

**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна»**

На правах рукописи

Вольнова Диана Владимировна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И СТРУКТУРНОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ  
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ НИТЕЙ С  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

Специальность 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и природных  
полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
профессор Цобкалло Е. С.

Санкт-Петербург

2023

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ПРОВОДЯЩИМИ ЧАСТИЦАМИ, И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ .....	11
1.1. Структура и свойства термопластичных полимеров и углеродных наполнителей.....	12
1.1.1. Термопластичные полимеры.....	13
1.1.2. Углеродные наполнители.....	15
1.2. Полимерные композитные материалы: технология получения и анализ свойств.....	19
1.2.1. Технологии получения полимерных композитных материалов.....	19
1.2.2. Физические свойства полимерных композитных материалов.....	20
1.3. Подходы к описанию электропроводящих свойств наполненных волокнистых полимерных материалов .....	24
1.4. Применение теории случайных графов к оценке вероятности возникновения проводящего кластера.....	31
1.5. Постановка цели и задач исследования.....	34
Глава 2. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ НИТИ: СТРУКТУРА, ИЗГОТОВЛЕНИЕ .....	35
2.1. Термопластичные волокнообразующие полимерные матрицы .....	36
2.1.1. Полипропилен.....	36
2.1.2. Полилактид.....	38
2.2. Электропроводящие наполнители.....	40
2.2.1 Технический углерод.....	41

2.2.2 Углеродные нановолокна.....	44
2.2.3 Углеродные нанотрубки.....	48
2.3. Изготовление полимерных пленочных и мононитей .....	52
2.4. Экспериментальное определение значения УОЭС композиционного материала .....	55
Глава 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НИТЕЙ.....	57
3.1. Изменение проводимости полимерного композитного материала при введении анизотропных и изотропных углеродных наполнителей.....	57
3.2. Построение математической модели.....	67
3.3. Проверка адекватности построенной модели.....	76
3.4. Вычисление значений концентрации наполнителя для придания КМ наперед заданных свойств .....	78
3.5. Вычисление предельных концентраций с помощью построенной модели.....	84
Основные итоги по Главе 3.....	88
Глава 4. ОБОСНОВАНИЕ АДЕКВАТНОСТИ ПОСТРОЕННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ.....	89
4.1. Обоснование построенной математической модели с применением теории графов.....	89
4.2. Определение зависимости возникновения проводящего кластера от длины частицы наполнителя.....	100
Основные итоги по Главе 4.....	104
Глава 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МОНОНИТЕЙ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ОТ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ, КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ И СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ.....	105

5.1. Моделирование концентрационных зависимостей неориентированных мононитей на основе аморфной и кристаллической матриц, наполненных углеродными нановолокнами .....	105
5.2. Моделирование концентрационных зависимостей удельного объемного электрического сопротивления ориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ.....	112
5.3. Определение электрических свойств мононити с помощью построенной модели.....	120
5.4. Вычисление предельных концентраций с помощью построенной модели.....	122
Основные итоги по Главе 5.....	126
ВЫВОДЫ.....	129
Обозначения и сокращения.....	131
Список опубликованных работ по теме диссертации.....	132
Список литературы.....	135
Список иллюстративного материала.....	152

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В настоящее время в промышленности широко востребованы полимерные материалы (ПМ), эксплуатационные свойства которых, в том числе и электрические, можно проектировать заранее. Полимерные материалы, как правило, являются диэлектриками, т. е. плохо проводят электрический ток. В некоторых случаях это ценные свойства, однако, для многих применений существует потребность в полимерных материалах с пониженным электрическим сопротивлением: антистатических, которые используются во взрывоопасных условиях (шахты, рудники); экранирующих электромагнитные поля (для изготовления материалов кабелей специального назначения); электропроводящих (в корпусах, деталях специальных устройств). Варьирование значений электрического сопротивления полимерных материалов, в том числе и волокон, возможно путем введения в полимерную матрицу различных видов электропроводящих наполнителей, т. е. путём создания композитных материалов (КМ). Проведение экспериментов при создании нового КМ очень финансово и энергозатратный процесс, поэтому одной из проблем современных исследователей является прогнозирование электропроводящих свойств материала. Одним из решений данной задачи является моделирование процессов, протекающих в КМ.

**Степень разработанности темы исследования.** На сегодняшний день накоплен достаточно большой объём экспериментальных исследований электропроводящих свойств блочных и плёночных композитов. Существенно меньше исследований посвящено композитным волокнам, в особенности в области разработки методов математического описания, моделирования и прогнозирования процесса электропереноса, протекающего в них. Для описания данного процесса исследователи применяли метод узлов и решеток, который требует очень больших вычислительных мощностей, другие исследователи моделируют только часть

процесса переноса электрического заряда в КМ, а именно порог протекания, с помощью S-образной функции. Поэтому одной из важнейших научных задач является моделирование и прогнозирование всего процесса электропереноса, протекающего в полимерных композитных волокнистых структурах.

**Цель работы состоит в разработке математической модели процесса электропереноса в композитных волокнистых структурах, полученных добавлением в полимерную матрицу углеродных нанонаполнителей разного типа.**

**Основные задачи работы:**

-на основании исследования экспериментальных данных построить математическую модель, описывающую электропроводящие свойства полимерного композитного материала на основе термопластичной волокнообразующей матрицы от концентрации изотропных и анизотропных углеродных наночастиц; обосновать адекватность предложенной модели;

-с помощью математического моделирования определить основные параметры процесса электропереноса в композитных нитях, полученных с применением полимерной термопластичной волокнообразующей матрицы и углеродных наночастиц разного типа;

-установить взаимосвязь параметров построенной математической модели электропереноса с перколяционным процессом в композитных нитях;

-определить с помощью построенной математической модели влияние ориентационной вытяжки полимерной волокнообразующей матрицы, наполненной углеродными нанонаполнителями разного типа, на электропроводящие свойства материала;

-на основе построенной модели определить и проанализировать параметры процесса электропереноса для композитных нитей с разной степенью ориентационной вытяжки, полученных на основе кристаллизующихся и аморфных полимерных матриц.

-проанализировать влияние технологии изготовления полимерных волокнистых композитных структур на параметры процесса электропереноса.

**Положения, выносимые на защиту:**

-математическая модель, описывающая электропроводящие свойства композитных нитей, полученных на основе полимерной термопластичной матрицы с различным типом и концентрацией нанонаполнителей;

-обоснование адекватности построенной модели при помощи аппарата теории графов и случайных графов;

-математическая модель зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимерной мононити от вида матрицы и концентрации углеродных нановолокон.

### **Научная новизна работы:**

1. На базе методов теории графов и теории вероятностей построена математическая модель, описывающая зависимость удельного объемного электрического сопротивления полимерного композитного волокнистого материала и доказана адекватность построенной модели.

2. С помощью построенной модели определены параметры процесса электропереноса и выявлена их зависимость от строения полимерной матрицы, концентрации и типа углеродного нанонаполнителя.

3. Предложена модель, объясняющая влияние ориентационной вытяжки композитных полимерных нитей на параметры процесса электропереноса.

### **Теоретическая значимость работы состоит**

-в объяснении на основании построенной модели эффекта состоящего в прекращении падения удельного объемного электрического сопротивления при достижении определённой концентрации наполнителя;

-в доказательстве возможности использования суперпозиции функции Больцмана для описания процесса электропереноса в композитных мононитях, полученных на основе кристаллизующихся и аморфных полимерных матриц, наполненных углеродными нановолокнами.

### **Практическая значимость работы** заключается в том, что

- предложенные методы математического моделирования позволяют прогнозировать электропроводность композитных нитей в зависимости от структуры полимерных волокнообразующих матриц, вида углеродных

нанонаполнителей, а также степени ориентационной вытяжки;

- предложенные математические методы позволяют вычислять минимальное значение концентрации наполнителя, необходимое для получения требуемых свойств.

**Методология и методы исследования.** При выполнении диссертационной работы применялись методы дифференциального исчисления, теории вероятностей и математической статистики, теории графов и случайных графов, а также критерий средней ошибки аппроксимации.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»:

2. Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состава и свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров.

4. Физические, химико-физические и биотехнологические методы модификации синтетических и природных полимеров, в том числе из растительного, животного и микробиологического сырья, белков и других природных полимеров для процессов кожевенного, мехового, целлюлозно-бумажного и других производств; анализ и разработка новых вспомогательных материалов для переработки натуральных полимеров и их применения в технологии получения натуральных, искусственных, синтетических кож, меха, волокнистых композиционных материалов, включая бумагу, картон и пр.



6. Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки.

**Достоверность полученных результатов и выводов** подтверждается совпадением известных из литературы экспериментальных данных с расчетами, полученными с помощью современного математического аппарата и использованием пакетов стандартных программ Mathcad Edition, MATLAB, согласованностью с современным научным представлением о структуре и свойствах полимеров и композитов на их основе.

**Личный вклад автора** заключается в построении математической модели зависимости удельного объемного электрического сопротивления композиционного материала от структуры полимерной матрицы, вида и концентрации углеродного нанонаполнителя и степени ориентационной вытяжки, проверке адекватности построенной модели методами теории графов и случайных графов, прогнозировании с помощью построенной модели области применения полученного композитного материала.

**Апробация результатов работы.** Результаты работы доложены на VI всероссийской научно-технической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (г. С-Пб, 2020 г.); на международной научной конференции «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (г. С-Пб, 2020г.); на III Международном форуме «Метрологическое обеспечение инновационных технологий» (С-Пб, 2021г); на Международной научно-

практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2021, 2022 гг.)

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, 4 из них – в изданиях, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), 4 – из перечня ВАК. Список публикаций приведен в конце автореферата. Акт внедрения получен от ООО «АрктикТекс».

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 151 наименование. Работа изложена на 157 странице, включая 54 рисунка и 17 таблиц.

## Глава 1. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ПРОВОДЯЩИМИ ЧАСТИЦАМИ, И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ

Последние десятилетия резко возросло производство синтетических материалов. Связано это как с высокой рентабельностью производства синтетики, так и с возможностью получать материалы с необходимыми свойствами. Научные достижения последних лет позволяют за счет новых технологических решений, новых методов получения синтетических материалов создавать материалы с заданными характеристиками, в том числе физическими, химическими, механическими, биологическими, потребительскими и т. д. Производство материалов является высокотехнологичным и наукоемким процессом.

Исследования в этой области востребованы промышленностью, так как позволяют производить материалы с оптимальными конкурентноспособными свойствами. Поэтому особый интерес представляют композитные материалы (КМ), что обусловлено в первую очередь тем, что им можно придать нужные свойства, в частности, механические и электрофизические, необходимые для конкретного вида изделий [1-4].

Свойства полученного композитного материала зависят от целого ряда факторов: вида используемой матрицы, способа изготовления материала, от свойств и концентрации наполнителя и т. д. [5-7]. Для прогнозирования свойств и нахождения возможной области применения нового композитного материала необходимо проводить дорогостоящие и трудоемкие эксперименты, поэтому одним из важнейших направлений в изучении композитных материалов является моделирование его свойств.

Наиболее перспективным является математическое моделирование свойств получаемого композитного материала.

## 1.1 Структура и свойства термопластичных полимеров и углеродных наполнителей

Полимерная матрица (матрица) представляет собой полимерный материал и характеризует компонент композитного материала, ответственный за сохранение формы изделия. Для создания разных видов композитных материалов применяют различные типы матриц: металлические, керамические, полимерные [8].

При выборе полимерной матрицы необходимо учитывать целый ряд аспектов:

- распределение в матрице частиц наполнителя, а именно: адгезию, степень кристалличности, уровень вязкости;
- термостойкость;
- условия эксплуатации изделий;
- метод получения изделия.

### 1.1.1. Термопластичные полимеры

Термопластичные полимеры (термопласты) – это полимеры, которые меняют свои механические свойства при изменении температуры (при увеличении температуры они размягчаются, а при снижении – затвердевают). Чаще всего термопласты находятся в стеклообразном или кристаллическом состоянии. Переход в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее состояние происходит из-за нагрева термопласта, что дает возможность формования его различными методами. Обратимость этих переходов и возможность повторять их неоднократно – одно из ценнейших свойств, позволяющее перерабатывать бытовые отходы в новые изделия. Выбор термопластичного полимера зависит от условий эксплуатации получаемого изделия, технологическими свойствами полимера, стоимостью и доступностью сырья [8-9].

Среди термопластов наибольшее распространение получили полиолефины с общей формулой  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ , где R – алкильная группа, полученные из олефиновых мономеров (алкенов). В этой группе полимеров в коммерческом применении на первом месте стоит полиэтилен, следующим за ним идет полипропилен (ПП).

Полипропилен получают из пропена, который является относительно недорогим побочным продуктом от переработки нефти. Сырьем для промышленного производства волокон и пленок служит изотактический ПП. Кроме относительной дешевизны, ПП является универсальным термопластом с многочисленными областями применения благодаря своим хорошим механическим, биологическим, химическим и потребительским свойствам. Полипропиленовые волокна обладают поверхностной твердостью, стойкостью к истиранию, низкой ползучестью, относительной термостойкостью (при нагреве до  $140^{\circ}\text{C}$ ), устойчивы при воздействии химических сред. Одной из структурных особенностей ПП является низкая плотность его упаковки, что определяет его низкую плотность ( $0,91-0,93 \text{ г/см}^3$ ) даже в сравнении с другими полимерами.

