( $\Delta\alpha$ , дБ/см) (б) композитів системи ПХТФЕ - нанодисперсний графіт на частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 7.5 МГц та 3 – 10 МГц, відповідно

для фторопластів при  $\text{tg}\delta \leq 0.2$ . Це дає підстави для розрахунку модуля пружності з поздовжніх коливань для ПХТФЕ та ПКМ на його основі знехтувати поправкою на не пружний опір і користуватися співвідношенням  $E = \rho C^2$ .

На відміну від зміни густини вказані залежності демонструють достатньо високу чутливість зміни фізико-механічних властивостей від масової концентрації диспергованого терморозширеного графіту. На концентраційних залежностях дійсної складової модуля пружності композитів системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт (рис. 3. б та табл. 1) спостерігається певна інверсія після досягнення порогу перколяції ( $\approx 0.95$  мас. %).

**Таблиця 1**

Густина композиції ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>), модуль пружності ( $E' \cdot 10^{-9}$ , Па), модуль втрат ( $E'' \cdot 10^{-8}$ , Па), тангенс кута механічних втрат ( $\text{tg}\delta \cdot 10^2$ ) композиції на основі поліхлортрифторетилену від вмісту нанодисперсного графіту

Ф, %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$E' \cdot 10^{-9}$ , Па			$E'' \cdot 10^{-8}$ , Па			$\text{tg}\delta \cdot 10^2$		
		5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)
0	2142	7.35	6.80	6.73	5.24	2.65	1.95	5.9	3.9	2.9
0.95	2149	7.64	7.22	7.33	4.51	3.03	2.41	5.9	4.2	3.3
1.48	2141	6.79	6.75	6.70	3.39	2.36	1.80	5.0	3.5	2.7
1.78	2140	8.55	7.97	8.44	5.64	3.43	2.95	6.6	4.3	3.5
2.55	2138	8.88	8.67	8.63	8.61	5.02	3.79	9.7	5.8	4.4

**Таблиця 2**

Коефіцієнт поглинання ультразвуку ( $\alpha$ , дБ/см) та “стрибок” коефіцієнта поглинання ультразвуку ( $\Delta\alpha$ , дБ/см) при зміні частот від 5 МГц до 7.5 МГц, від 7.5 МГц до 10 МГц і від 5 МГц до 10 МГц композиції на основі поліхлортрифторетилену від вмісту нанодисперсного графіту

Ф, %	$\alpha$ , дБ/см			$\Delta\alpha$ , дБ/см		
	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	7,5-5 (МГц)	10-7,5 (МГц)	10-5 (МГц)
0	21.80	22.34	22.12	0.54	-0.22	0.32
0.95	21.30	23.54	24.59	2.24	1.05	3.29
1.48	19.19	20.38	20.80	1.19	0.42	1.61
1.78	22.50	22.80	23.77	0.30	0.97	1.27
2.55	32.51	29.48	29.52	-0.04	3.03	2.99

Таку ж інверсію має залежність модуля втрат  $E''$  (рис. 4. а) Однак, оскільки зміни дійсної складової значно менші, ніж зміни уявної складової, це приводить до появи мінімуму  $\text{tg}\delta$  в околі порогу перколяції (рис. 4. б). Зазначимо, що значення  $\text{tg}\delta$  до порогу перколяції та після нього значно більші ніж при його досягненні.

Це знаходить своє підтвердження і в значенні коефіцієнта поглинання ультразвуку  $\alpha$  (рис. 5.а). Відмітимо, що на всіх частотах (5, 7.5 та 10 МГц) концентраційні залежності практично ідентичні за характером.

Більш детальний аналіз поведінки системи дає можливість залежність стрибка поглинання від зміни частоти (рис. 5.б та табл. 2).

Як відомо такі залежності демонструють зміну розміру неоднорідності структури системи від концентрації наповнювача у зв'язку з переходом від дифузного до стохастичного і, далі, до релеївського розсіювання.



Аналіз результатів дозволяє говорити про те, що при досягненні порогу перколяції спостерігається найменший розмір неоднорідностей. При цьому до порогу перколяції та після нього він є більшим. Це може пояснюватись тим, що значна взаємодія полімер – наповнювач до досягнення порогу перколяції приводить до активного росту кристалітів достатньо великого розміру. Саме вони, в цьому випадку є основою неоднорідності системи. Досягнення порогу перколяції призводить до зменшення розміру кристалітів, оскільки існує достатньо велика кількість центрів кристалізації, розташованих відносно близько один від одного. Зростання стрибка поглинання від зміни частоти після досягнення порогу перколяції та виходу за межі інтервалу перколяції може бути пов'язане із коагуляцією частинок наповнювача. Тепер неоднорідністю стають коагулянти, на відміну від кристалітів до порогу перколяції.