Также ПП обладает высокой степенью кристалличности (до 75%). Степень кристалличности важна при производстве композиционных материалов, так как углеродные наполнители заполняют именно аморфные области. Но из-за поликристаллической природы полипропилена, изготовленные из него изделия имеют склонность к усадке и деформации в процессе обработки [10 – 12].

ПП имеет широкое применение в промышленности. Из него изготавливают детали технического и бытового назначения, трубы, фланцы, листы, радиоаппаратуру, панели, упаковочные материалы, фильтровальные ткани, такелаж, корпуса автомобилей, а также автомобильных аккумуляторов, ящики и др., из термопластичного волокнообразующего полимерного композитного материала на основе ПП изготавливают профильно-погонажные изделия, заглушки, решетки, корпуса фар, воздухопроводы, корпуса машин, технологическую оснастку и др. [14 – 15].

В настоящее время широкое промышленное применение получил полилактид (ПЛА) – алифатический полиэфир  $(C_3H_4O_2)_n$ , мономером которого является молочная кислота. ПЛА – биосовместимый и биоразлагаемый термопластик, используется в медицине для изготовления хирургических нитей и штифтов. Кроме того, из него производят изделия с коротким сроком службы: тару, одноразовую посуду, пакеты и т. д. Несомненным достоинством ПЛА является то, что он может синтезироваться из возобновляемого природного сырья. ПЛА имеет модификации с разной степенью кристалличности: от аморфного стекловидного полимера до аморфно-кристаллического и высококристаллического с максимальной степенью кристаллизации.

### 1.1.2. Углеродные наполнители

Свойства изготавливаемого полимерного композитного материала можно варьировать путем добавления в матрицу различных наполнителей. Для улучшения физико-механических свойств полимерного материала используют волокнистые армирующие наполнители, тонкодисперсные наполнители, рубленое стекловолокно, аэросил и т. д. [13]

Частицы некоторых металлов имеют на своей поверхности окисную пленку, которая затрудняет перенос носителей заряда между частицами наполнителя, поэтому только добавление большого количества наполнителя в полимерную матрицу позволяет достигнуть существенного уменьшения электропроводящих свойств композитного материала. Поэтому порошки металлов используют только для придания композитному материалу магнитных свойств или в электропроводящих клеях.

Концентрацию наполнителя, необходимую для достижения требуемого уровня электрического сопротивления, можно снизить путем использования специальных способов смешения или применения частиц металла необычной формы (в виде чешуек, лепестков, дендритов и т. д.) [14–15].

Большинство полимеров являются диэлектриками со значением удельного объемного электрического сопротивления (УОЭС)  $\rho_V \in [10^{11}, 10^{17}] \text{ Ом} \cdot \text{м}$  и способны накапливать статический заряд, что приводит к проблемам при производстве и эксплуатации изделий. Ускорить процесс стекания заряда можно используя поверхностно-активные вещества, электропроводящие покрытия или вводя проводящие наполнители. Первые два метода не дают стойкого длительного эффекта, поэтому остановимся подробнее на третьем методе, т. е. введении в матрицу проводящего наполнителя [16–17].

Проблему статического заряда можно решить несколькими путями. Одним из них является введение в полимерную матрицу неорганического наполнителя,

например, углерода. При использовании углеродосодержащих наполнителей УОЭС КМ снижалось до значения  $\rho_V = 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , а при добавлении металлических –  $\rho_V = 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  [5, 18, 19].

В настоящее время широко применяются углеродосодержащие наполнители, размеры частиц которых очень малы (порядка нескольких нанометров). Они имеют низкое собственное сопротивление и служат хорошей альтернативой металлу. В работе [21] рассматриваются углеродные, металлические, керамические, полимерные наночастицы. Обсуждаются различные методы синтеза такие как: низходящий и восходящий синтез. Изучаются морфологические свойства наночастиц методами поляризованной оптической микроскопии (ПОМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). СЭМ позволяет изучить не только морфологию частицы, но и ее распределение в объеме или матрице. При помощи ПЭМ изучается морфология наночастиц золота. Эта методика также дает представление о многослойности наночастиц. Установлено, что наночастицы имеют размеры от нескольких нанометров до 500 нм. Благодаря своим маленьким размерам наночастицы обладают большой площадью поверхности, что делает их пригодными для различных применений.

На сегодняшний день наибольшее применение получили такие наноразмерные углеродные наполнители, как технический углерод (ТУ), углеродные нанотрубки (УНТ), графен, нанопластины графита, nanoалмазы.

Технический углерод используется для улучшения качества резины [18], электропроводящие марки – в качестве наполнителей при производстве композитных материалов. Углеродные нанотрубки и производные графена широко используются для создания новых типов электропроводящих композитных материалов [21]. Как показано в работе [22], частицы технического углерода склонны к агломерации и слипаются в грозди из-за сильного взаимодействия.

Наиболее интересными для использования в качестве наполнителя при изготовлении композитных материалов различного назначения являются углеродные нанотрубки (УНТ) – наноразмерные структуры в виде свернутых



графеновых листов, заканчивающиеся, чаще всего, полусферической головкой [23-24]. Количество графеновых слоев может варьироваться от одного (такие нанотрубки называют одностенными или ОСУНТ) до нескольких (такие нанотрубки называют многостенными или МСУНТ). УНТ обладает высокой электропроводностью. В работе [24] были измерены УОЭС наночастиц и получены значения для УНТ различного диаметра, для некоторых из них сопротивление составило  $10^5$  Ом·см, а экспериментальные данные Т. Ибсена показывают, что УОЭС ОСУНТ может достигать  $3 \cdot 10^6$  Ом·см [25].

Ввиду многообразия методов синтеза частиц МСУНТ этот наполнитель широко распространен на мировом рынке. В работе [26] проведен анализ имеющихся на рынке МСУНТ, исследована их морфология, структура и химический состав. Установлено, что контактное сопротивление уменьшается при увеличении диаметра УНТ и зависит от морфологии контакта. Обработка УНТ азотной кислотой снижает их среднее контактное сопротивление в 3 раза. А. Жнадаршич полагает, что механизм снижения сопротивления связан с контактной модуляцией и не является основным, т. е. на проводимость УНТ существенного влияния не имеет.

Еще одним наноразмерным углеродосодержащим электропроводящим наполнителем, представляющим интерес для современной науки и промышленности, являются углеродные нановолокна (УНВ). В работе [27] установлено, что наночастицы синтезированные detonation process (DND) примечательны тем, что их можно производить в больших масштабах по разумной цене. Химический состав делает такие наночастицы пригодными для производства многофункциональных материалов. Также М. Карамии установила, что процесс диспергирования наночастиц в полимерной матрице, зависит от выбора матрицы. Д. Митчелл и Д. И. Коллиас предложили возможность использования УНВ для изготовления фильтров для воды [29]. В обзоре [30] показаны возможности применения углеродных нановолокон в сельском хозяйстве. В работе [31] описано, что при концентрации углеродных нановолокон равной 1,5 об. % в композиционном материале ПП-УНВ, полученный материал может быть применен

для отвода тепла и снятия статического электричества. Широкое применение УНВ нашли в военной промышленности. Они используются при изготовлении материалов для индивидуальных средств защиты органов дыхания военнослужащих, а также материалов для изготовления костюмов хим- и биозащиты [32].

Перечисленные углеродные нанонаполнители: сажа, полученные в газовой среде УНВ и наноразмерные УНТ, можно считать важными наполнителями для варьирования значения УОЭС полимерного композитного материала, а полученные при их введении материалы имеют широкое применение в промышленности.

## 1.2 Полимерные композитные материалы: технология получения и анализ свойств

### 1.2.1. Технологии получения полимерных композитных материалов

Изготовление полимерного композитного материала введением в полимерную матрицу углеродных нанонаполнителей чаще всего происходит по растворной или расплавной технологиям, которые на сегодняшний день являются наиболее эффективными.

Растворная технология применяется для получения пленочных образцов. Применяя растворную технологию, можно добиться более равномерного распределения частиц наполнителя в матрице, так как получаемая смесь имеет более низкая вязкость, чем у других технологий. Однако, при использовании данного метода могут возникнуть сложности с подбором подходящего растворителя [33–34].

ПП является термопластичным полимером, это обуславливает то, что для его изготовления более технологичной является расплавная технология [35–38]. Недостатком данной технологии является неравномерное распределение частиц наполнителя по матрице.

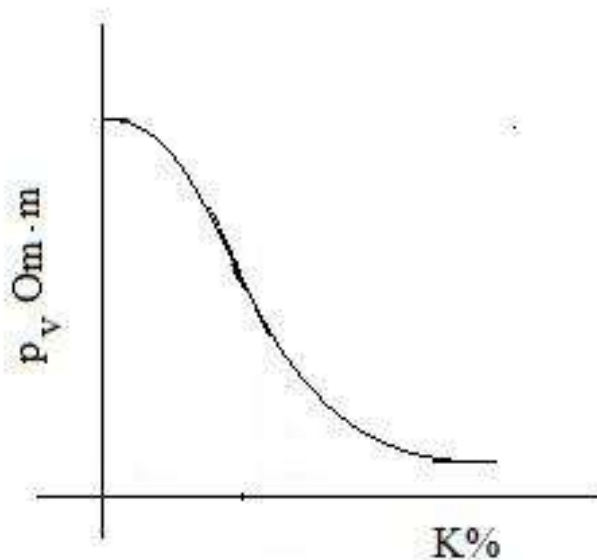
### 1.2.2 Физические свойства полимерных композитных материалов

Механические, электрические свойства полимеров, а также их биосовместимость и биоразлагаемость зависят от характеристик поверхности [39]. Исследования зависимости физических и физико-химических свойств композитного материала от молекулярной и надмолекулярной структуры показывают, что формирование структуры является одним из основных процессов в формировании электропроводящих свойств КМ [40–46].

Большинство полимеров является диэлектриками с удельным объемным электрическим сопротивлением  $\rho_V \in [10^{11}; 10^{17}] \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Однако, при введении частиц проводящего наполнителя электрические свойства материала могут меняться в зависимости от концентрации наполнителя. При удельном объемном электрическом сопротивлении  $\rho_V \in [10^5; 10^9] \text{ Ом} \cdot \text{м}$  материал получает антистатические свойства, при  $\rho_V \in [10^7; 10^{11}] \text{ Ом} \cdot \text{м}$  – радиопоглощающие (применяются в судовой радиоэлектронике; измерительной аппаратуре; радиолокационном, радиоэлектронном оборудовании),  $\rho_V \in [10^2; 10^5] \text{ Ом} \cdot \text{м}$  – экранирующие электромагнитные поля (применяются в авиационном, судовом приборостроении; высокотехнологичной промышленности; измерительной аппаратуре),  $\rho_V \in [10^{-5}; 10^2] \text{ Ом} \cdot \text{м}$  – электропроводящие свойства [48-51].

Сопротивление всего композитного материала уменьшается с увеличением концентрации электропроводящего наполнителя [47, 53, 54]. Обзор имеющихся в литературе экспериментальных данных позволяет сказать, что для композиционного материала полимер-проводящий наполнитель изменение электрического сопротивления носит явно пороговый характер: значение УОЭС  $\rho_V$  резко уменьшается на несколько порядков при определенной концентрации наполнителя, что соответствует переходу изолятор–проводник [55–57]. Наблюдаемый переход соответствует так называемому процессу протекания, или просачиванию, вызванному образованием непрерывной проводящей цепочки частиц наполнителя в полимерной матрице, называемой бесконечным кластером

[58, 59]. В результате увеличения концентрации наполнителя возрастает вероятность появления проводящих кластеров. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя способствует объединению изолированных кластеров в более крупные вплоть до возникновения бесконечного кластера, т. е. непрерывного электропроводящего канала. Непрерывный рост концентрации наполнителя может привести к ситуации, когда все изолированные кластеры будут включены в бесконечный кластер. Следовательно, скачкообразное изменение удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_V$  может возникать при такой концентрации наполнителя, когда появляются необходимые условия для возникновения кластера. Отметим, что дальнейшее увеличение концентрации наполнителя уже не вызывает изменение сопротивления, т. е. и в этом случае существует пороговое значение концентрации наполнителя, после которого меняются только механические свойства композита, а проводимость остается стабильной. Схематично изменение удельного объемного электрического сопротивления КМ показано на *рис. 1.2.1*.



**Рис. 1.2.1** – Схематичное представление зависимости изменения УОЭС  $\rho_V$  КМ от концентрации наполнителя  $K$

В настоящее время процесс проводимости в композитных материалах вызывает у ученых дискуссию. Ряд исследователей [60, 61] считают, что перенос зарядов осуществляется проводящими цепочками, состоящими из частиц

наполнителя, по точкам непосредственного контакта. Другие полагают [62, 63], что проводимость в композитном материале обусловлена тепловой эмиссией электронов через промежутки между частицами. Они считают, что ток существует при существовании воздушных зазоров между частицами наполнителя. В этом случае электроны, энергия которых ниже значения потенциального барьера, могут туннелировать через него, если их собственная длина волны сопоставима с пространственной шириной изолирующей пленки [64–67].

Объемная доля наполнителя, при которой наступает протекания, зависит от типа наполнителя [68–71]. Бао Х.Д. исследовал влияние дополнительных наполнителей на пороговое значение электрического сопротивления в гетерогенном материале ПП-УНТ. Как было показано, уменьшить пороговую концентрацию УНТ можно путем введения частиц меди или оксида кремния. А увеличение электропроводности композитного материала ПП-УНТ за счет введения карбоната кальция была исследована в работе [72]. Следует отметить, что на электропроводность КМ влияет марка используемых матриц и наполнителей [73–77].

Также от вида и концентрации наполнителя зависят механические свойства композитного материала. Козкул Дж. изучал как введение технического углерода в полипропиленовую матрицу влияет на механические свойства неориентированного композитного материала [78]. В работах [79–81] установлено, что при малых концентрациях ТУ ( $\leq 10\%$ ) наблюдается увеличение прочности на растяжение, а при концентрациях  $> 10\%$  она значительно снижается. Такие же результаты были получены для композитных материалов высокомолекулярный полиэтилен-технический углерод, высокомолекулярный полиэтилен-нанотрубки, высокомолекулярный полиэтилен-нанопластины графита. До определенной концентрации наполнителя прочность КМ увеличивается, а при превышении этого уровня – резко падает [82].

При использовании УНВ в качестве наполнителя в ПП матрице прочность и модуль жесткости увеличиваются в два раза по сравнению с ненаполненной полимерной матрицей [83]. В работе [84] изучалось влияние формы частиц

наполнителя, их размеров, а также распределение в матрице на механические свойства композитного материала.

### 1.3. Подходы к описанию электропроводящих свойств, наполненных волокнистых полимерных материалов

Большой интерес вызывает возможность прогнозирования значения порога перколяции без проведения эксперимента. Для этих целей можно использовать математическое и компьютерное моделирование процессов, проходящих внутри композита. На сегодняшний день в литературе много работ посвящено моделированию перколяционного процесса в целом и в композитных материалах в частности [85–87, 91–93].

В работах [85–87] процесс перколяции моделируется следующим образом: строится решетка, узлы которой заполнены с некоторой вероятностью, в общем случае зависящей от ряда параметров (время, положение узла в решетке). Соседние заполненные узлы образуют кластеры. Кластер, соединяющий два противоположных конца решетки, называется перколяционным (стягивающим). Моделирование проводится методом Монте-Карло по следующему алгоритму:

1. Задается значение вероятности занятости узла  $p$ ;
2. Разыгрывается состояние каждого узла при заданном значении  $p$ , тем самым строится конкретная реализация решетки;
3. Проверяется, есть ли в этой реализации хотя бы один стягивающий кластер. Если есть, то увеличиваем счетчик числа стягивающих кластеров на единицу;
4. Если стягивающего кластера нет, то возвращаемся к пункту 2;
5. Оцениваем образование стягивающего кластера;
6. Повторяем пункты 1–5 для нескольких значений  $p$ .

Такой подход может быть применен для ненаполненной высококристаллической полимерной матрицы. Однако, вероятность занятости узла вычисляется способом подбора. Также для реализации этого метода требуются большие вычислительные мощности.



В работе [88] для полипропилена, наполненного ацетиленовой сажей, графитом, алюминиевой пудрой и цинковой пылью при описании концентрационной зависимости электрического сопротивления используется логарифмическая зависимость

$$\lg \rho = -0,507C + 6,818,$$

где  $\lg \rho$  — это десятичный логарифм электрического сопротивления, а  $C$  — это концентрация наполнителя.

Однако такая функция не может описать пороговый характер зависимости, представленной на *рис. 1.2.1* и не позволяет найти значение порога перколяции.

В работе [89–92] для моделирования электропроводящих свойств КМ используется модель общей эффективности среды. Показано, что она позволяет прогнозировать электропроводность для разных видов наполнителей при высоких нагрузках. Установлено, что ориентация композитного материала улучшает механические характеристики при одновременном повышении электропроводности композита.

На основе взаимодействия между частицами наполнителя в работе [93] была разработана аналитическая модель для прогнозирования порога перколяции проводящих полимерных материалов, наполненных графитовыми нанопластинками и углеродными нанотрубками. Для полимера, наполненного графитовыми нанопластинами математическая модель представляет собой формулу вида:

$$P_c = \frac{\frac{\pi D^2 t}{4}}{[\langle \cos^2 \theta \rangle (D + IPD)]^3}$$

где  $IPD$  — расстояние между соседними проводящими частицами,  
 $\theta$  — угол между нанопластиной и направлением ориентации,

$t$  – толщина пластины,

$D$  – ее диаметр,

скобки  $\langle \rangle$  означают среднее значение ориентации.

Для трехмерного КМ  $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ .

Порог перколяции КМ, наполненного углеродными нанотрубками, описывается формулой:

$$P_c = \frac{\frac{\pi d^2 l}{4}}{[\langle \cos^2 \theta \rangle (l + IPD)]^3}$$

Здесь  $l \gg I \cdot P \cdot D$  – длина нанотрубки,  $d$  – ее диаметр.

В этих моделях концентрация наполнителя (реально измеряемая величина) непосредственно влияет на  $I \cdot P \cdot D$ , но зависимость явно имеет статистический характер. В работе [94] представлено компьютерное моделирование процесса перколяции в однородных структурах. Рассчитаны порог перколяции с помощью метода многократной маркировки кластеров Хошена и Копельмана.

Для вычисления критической концентрации используется формула

$$R_{\max} = R_0 \exp \frac{2r_c}{a_6}$$

где  $r_c$  – расстояние между узлами,  $a_6$  – эффективный радиус атома.

Недостаток использования данной модели в том, что расстояние между узлами имеет случайный характер и зависит от вида наполнителя. Этот показатель требует отдельного исследования.

Для объяснения порога перколяции полимерных проводящих композитов было предложено несколько моделей и уравнений. Киркпатрик С. предложил описание электропроводности выше порога перколяции, которое подчиняется степенному закону

$$\sigma_c = \sigma_0 (V_f - V_{fc})^t, V_f > V_{fc},$$

где  $\sigma_c$  – электропроводность КМ,

$V_f$  – объемная доля наполнителя,

$V_{fc}$  – объемная доля наполнителя на пороге перколяции,

$t$  – критический показатель,

$\sigma_0$  – постоянная величина той же размерности, что и электропроводность [95].

Многими авторами было показано, что данная теория работает для моделирования выше порога перколяции композитного материала на основе латекса, наполненного одностенными углеродными нанотрубками [96], сажей [97], металлическими частицами [98].

Работа Маллиариса А. и Тернера Д. Т. посвящена исследованию электрического сопротивления полиэтилена, наполненного частицами никеля [99]. Янсен ДЖ. разработал модель перколяции на основе концепции и морфологии частиц наполнителя [100]. Имеется еще много подходов к моделированию зависимости сопротивления композиционного материала и процесса перколяции [101-106]. Однако с помощью представленных моделей нельзя предсказать порог перколяции.

Работа [107] посвящена моделированию порога перколяции с помощью различных сигмоидальных функций (S-модели), таких как: Sigmoidal–Dose Response Model, Sigmoidal–Hill Model, Sigmoidal–Logistic Model, Sigmoidal–Logistic-1 Model. В качестве матриц были использованы бутадиен-акрилонитриловый, этиленвинилацетатный каучуки, наполненные проводящими частицами сажи, технического углерода и углеродными волокнами.

В общем случае стандартная сигмоидальная функция Больцмана имеет вид:

$$Y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{\Delta x}}}, \quad (1.3.1)$$

где  $A_1, A_2, x_0, \Delta x$  – параметры:

$A_1, A_2$  – начальное и конечное значение функции,

$x_0$  – точка перегиба, в этой точке  $Y = \frac{A_1 + A_2}{2}$ ,

$\Delta x$  – параметр, характеризующий наклон кривой в точке  $x_0$  (крутизна кривой).

В точке  $x_0$  касательная к графику функции идет «максимально вертикально», функция меняется (убывает) максимально быстро.

График функции Больцмана имеет S-образную форму, аналогичную форме кривой, приведенной на *рис. 1.2.1*, что позволяет использовать функцию Больцмана для нахождения порога перколяции, если параметры имеют следующий смысл:

$Y$  – проводимость КМ, зависящая от объемной доли наполнителя  $x$ ,

$A_1$  – минимальное (начальное) значение электропроводности,

$A_2$  – максимальное (предельное) значение,  $y = A_2$  – горизонтальная асимптота при больших значениях  $x$ ,

$x_0$  – точка перегиба, в этой точке  $Y = \frac{A_1 + A_2}{2}$ ,

$x$  – объемная доля наполнителя.

Существуют другие варианты функции Больцмана, имеющие специальные сферы применения, в основном в медицине, фармакологии, ветеринарии, биологии [111-113]

Sigmoidal–Dose Response Model [24–26, 107]

$$Y = A_1 + \frac{A_1 - A_2}{1 + 10^{(\ln x_0 - x)P}}$$

Если эта модель используется при определении порога перколяции, то параметры имеют следующий смысл:

$A_1$  – начальное значение электропроводности,

$A_2$  – максимальное значение электропроводности,

$x$  – объемная доля наполнителя,

$\ln x_0$  – логарифмическое значение концентрации наполнителя, соответствующее порогу протекания,

$P$  – крутизна графика функции вблизи порога протекания.

## Sigmoidal–Hill Model [27–30, 106]

$$Y = A_1 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{k}{x}\right)^n}$$

При использовании этой модели для определения порога перколяции параметры модели имеют следующий смысл:

$Y$  – электропроводность, зависящая от концентрации наполнителя  $x$ ;

$A_1$  и  $A_2$  – начальное и конечное значения электропроводности соответственно;

$n$  – коэффициент Холма, также известный как коэффициент наклона холма/формы;

$k$  – объемная доля наполнителя, при которой  $Y = \frac{A_1 + A_2}{2}$ .

Порог протекания находится по формуле:

$$x = k \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^{\frac{1}{n}}$$

Таким образом в этой модели величина порога протекания зависит как от объема вводимого в матрицу наполнителя, так и от наклона кривой.

## Sigmoidal–Logistic Model [33,34]

$$Y = A_1 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^P}$$

При использовании этой модели для определения величины перколяции параметры модели имеют следующий смысл:

$Y$  – электропроводность, зависящая от объемной доли наполнителя  $x$ ;

$A_1$  – минимальное/нижнее значение проводимости;

$A_2$  – максимальное/верхнее значение проводимости;

$x_0$  – соответствует значению  $Y = \frac{A_1 + A_2}{2}$  и имеет ту же единицу измерения, что и  $x$ ,

$P$  – наклон кривой, также известный как коэффициент наклона ( $P > 1$ ).

Порог протекания находится по формуле, аналогичной формуле для Sigmoidal–Hill Model:

$$x = x_0 \left( \frac{P-1}{P+1} \right)^{\frac{1}{P}}$$

Sigmoidal–Logistic-1 Model [35]

$$Y = A_1 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{-k(x-x_c)}}$$

При использовании этой модели для определения величины перколяции параметры модели имеют следующий смысл:

$Y$  – электропроводность при соответствующей концентрации наполнителя  $x$ ;

$A_2$  – максимальное значение электропроводности;

$k$  – крутизна кривой;

$x_c$  – объемная доля наполнителя, соответствующая порогу перколяции.

В своей работе Рахаман М. [107] определили теоретический порог перколяции для каждой сигмоидальной модели и на основании экспериментальных данных установили, что с помощью сигмоидальных моделей порог перколяции для наполненных материалов, где полимерной матрицей служат бутадиен-акрилонитриловый и этиленвинилацетатный каучуки, а в качестве наполнителей служат частицы сажи, технического углерода и углеродными волокнами вычисляется достаточно точно.

Отметим, что во все перечисленные выше модели входят одни и те же параметры: начальное и конечное значение функции, точку в которой  $Y = \frac{A_1+A_2}{2}$ , параметр характеризующий наклон (крутизну) кривой в этой точке (параметр, связанный со значением производной в этой точке) и график близкий к представленному на *рис. 1.2.1.*

*1.2.1.*

#### 1.4 Применение теории случайных графов к оценке вероятности возникновения проводящего кластера

Как было сказано ранее, с помощью сигмоидальных функций можно моделировать порог перколяции в КМ матрица-проводящий наполнитель определенного вида. Однако в имеющейся на данный момент научной литературе нет обоснования применения данных моделей для моделирования всего перколяционного процесса, поэтому в каждом конкретном случае для пары матрица – наполнитель встает вопрос об экспериментальной проверке применимости конкретной модели. Модель необходимо обосновать.

Рассмотренная ранее модель решетки с моделированием процесса возникновения проводящих кластеров методом Монте-Карло является сугубо вероятностной моделью, причем, по большому счету, вероятность просто подбирается. Несомненно, процесс возникновения проводящего кластера является статистическим, но в данной модели нет обоснования ряда особенностей процесса, в частности нет объяснения прекращения падения удельного объемного электрического сопротивления при достижении определенного значения концентрации наполнителя.