**Висновки.** Результати проведених досліджень показують, що для системи поліхлортрифторетилен – нанодисперсний графіт характерним є відносно низький поріг перколяції ( $\approx 0.95$  мас. %). В залежності від концентрації нанокарбону структура полімерної матриці та системи в цілому характеризується змінами розмірів неоднорідності, що пов'язано з переходом від неоднорідностей у вигляді кристалітів, ріст яких зумовлюється впливом нанонаповнювача при низьких концентраціях, через поріг перколяції, до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції. Крім того ультразвукові дослідження фізико-механічних та релаксаційних властивостей композитів системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт показали, що при створенні нанокомпозитів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та розрихлення матриці, що негативно впливає на комплекс їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

#### Література:

1. Харьков С.І., Лисов В.І., Мацуї Л.Ю., Вовченко Л.Л., Цуруль М.Ф., Морозовська Н.О. Пристрій для одержання терморозширеного графіту. Патент на винахід N 33777A, бюл.1, 2001.
2. Vovchenko L., Matzui L., Zakharenko M., Babich M., Brusilovetz A. Thermoexfoliated graphite as support for production of metal-graphite nanocomposites // Journ. of Chem. and Phys. of Solids. – 2004. – V. 65, № 2-3. – P. 171 - 175.
3. Bonnissel M., Luo L., Tondeur D. Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. Carbon., 2001, V. 39. – P. 2151 - 2161.
4. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. – Л.: Химия, 1978. – 230 с.
5. Фторполимеры. Перевод с англ. Под ред. Кнунянца И.Л. и Пономаренко В.А. – М.: Мир, 1975. – 448 с.

6. James E.M. Polymer Data Handbook. – New York: Oxford University Press, Inc., 1999. – 1012 p.
7. Шут М.І., Левандовський В.В., Сичкар Т.Г., Янчевський Л.К. Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2017. – 190 с.
8. Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Шут А.М., Баитовий В.І., Галушка Н.В. Фізико-механічні властивості полімерних наноккомпозитів системи пентапласт - вуглецеві нанотрубки // Фізика аеродисперсних систем. – 2019. – № 57. – С. 47-53.

**Сичкар Т.Г., Рокицький М.А., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В.,  
Урсул К.В., Шут Н.И.**

**Фізико-механические и релаксационные свойства системы  
ПХТФЕ – нанодисперсный графит**

**АННОТАЦИЯ**

*Ультразвуковым методом исследовалось влияние наноразмерного углеродного наполнителя на физико-механические и релаксационные свойства полимерного композита на основе полихлортрифторэтилена. Наноразмерный наполнитель получали путем ультразвуковой диспергации терморасширенного графита. Разработана и описана методика предварительного определения порога перколяции. Исследована инверсия механических свойств композитов при переходе через порог перколяции. Показано, что при изготовлении композитов нецелесообразно использовать концентрации, значительно превышающие порог перколяции, поскольку это приводит к коагуляции частиц наполнителя и разрыхлению матрицы.*

*Ключевые слова:* полимер, полихлортрифторэтилен, терморасширенный графит, модуль упругости, поглощение.

**Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Yanchevsky L.K., Rokytska H.V.,  
Ursul K.V., Shut M.I.**

**Physical and mechanical, and relaxation properties of the system  
PCTFE – nanodispersed graphite**

**SUMMARY**

*The effect of nanosized carbon filler on the physical and mechanical, and relaxation properties of a polymer composites based on polychlorotrifluoroethylene was investigated by an ultrasonic method.*

*Nanoscale filler was obtained by ultrasonic dispersion of thermally expanded graphite. The dispersion of thermally expanded graphite, taking into account the peculiarities of the crystal lattice, leads to the formation of a specific bridging system, when the dimensions of the bridges along it are about  $1 \div 5 \mu\text{m}$  and across  $2 \div 5 \mu\text{m}$ . This is due to the peculiarity of the influence of this type of filler on the polymer matrix and the corresponding change in the physical and mechanical properties.*

*The method of preliminary determination of the percolation threshold is developed and described. The inversion of the mechanical properties of composites during the transition through the percolation threshold was investigated.*

*As a result of ultrasound studies of the physical and mechanical properties of composites of the PCTFE - nanodispersed graphite system, it was found that during the through "sounding" in the mode of impulse tests, the condition of unlimited medium for determining the speed and absorption of ultrasound is  $d/\lambda \geq 7$ , where  $d$  is the diameter of the sample,  $\lambda$  is the length of the ultrasonic wave. This gives grounds for calculating the longitudinal oscillation modulus for PCTFE and PCM based on it to neglect the correction for non-elastic resistance and to use the relation  $E = \rho C^2$ , which greatly simplifies the calculations of the physical and mechanical, and relaxation characteristics complex.*

*The results of the studies show that the polychlorotrifluoroethylene - nanodispersed graphite system is characterized by a relatively low percolation threshold (0.95 wt. %). Depending on the nanocarbon concentration, the structure of the polymer matrix and the system as a whole is characterized by changes in the size of the inhomogeneities, which is related to the transition from inhomogeneities in the form of crystallites, the growth of which is caused by the influence of the nanofiller at low concentrations, through the percolation threshold, to the inhomogeneities related to the coagulation of nanoparticles at concentrations in excess of the percolation threshold.*

*In addition, ultrasonic studies of the physical and mechanical, and relaxation properties of the composites of the PCTFE - nanodispersed graphite system showed that it is impractical to use concentrations much higher than the percolation threshold when creating nanocomposites, since this leads to the coagulation of the filler particles and the disintegration of the matrix, which negatively affects their complex of physical and mechanical, and performance properties.*

**Key words:** *polymer, polychlorotrifluoroethylene, thermally expanded graphite, elastic modulus, absorption.*