Теория случайных графов никогда не применялась к описанию процесса проводимости, хотя возникающая проводящая структура кластеров в КМ носит явно вероятностно графовый характер. Следует отметить и пороговый характер процесса перколяции, а для случайных графов доказано, что проявление любого свойства тоже имеет пороговый характер.

Теория случайных графов появилась во второй половине прошлого века, а новые важные результаты получены практически за последние 15 лет. Изначально эта теория была призвана решить задачу надежности транспортной сети, т. е. необходимо было определить, с какой наибольшей вероятностью граф, описывающий транспортную сеть между городами, будет все еще оставаться связным, если последовательно удалять ребра с некоторой вероятностью  $q$  или, та

же задача, но в другой формулировке: когда в изначально пустом графе вообще не имеющем ребер появится связная компонента, если случайным образом добавлять ребра с вероятностью  $p = 1 - q$  (модель Эрдёша - Реньи) [108-110]. В простейшем случае вероятности возникновения/исчезновения ребра считались постоянными, но, в настоящее время, рассматриваются случаи с переменными значениями  $p$  или  $q$ .

Для нас наиболее интересен наиболее изученный случай, когда  $p = c \frac{\ln n}{n}$ , где  $n$  - число вершин графа, а  $c$  - константа.

Мы можем рассматривать точки соприкосновения элементов наполнителя как вершины графа, сами проводящие элементы (волокна, трубки, и т. д.) как его ребра. Вероятность контакта  $p$ . То есть мы получили стандартную модель случайного графа. В данном случае мы пренебрегаем причинами появления проводимости в точке контакта, а также зависимостью появления контакта от длины ребра.

Достоинством этого подхода является то, что оценка вероятности возникновения ребра связана с количеством вершин графа и при большом числе вершин достаточно даже малой вероятности возникновения одного контакта для образования проводящего кластера. Количество вершин (точек контакта) в минимальном проводящем кластере для определенного вида наполнителя можно хотя бы грубо оценить, в общем случае оно зависит от концентрации наполнителя.

Доказано, что если  $p = c \frac{\ln n}{n}$  и  $c > 1$ , то случайный граф является связным. Если  $c < 1$ , то случайный связный граф не образуется. Величину  $p = \frac{\ln n}{n}$  можно рассматривать как пороговую вероятность контакта, при достижении которой вероятность появления проводящего кластера становится близкой к единице.

Вторым важным для нас результатом является следующее утверждение. Если  $p = c \frac{\ln n}{n}$  и  $c < 1$ , то найдется такое число  $\beta = \beta(c)$ , что почти всегда размер каждой связной компоненты случайного графа не превосходит  $\beta \cdot \ln n$ . Если же  $c >$



1, то найдется такое число  $\gamma = \gamma(c)$ , что почти всегда в случайном графе есть ровно одна компонента размера больше, чем  $\gamma \cdot n$  [114].

Этот результат позволяет сделать качественную оценку: при малых концентрациях наполнителя возникающие проводящие цепи имеют длину пропорциональную логарифму  $n$ , а при достижении определенной концентрации длина цепи становится пропорциональна  $n$  и этот переход носит пороговый характер, что и наблюдается на *рис. 1.2.1*.

Все выше сказанное позволяет применить теорию случайных графов к процессу электропереноса.

### 1.5 Постановка цели и задач исследования

Опираясь на обзор изученной литературы, были сформулированы следующие цель

**Цель** - разработка математической модели процесса электропереноса в композитных волокнистых структурах, полученных добавлением в полимерную матрицу углеродных нанонаполнителей разного типа.

**и задачи:**

1. Построить на базе теории графов и теории вероятностей математическую модель, описывающую зависимость удельного объемного электрического сопротивления композиционного волокнистого материала и доказать адекватность модели.
2. Определить с помощью построенной модели параметры процесса электропереноса (порог протекания, концентрацию наполнителя, при которой начинается и заканчивается падение сопротивления) и выявить их зависимость от вида матрицы и наполнителя, концентрации наполнителя.
3. На основе предложенной модели формирования проводящих кластеров в полимерных композитных нитях объяснить появление наблюдаемого экспериментально эффекта насыщения при определенных пороговых концентрациях.
4. Проверить возможность использования суперпозиции функции Больцмана для описания процесса электропереноса в мононитях, полученных на основе кристаллизующихся и аморфных полимерных матриц, наполненных углеродными нановолокнами.
5. Построить модель, объясняющую влияние ориентационной вытяжки композиционных полимерных нитей на параметры процесса перколяции.

## ГЛАВА 2. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ НИТИ: СТРУКТУРА, ИЗГОТОВЛЕНИЕ

Благодаря своим уникальным физическим свойствам наибольшее применение в современной промышленности имеют полимерные композитные материалы, состоящие из полимерной матрицы и разного вида наполнителей.

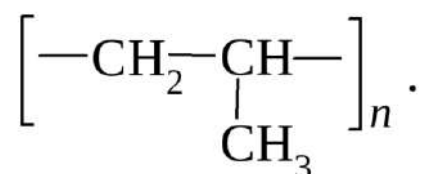
Объектами исследования в данной работе являются волокнистые и пленочные композитные нити, полученные из двух компонентов: термопластичной волокнообразующей полимерной матрицы и углеродных нанонаполнителей различного вида. Связующими компонентами (т. е. матрицей) служат полипропилен и полилактид. В настоящей главе приведено описание свойств и характеристик используемых в работе полимерных матриц и углеродных нанонаполнителей, рассмотрен процесс получения композитных пленочных нитей и полимерных волокнистых материалов.

В качестве связующих для исследования были выбраны два синдиотактических полимера: Бален 01270 (полипропилен, Уфимский нефтеперерабатывающий завод, Башнефтехим, г. Уфа) и Ingeo 2003D PLA (полилактид, Nature Works, США), представляющий собой смесь 96% L-лактида и 4% D-лактида. Молекулярная масса обоих полимеров равна в среднем  $10^5$ .

## 2.1 Термопластичные волокнообразующие полимерные матрицы

### 2.1.1 Полипропилен

Полипропилен – это высокомолекулярный карбоцепный алифатический предельный полимер, химическая формула  $(C_3H_6)_n$  (рис. 2.1.1), плотность 0,91–0,93 г/см<sup>3</sup>.



**Рисунок 2.1.1** – Химическая формула полипропилена

Мономер ПП – пропилен, синтезируемый в присутствии комплексного металлоорганического катализатора. ПП является волокно- и пленкообразующим материалом [115]. Отличается хорошей прочностью и эластичностью, а также относительно высокой текучестью расплава.

В зависимости от условий изготовления получается полипропилен с различным пространственным расположением атомов, в настоящей работе используется только изотактический ПП [5 - 8].

Изотактический полипропилен широко применяется в современной промышленности [115-120]. Это обусловлено наличием целого ряда важных в практических применениях свойств: устойчивость к агрессивным химическим средам, высокая биологическая стойкость, высокая прочность к механическим воздействиям. Волокна из ПП применяются при производстве материалов бытового, технического и специального назначения [121]. Также волокна из полипропилена обладают высокой биологической стойкостью, так как в нем плохо развиваются микроорганизмы, плесень и грибки, что позволяет применять его при

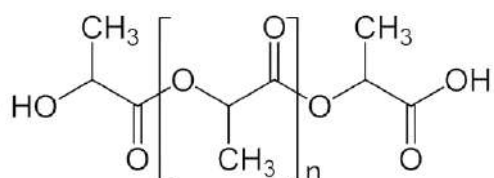
производстве обуви. ПП волокна используют для производства трикотажных двуслойных полотен для спортивной одежды [122]. Пленочные нити получили широкое применение в производстве различного рода упаковочного материала, а монопнити - в производстве тканых каркасов и бумагоделательных сеток, технических и медицинских изделий. Также ПП волокно используется при изготовлении постельного белья, одеял, одежды, декоративных обивочных тканей, обуви, чулочно-носочных изделий и др. [123].

Как и многие полимеры, ПП является диэлектриком, его собственное удельное электрическое сопротивление  $\rho = 10^{15}$  Ом · м.

### 2.1.2 Полилактид

Серьезная обеспокоенность по поводу ограниченности ископаемых ресурсов и большого количества экологических проблем возникла необходимость серьезных изменений в сырьевой экономике. Устойчивая экономика безотходного производства пластмасс поддерживается за счет использования альтернативного биологического сырья для производства биоразлагаемых пластиков [124]. Причинами повышенного интереса ученых и промышленности к биоразлагаемым полимерам являются сокращение запасов углеродного сырья и объема бытовых отходов, защита окружающей среды [124].

Одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров на данный момент является полилактид, благодаря своей экологичности, антибактериальным свойствам, а также хорошим механическим свойствам. Полилактид (полимолочная кислота) представляет собой алифатический полиэфир с общей структурной формулой, представленной на (рис. 2.1.2) [9–10].



**Рисунок 2.1.2** – Структурная формула полилактида (ПЛА)

ПЛА имеет стереоизомеры, такие как L-ПЛА, D-ПЛА и LD-ПЛА [11]. ПЛА с содержанием L-лактида выше 90% хорошо кристаллизуется, в то время как снижение его количества приводит к аморфизации полимера. Материал на основе ПЛА характеризуется высокой жесткостью, прозрачностью и блеском. Полилактид получил широкое применение в медицине благодаря свойствам биodeградации и биосовместимости [125–126]. В частности, из полилактида изготавливаются

лангеты для переломов костей, материалы для восстановления тканей, системы поставки препаратов и другие материалы медицинского назначения [127–130].

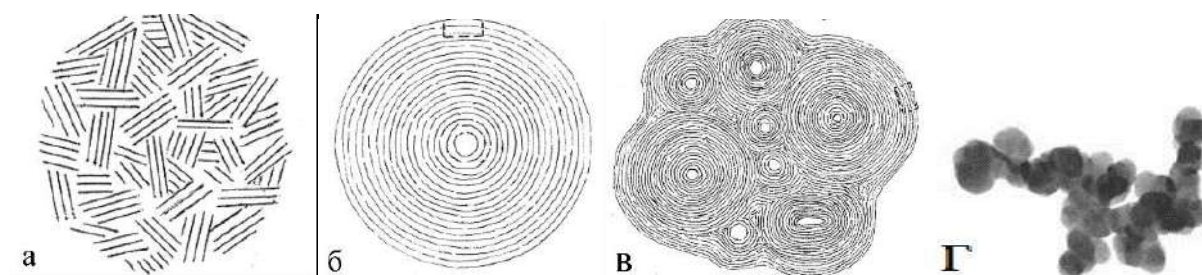
## 2.2 Электропроводящие нанонаполнители

Для изменения собственного электрического сопротивления полимерной матрицы используются проводящие наполнители. В последнее время большой популярностью пользуются нанонаполнители в виде углеродных наночастиц. Это обусловлено тем, что такие частицы обладают низкой плотностью, высокой электропроводностью, способностью к формированию агломератов в случае изотропных наполнителей, в случае, когда частицы наполнителя (углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки) обладают анизотропной структурой, они формируют проводящие кластеры, не слипаясь в агломераты [131-134]. В данной работе использовались следующие углеродные нанонаполнители: технический углерод, углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки.



### 2.2.1 Технический углерод

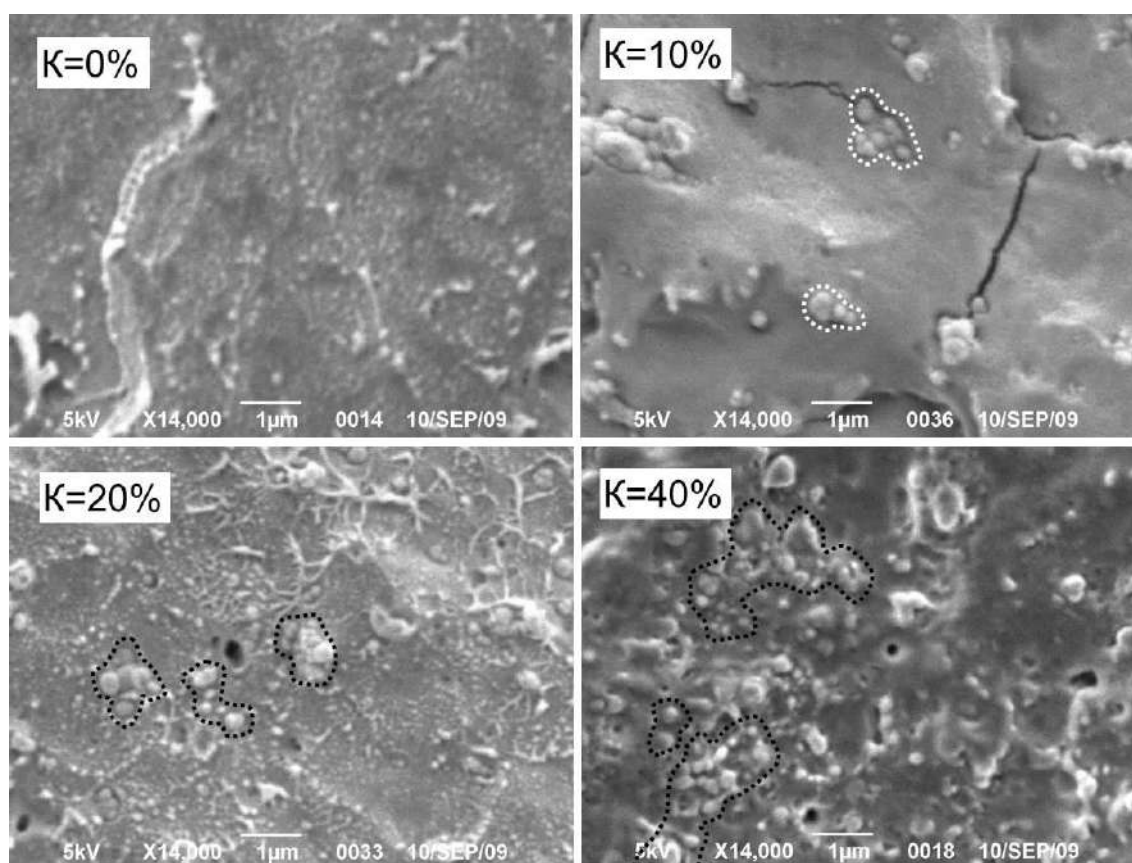
Технический углерод (ТУ) – это порошковый материал темного цвета, состоящий из изотропных частиц. Первичные частицы технического углерода имеют сферическую форму в несколько десятков нанометров. По одной из наиболее ранних моделей первичная структура технического углерода представляет собой хаотически расположенный набор микрокристаллитов [3] (рис. 2.2.1 а). В ряде работ [2] частицы сажи рассматриваются как частицы слоев углерода в спиралевидной оболочке (рис. 2.2.1 б, в). В настоящее время одним из основных положений о структуре ТУ является то, что частицы имеют форму глобул, которые имеют ядро.



**Рисунок 2.2.1** – Схема, изображающая строение частиц сажи: а – частица содержит набор беспорядочно расположенных монокристаллитов; б, в – структура, представляющая собой концентрические слои (центр – ядро); г – первичный агрегат, состоящих из агломерированных первичных структур углерода [5]

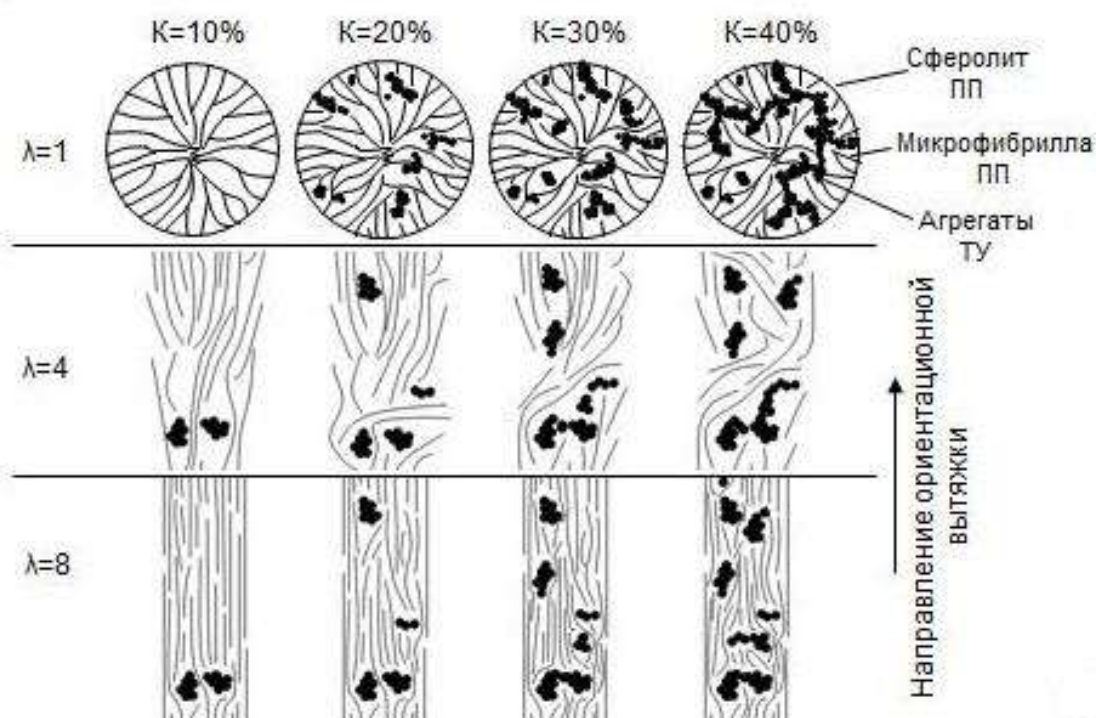
Первичные частицы, обладающие очень активной поверхностью, сгруппированы в образования, называемые первичными агрегатами (первичной структурой). Первичные агрегаты представляют собой собранные в определенные структуры первичные частицы. Таких частиц может быть от 100 и более. Эта структура трудно поддается разрушению под механическим воздействием.

Схематично такая структура представлена на *рис. 2.2.1 (з)*. В работах [143–146] установлено, что агрегаты слипаются во «вторичные структуры» под действием сил Ван-дер-Ваальса, которые легко могут быть разрушены под действием механических нагрузок на наполненные полимерные композиты. В результате при введении ТУ в состав композитного материала могут создаваться электропроводящие структуры из агломерированных первичных агрегатов [4–6]. В исследуемых нами образцах агломерация частиц ТУ размером 80 нм в образования размером от 0,1 до 4 мкм хорошо видна на микрофотографиях поверхности сколов (*рис. 2.2.2*), где К указывает на объёмное содержание наполнителя в полимерной матрице. Как видно из микрофотографий, увеличение концентрации наполнителя приводит и к увеличению размеров агломератов. При моделировании процессов электропроводности эти частицы будем относить к изотропным структурам.



**Рисунок 2.2.2** – Полученные СЭМ фотографии поверхности скола неориентированных плёночных нитей ПП-ТУ [5]. Пунктиром отмечены частицы ТУ, слипшиеся в агрегаты.

В процессе ориентационной вытяжки происходят структурные изменения полимерной матрицы, что приводит к увеличению расстояния между частицами наполнителя и разрывам сформированных проводящих кластеров. Восстановить их можно только увеличением концентрации наполнителя. Этот эффект схематически показан на *рис. 2.2.3*.



**Рисунок 2.2.3** – Схематическое представление ориентационной вытяжки КМ ПП-ТУ [5]

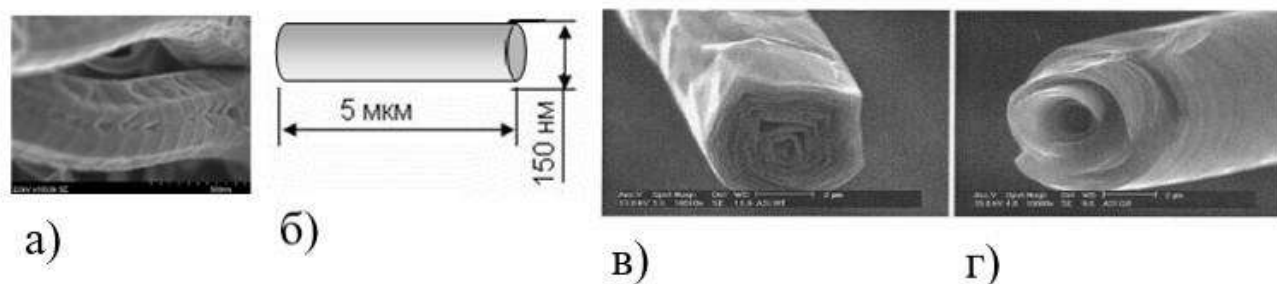
Свойства, используемого в экспериментах ТУ П-805Э (производство ОАО «Ивановский техуглерод и резина», Ивановская обл.), приведены в таблице 2.2.1

**Таблица 2.2.1** – Характеристики электропроводящего технического углерода, используемого в качестве наполнителя

№	Наименование показателя, единицы измерения	Норма для марки
1	Среднеарифметический диаметр частиц, нм	80
2	Удельная условная поверхность, м <sup>2</sup> /г	16
3	Удельное объемное электрическое сопротивление спрессованного порошка, Ом·м	1,3·10 <sup>-3</sup>

## 2.2.2 Углеродные нановолокна

Углеродные нановолокна – это углеродные волокна, созданные путем роста из газовой фазы и обладающие уникальными физическими свойствами, благодаря которым широко применяются в композитных материалах в качестве наполнителя. Отличительной особенностью структуры УНВ является расположение по окружности достаточно совершенных графитовых плоскостей. На *рис. 2.2.4* схематично показаны размеры и структура УНВ. В отличие от первичных частиц ТУ, УНВ практически не образуют агломератов, что подтверждают и полученные нами микрофотографии поверхности сколов исследуемых композитных нитей ПП-УНВ (*рис. 2.2.5*). Причём следует отметить, что агломерация не наблюдается как при малых, так и при достаточно высоких концентрациях наполнителя. Частицы углеродных нановолокон обладают низким собственным сопротивлением (табл. 2.2.1).

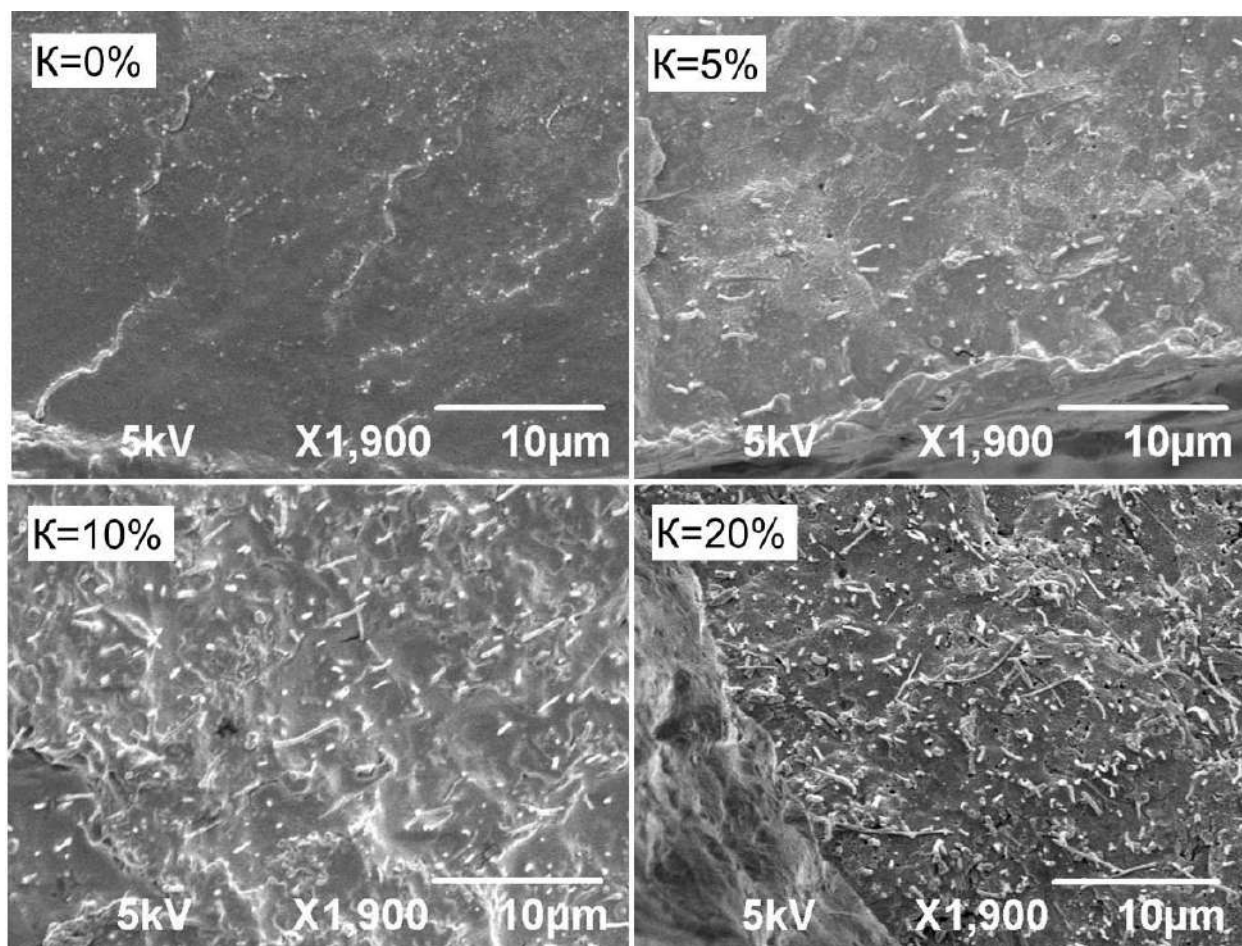


**Рисунок 2.2.4** – а) полученные СЭМ изображения УНВ, б) форма и размеры частицы УНВ, полученные СЭМ изображения структуры углеродного нановолокна сразу после изготовления (в) и после высокотемпературной обработки (г)

В экспериментах использовались углеродные нановолокна VGCF-H, произведённые компанией Showa Denko К.К. (Япония), основные характеристики которого представлены в таблице 2.2.2.

**Таблица. 2.2.2.** - Основные характеристики углеродных нановолокон

№	Наименование показателя, единицы измерения	Норма для марки
1	Диаметр волокна, нм	150
2	Длина волокна, мкм	≈5
3	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	13
4	Электрическое сопротивление, Ом·м	10 <sup>-6</sup>

**Рисунок 2.2.5** – Полученные СЭМ фотографии поверхности скола неориентированных плёночных нитей ПП-УНВ

В работе [140] методом инфракрасной спектроскопии экспериментально показано, что для исследуемых композитных нитей с наполнителем в виде УНВ, полученных после экструзии из расплава и не прошедших дополнительную ориентационную вытяжку, средний угол отклонения волокон от выделенного направления экструзии составляет 60°. Таким образом, уже на стадии

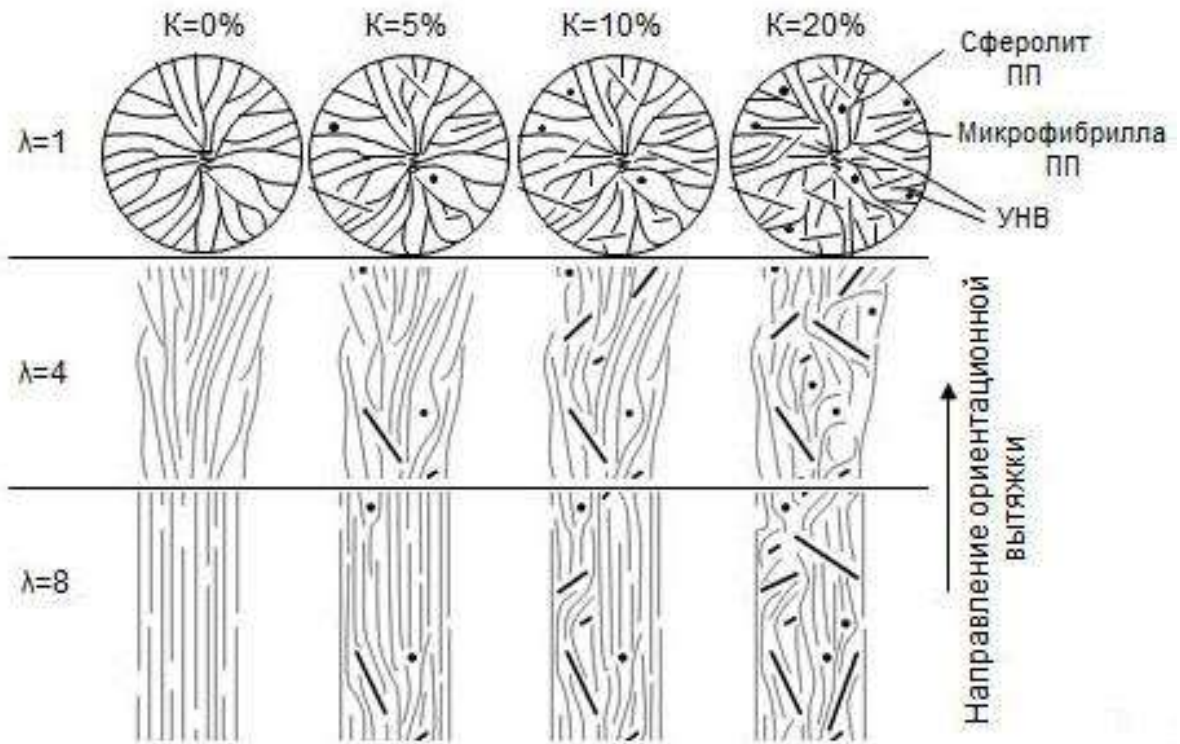
выдавливания вязко текучего полимера из фильеры наблюдается некоторая преимущественная ориентация анизотропных частиц наполнителя в полимерной матрице композитных нитей. Для формирования проводящего кластера частицы УНВ соприкасаются друг с другом или находятся в достаточной близости друг от друга для формирования туннельного эффекта. Схематически идеальная проводящая структура, состоящая из анизотропных частиц наполнителя УНВ представлена на *рис. 2.2.6*.



**Рисунок 2.2.6** – Схематическое изображение идеального кластера, сформированного из частиц УНВ

Ориентационная вытяжка увеличивает продольные размеры полимерных композитных нитей в 4 и 8 раз, при этом длины анизотропных частиц УНВ не меняются. Частицы УНВ перестраиваются, меняется их ориентация – анизотропные УНВ разворачиваются в направлении оси вытяжки, что приводит к размыканию точек контакта и потере проводимости сформированных ранее проводящих путей. Для возникновения проводимости должны возникать новые точки пересечения. Схематически этот процесс представлен на *рис. 2.2.7*.

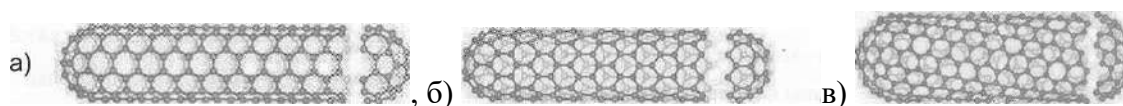




**Рисунок 2.2.7** – Влияние ориентационной вытяжки на формирование проводящего кластера в пленочной нити ПП-УНВ

### 2.2.3 Углеродные нанотрубки

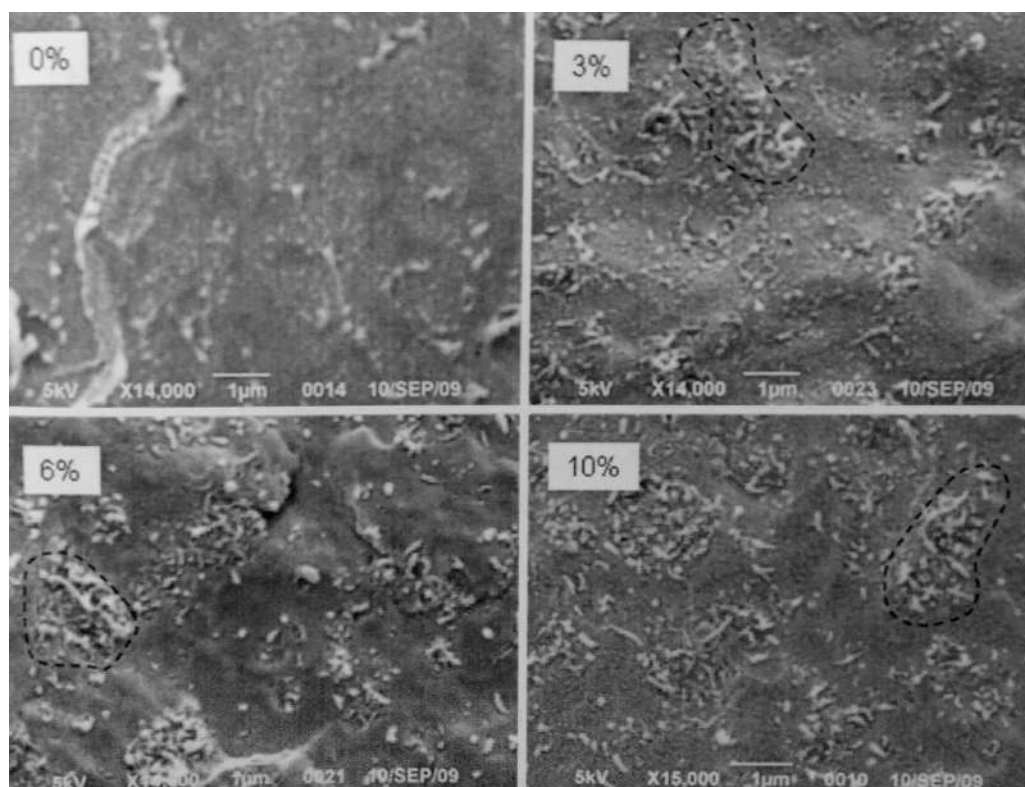
Углеродные нанотрубки (УНТ) — это шестигранные графитовые плоскости, свернутые в трубчатые образования. Многостенные углеродные нанотрубки (МСНТ) – сочетание нескольких графитовых слоев, либо свитые, либо вставленные одна в другую. Нанотрубки делятся на хиральные (имеющие винтовую ось симметрии) и нехиральные (у которых углеродные шестиугольники ориентированы параллельно и перпендикулярно оси цилиндра) (рис. 2.2.8). Большинство нанотрубок состоят из нескольких графитовых слоев, либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось и называются многостенными углеродными нанотрубками (МСНТ).



**Рисунок 2.2.8** – Пример строения нехиральных (а-б) и хиральных (в) одностенных нанотрубок.

В данной работе использовались многостенные углеродные нанотрубки марки  $C_{\text{Tube-100}}$  и изготовлены CNT CO., LTD (Корея), характеристики которого описаны в таблице 2.2.3.





**Рисунок 2.2.9** – Полученные СЭМ фотографии поверхности скола неориентированных плёночных нитей ПП-УНТ (пунктиром выделены образованные наполнителем агломераты) [5]

**Таблица 2.2.3** – Основные характеристики углеродных нанотрубок

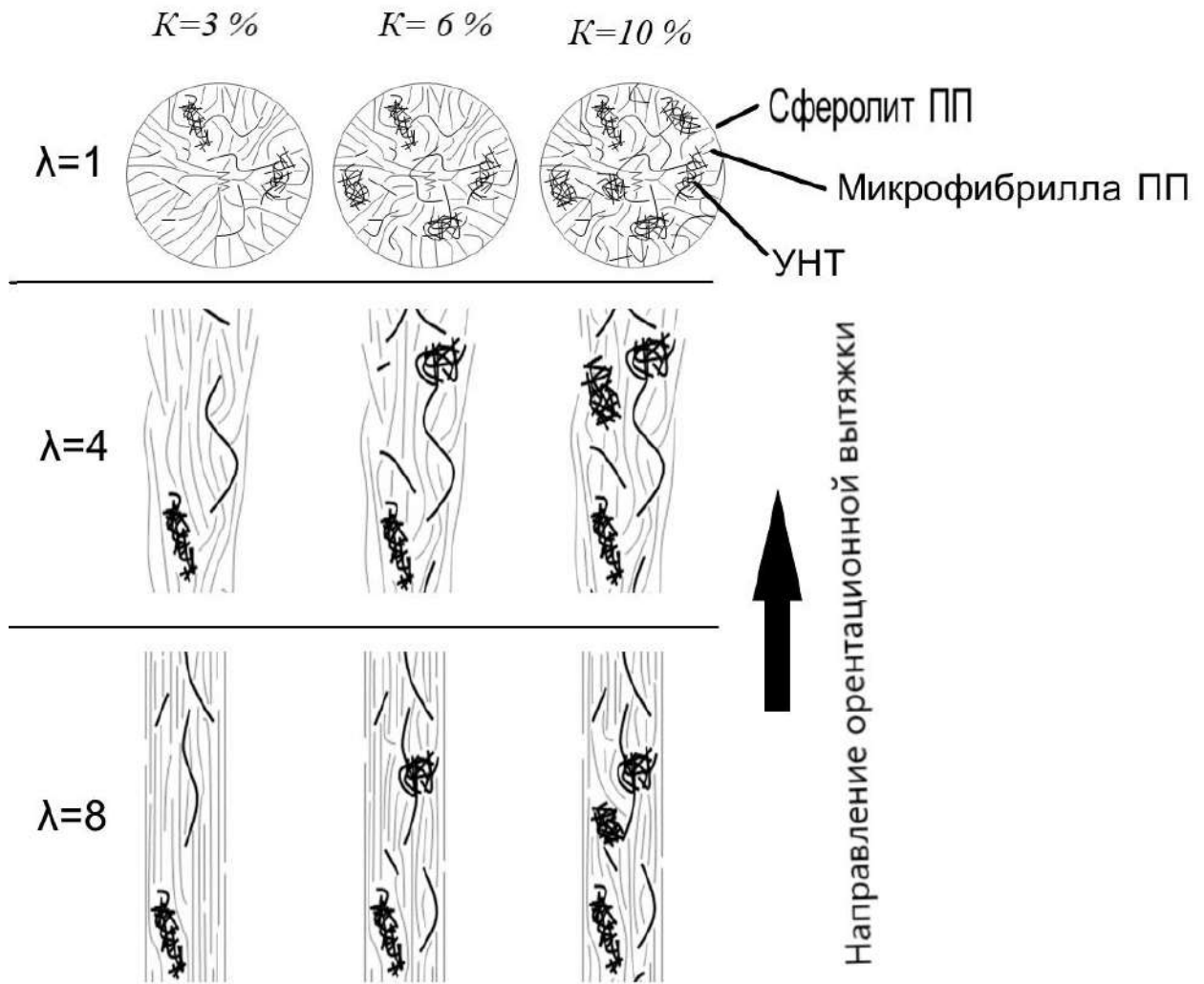
№	Наименование показателя, единицы измерения	Значения
1	Средний диаметр, нм	1-150
2	Длина, нм	$5-5 \cdot 10^4$
3	УОЭС, Ом·м	$5 \cdot 10^{-7}-8 \cdot 10^{-3}$

Частицы УНТ, имея большой разброс длин, ведут себя по-разному. Длинные частицы (длина много больше диаметра) не склонны к агломерации и ведут себя как частицы анизотропного УНВ, а короткие – образуют агломераты, т. е. слипаются в грозди, как частицы ТУ. Схематически это показано на рис. 2.2.10.



**Рисунок 2.2.10** – Идеальный проводящий кластер, сформированный из коротких и длинных частиц УНТ

Ориентационная вытяжка приводит к структурным изменениям полимерной матрицы, что влечет за собой перестройку частиц наполнителя и потере контакта между частицами. Проводящий кластер рвется. Увеличение концентрации наполнителя восстанавливает пробелы между разрывами (*рис. 2.2.11*).

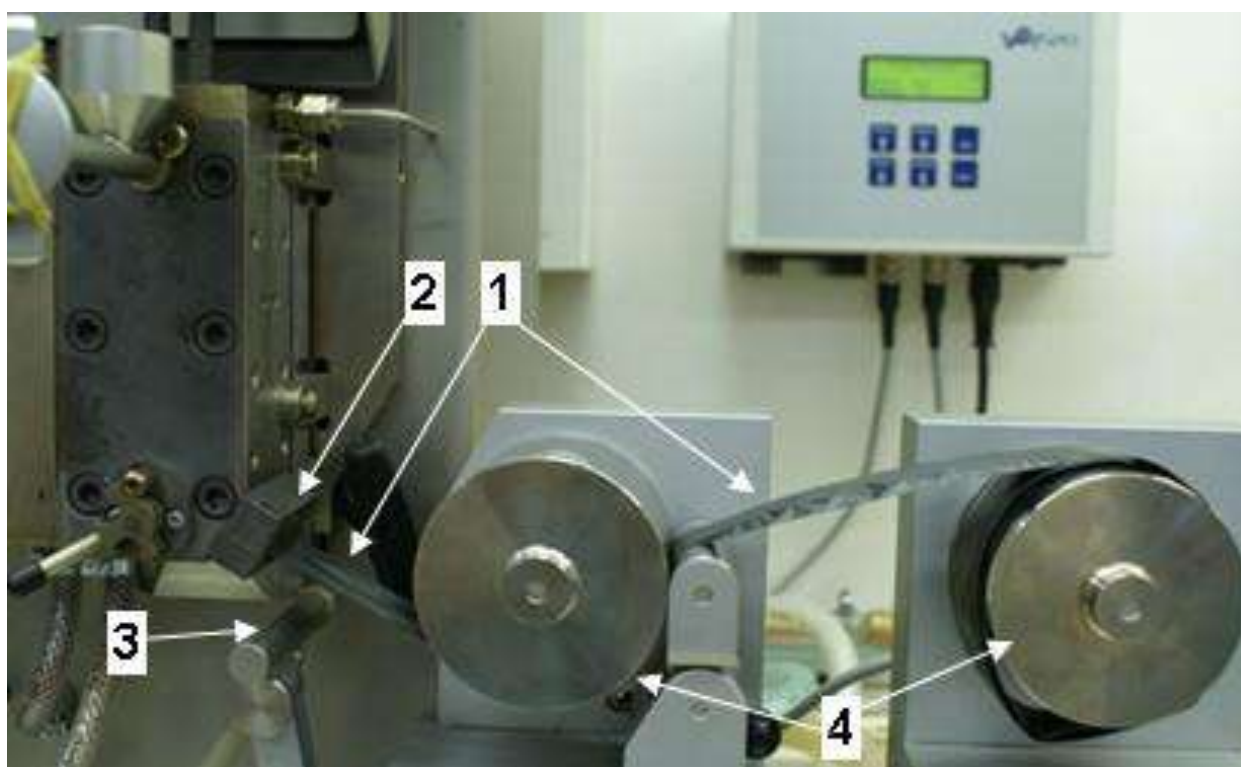


**Рисунок 2.2.11** – Влияние ориентационной вытяжки на формирование проводящего кластера в пленочной нити полипропилен-углеродные нанотрубки

### 2.3 Изготовление полимерных пленочных и мононитей

При изготовлении полимерных композитных пленочных нитей использовалась следующая последовательность операций:

1. Исходный ПП представлял из себя материал в виде гранул. Эти гранулы помещались в аналитическую мельницу ИКА А11 и измельчались до состояния порошка. Средний размер частицы составлял менее 1 мм.
2. Определенное количество полученного ПП-порошка помещалось в вибрационную шаровую мельницу, в эту же мельницу помещалось и определенное количество наполнителя (в зависимости от требуемой концентрации). В течение 30 мин в вибрационной мельнице производилось смешивание ПП с наполнителем при температуре  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
3. Далее необходимо было распределить наполнитель в расплаве ПП. Для распределения наполнителя использовался двухшнековый микрокомпаундере DSM Xplore 5 ml Microcompounder, производства DSM Xplore (Нидерланды) (*рис. 2.3.1*). Этот процесс происходил течение 5 мин при температуре  $T = 473\text{ K}$  и скорости вращения шнеков 70 об/мин.
4. Данный микрокомпаундер позволяет получать образцы в виде пленок и волокон. В первом случае используется щелевая фильера, а во втором – круглая. В обоих случаях после формования нити проводился процесс быстрого охлаждения струей сжатого воздуха.
5. Полученный образец подавался на катушки приемного устройства. Таким образом получались лабораторные образцы, которые имели размеры: ширина - 25 мм, диаметр - 400 мкм, толщина 100–200 мкм [5].



**Рисунок 2.3.1.** – Процесс формования пленки из расплава композита на двухшнековом микрокомпаундере DSM Xplore 5 ml Microcompounder: 1 – полученный образец; 2 – щелевая фильера; 3 – устройство для охлаждения сжатым воздухом; 4 – приемные катушки для наматывания

Значения концентрации для каждого наполнителя представлены в таблице 2.3.1. Сравнивались значения электрического сопротивления неориентированного образца ( $\lambda = 1$ ) и образцов, подвергнутых ориентационной вытяжке в 4 ( $\lambda = 4$ ) и в 8 ( $\lambda = 8$ ) раз.

**Таблица 2.3.1.** – Величина концентрации наполнителя

Наполнитель	Концентрация, %
ТУ	0, 10, 20, 30, 40
УНВ	0, 5, 10, 15, 20;
УНТ	0, 3, 6, 10.

Процесс получения композитных мононитей на основе ПЛА-матрицы состоял в следующем:

1. Исходный материал ПЛА представлял из себя гранулы, которые предварительно были высушены в вакуумной печи (ULAB, КНДР) при температуре 80 °С.
2. Для смешивания наполнителя и связующего использовался двухшнековый микрокомпаундер (DSM Xplore, Нидерланды). В качестве наполнителя в данной работе использовались УНВ. Концентрации наполнителя составляли  $K = 0, 1, 3, 5, 7$  и  $10$  масс. %. Режимы смешивания: время смешивания - 4 часа, температуре - 220°С, скорость вращения шнеков - 150 об/мин.
3. Вязкотягучий расплав ПЛА-УНВ пропускали через круглую фильеру. Диаметр полученного лабораторного образца - 1 мм.
4. После формования нити проводился процесс быстрого охлаждения струей сжатого воздуха.
5. Ориентационная вытяжка осуществлялась при температуре  $75 \pm 5^\circ\text{C}$ . Полученные в результате вытяжки КМ волокна имели степень ориентационной вытяжки четыре и шесть раз ( $\lambda = 4, 6$ ).

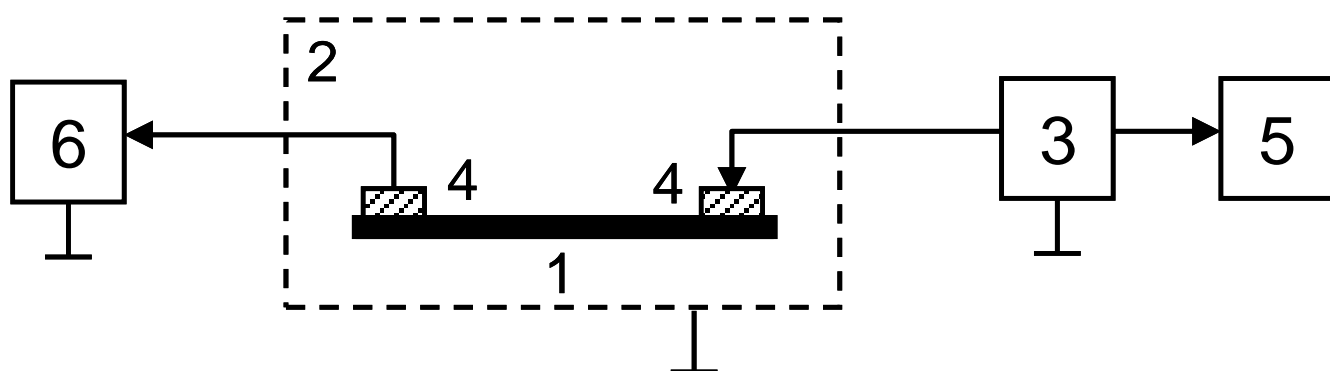
Диаметр полученных мононитей ПЛА-УНВ составил:  $\sim 400$  мкм – для неориентированных мононитей и  $\sim 200$  мкм - ориентированных мононитей. [143 – 144].

#### 5.4 Экспериментальное определение значения УОЭС композиционного материала

Величина  $\rho_V$  (УОЭС) принимает значение в интервале  $[10^{-1}; 10^{15}]$  Ом·м, поэтому для его измерения применялись различные подходы. При  $\rho_V \geq 10^6$  Ом·м применялся метод, называемый двухконтактным методом измерения электропроводности. При  $\rho_V < 10^6$  Ом·м применялся четырехконтактный метод измерения. Этот метод используется для исключения существенного влияния контактного сопротивления на границе соприкосновения электрода с поверхностью образца на величину этого сопротивления (ГОСТ 20214-74).

Рассмотрим кратко эти методы.

Схема двухэлектродной системы для измерения продольного сопротивления образцов представлена на рисунке 2.4.1. На этой схеме образец (1) помещен в экранированную камеру (2). В схему включен источник питания (3), который подает постоянное напряжение на один из электродов (4). Вольтметр (5) измеряет значение напряжения. Проходящий через образец (1) электрический ток попадает на второй электрод (4) и измеряется с помощью электрометра (6).



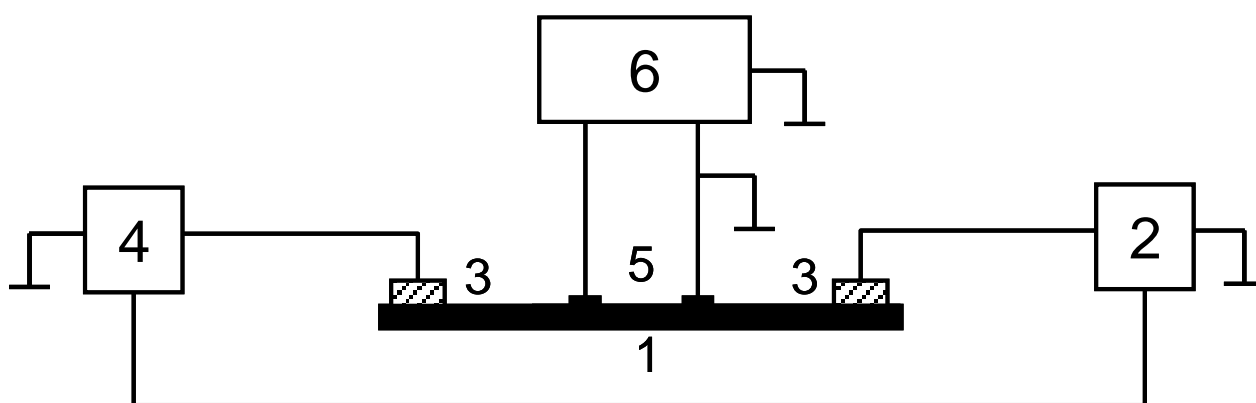
**Рисунок 2.4.1** – Принципиальная схема установки для измерения УОЭС образцов двухконтактным методом: 1 – исследуемый лабораторный образец КМ; 2 – измерительная камера, в которую помещен образец; 3 – источник подачи постоянного напряжения Б5-32; 4 – два электрода; 5 – вольтметр Ф203, измеряющий напряжение источника (3); 6 – электрометр ЭМ-1.

Искомую величину  $\rho_V$  КМ определяем по формуле:

$$\rho_V = \frac{U}{I} \cdot \frac{b \cdot d}{L} \quad (2.1)$$

где  $U$  – измеряемое напряжение, В;  $I$  – измеряемая сила тока, А;  $b, d$  – размеры образца (ширина и толщина соответственно), м;  $L$  – базовая длина образца (расстояние между двумя электродами), м.

Схема измерения удельного объемного электрического сопротивления исследуемых образцов четырехконтактным методом представлена на *рис. 2.4.2*. Как было сказано выше, он применяется для измерения  $\rho_V < 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .



**Рисунок 2.4.2** – Принципиальная схема установки для измерения УОЭС образцов четырехконтактным методом: 1 – образец; 2 – источник питания Б5-32; 3 – «токовые» электроды; 4 – тераомметр Е6-13А; 5 – «потенциометрические» электроды; 6 – электрометрический усилитель ЭМ-1.

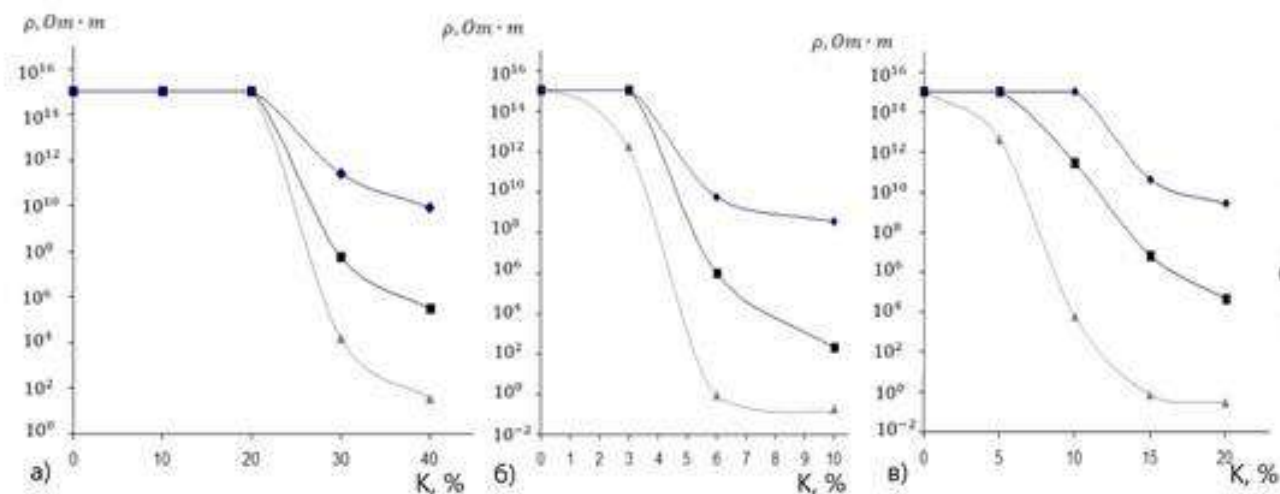
На схеме (*рис. 2.4.2*) представлен исследуемый образец (1). К образцу подключены два электрода (3), обозначаемые как «токовые» электроды. В схеме также присутствует источник питания (2), генерирующий постоянный ток, измеряемый тераомметром (4). Падение напряжения на участке между электродами (5), называемыми «потенциометрические» электроды, фиксируется электрометром (6). В такой схеме  $\rho_V$  также определяется формулой (2.1), где  $U$  – разность потенциалов, измеряемое прибором (6), В;  $I$  – сила тока, измеряемая прибором (4), А;  $L$  – в данном методе расстояние между электродами (5), м. [5]



### ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НИТЕЙ

#### 3.1 Изменение проводимости полимерного композитного материала при введении анизотропных и изотропных углеродных наполнителей

В лабораторных условиях было измерено УОЭС композитной пленочной нити с ПП матрицей и углеродными наполнителями трех разных типов: изотропными (ТУ), анизотропными (УНВ) и смешанного вида (УНТ), последний наполнитель имеет большой разброс по длине частиц, короткие частицы УНТ изотропны и способны к агломерации, как ТУ, длинные – анизотропны и не создают агломератов. Полученные экспериментальные данные представлены на *рис. 3.1.1* [5].



**Рисунок 3.1.1** – Экспериментальные данные, описывающие зависимость  $\rho_v$  от К:  
а) ПП-ТУ, б) ПП-УНТ, в) ПП-УНВ [5]

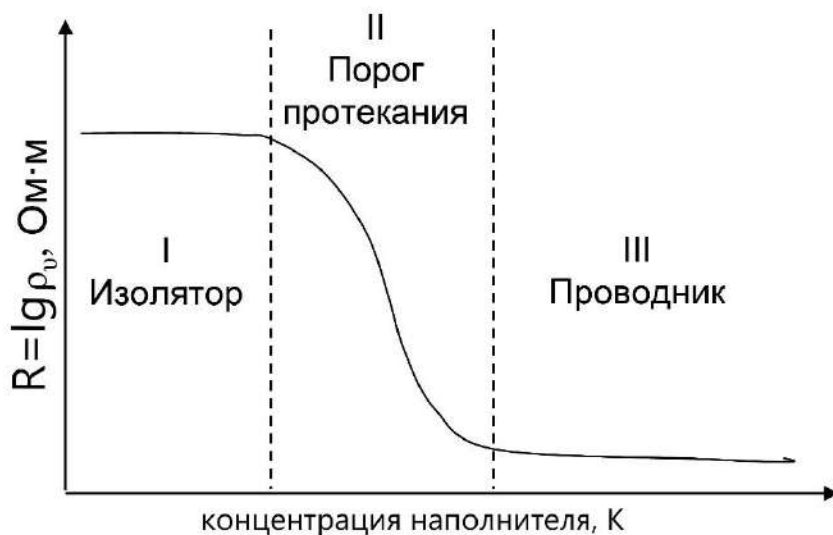
На графиках по вертикали указано УОЭС (Ом·м) в логарифмической шкале, по горизонтали – концентрация наполнителя в процентах. Для каждого

наполнителя приведены концентрационные зависимости для неориентированных пленочных нитей, и нитей, подвергнутых ориентационной вытяжке. Степень вытяжки определяется параметром  $\lambda$ :  $\lambda = 1$  – исходная нить,  $\lambda = 4$  и  $\lambda = 8$  соответствует ориентационной вытяжке в четыре и восемь раз.

Из *рис. 3.1.1* следует, что все зависимости носят перколяционный характер, т. е.:

- имеют два плато (на этих участках удельное объемное электрическое сопротивление остается практически неизменным, т. е. не зависит от концентрации наполнителя); длина первого плато зависит от свойств наполнителя и степени ориентационной вытяжки, второе плато соответствует стадии насыщения;
- конец первого плато определяет то значение концентрации наполнителя, после которого начинается быстрое падение сопротивления (эту концентрацию можно назвать пороговой);
- между плато находится участок резкого (на несколько порядков) падения удельного объемного электрического сопротивления (перколяционный участок).

Схематически для всех образцов, в том числе и подвергавшихся ориентационной вытяжке, процесс перколяции можно визуализировать при помощи обобщенного графика (*рис. 3.1.2*). Как было сказано выше, график имеет два плато, на которых удельное объемное электрическое сопротивление фактически не зависит от изменения концентрации наполнителя, сопротивление нити на первом плато обозначено как  $R_1 = \lg \rho_V$  и на втором как  $R_2 = \lg \rho_V$ , и перколяционный участок с резким падением сопротивления.  $K_0$  – значение концентрации наполнителя, %, соответствующее середине перколяционного участка, концентрация  $K_0$  носит название порога протекания.



**Рисунок 3.1.2** – График, описывающий процесс перколяции

Рассмотрим подробнее процессы, проходящие в КМ, наполненном изотропными (ТУ), анизотропными (УНВ) частицами и частицами смешанного вида (УНТ).

Как уже было отмечено в главе 2 ТУ представляет собой порошок с частицами сферической формы диаметром 80 нм. Такие частицы обладают одинаковыми физическими свойствами в направлении любой оси, т. е. являются изотропными. Изначально ненаполненная матрица ПП имеет собственное удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v = 10^{15}$  Ом·м. При добавлении углеродного нанонаполнителя с высокой способностью к агломерации начинают появляться похожие на грозди отдельные образования размером от 0,1 до 4 мкм, но, т. к. расстояние между гроздями достаточно велико, проводящие кластеры не образуются, и общее сопротивление КМ не меняется даже при увеличении концентрации наполнителя. Кластеры образуются при достижении пороговой концентрации, для ТУ порядка 20 % вне зависимости от степени ориентационной вытяжки. После образования первых проводящих кластеров сопротивление начинает падать. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя одновременно идут два процесса: образование новых проводящих кластеров и оптимизация длины уже сформированных, что приводит к дальнейшему падению сопротивления. При достижении критической

концентрации, когда все возможные оптимальные по длине проводящие кластеры уже сформировались, а новые будут иметь не оптимальную длину (значение сопротивления в таких агломератах существенно выше, чем у оптимальных) или вообще формирования их маловероятно, удельное объемное электрическое сопротивление КМ достигает своего минимального значения и остается неизменным при увеличении концентрации наполнителя. Это стадия насыщения, что подтверждается экспериментальными данными.

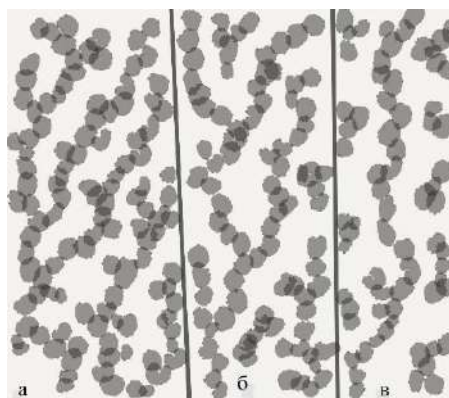
Ориентационная вытяжка наполненного изотропными частицами ТУ композита приводит к разрушению части агломератов ТУ, так как они не успевают удлиняться вслед за удлиняющейся матрицей, что означает разрушение части проводящих кластеров, которые просто выбывают из процесса электропереноса. Оставшиеся кластеры удлиняются и утончаются. Но при этом пороговые концентрации сохраняются, что видно из построенной модели и подтверждается экспериментом.

Изменение проводимости при вытяжке удобно характеризовать в терминах эффективного сечения. Эффективное сечение проводящего кластера  $S$  определяется, как количество участвующих в формировании кластера элементов наполнителя, приходящихся на единицу площади поперечного сечения композита, т. е.  $S = \frac{N}{F}$ , где  $N$  – число проводящих элементов в поперечном сечении КМ,  $F$  – площадь сечения [149].

Утончение проводящего кластера означает уменьшение эффективного сечения  $S$ , что вместе с увеличением длины приводит к существенному увеличению конечного удельного объемного электрического сопротивления (*рис. 3.1.1*). Процесс протекает однотипно при ориентационной вытяжке в 4 и в 8 раз. На *рис. 3.1.3* представлена условная модель неориентированной и подверженной ориентационной вытяжке в 4 и 8 раз полимерной композитной структуры, наполненной агломератами проводящих частиц. Схематично показано, что при ориентационной вытяжке структура матрицы меняется, что влечет за собой

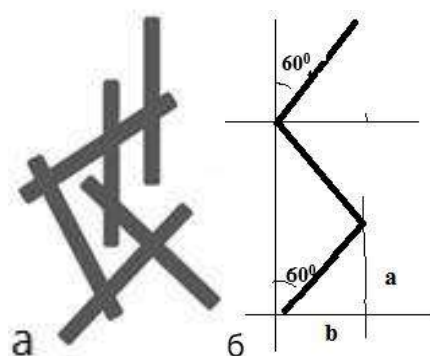
увеличение расстояния между частицами наполнителя, а, следовательно, потерю контакта между некоторыми частицами, и количество проводящих кластеров уменьшается.

Таким образом, при ориентационной вытяжке остаются проводящие кластеры, имевшие первоначально самое большое эффективное сечение.



**Рисунок 3.1.3** – Структурная модель пленочной нити ПП, наполненной ТУ, а – невытянутый обрез, б – вытяжка в 4 раза, в – вытяжка в 8 раз

Для исследования концентрационных зависимостей удельного объемного электрического сопротивления КМ с анизотропным наполнителем были выбраны углеродные нановолокна, характеристики которых подробно описаны в главе II. Этот наполнитель имеет ярко выраженную среднюю длину, распределен равномерно по всему объему КМ, не образует агломератов типа глобул, т. е. частицы наполнителя не слипаются. Взаимодействие между частицами происходит в точке их пересечения. Проводящий кластер, образованный УНВ схематически изображен на *рис. 3.1.4*.



**Рисунок 3.1.4** – а – схематичное изображение участка проводящего кластера, состоящего из анизотропных частиц наполнителя УНВ; б – схематичное изображение идеального звена в кластере

Как и в первом случае, ненаполненный КМ имеет удельное объемное электрическое сопротивление равное удельному объемному электрическому сопротивлению ПП матрицы. При добавлении частиц наполнителя уже при малых концентрациях (4%, 8% и 10% для неориентированной пленочной нити и подвергнутой ориентационной вытяжке в 4 и 8 раз соответственно) начинают возникать как части цепочек, так и, в небольших количествах, полностью сформировавшиеся проводящие кластеры. Первое плато слабо выражено (*рис. 3.1.1*). Увеличение концентрации наполнителя приводит, во-первых, к формированию новых кластеров за счет соединения отдельных звеньев и, во-вторых, к оптимизации длины сформированных проводящих путей. Основной вклад в значение сопротивления вносят зоны контактов нановолокон, поэтому уменьшение длины кластера приводит к уменьшению числа контактов, что существенно влияет на суммарное сопротивление. Сопротивление КМ падает до тех пор, пока не сформируются все возможные проводящие кластеры. При увеличении концентрации могут формироваться только кластеры неоптимальной длины, практически не влияющие на общее сопротивление. Тогда сопротивление достигнет своего минимального значения и дальнейшее добавление наполнителя не будет влиять на его значение.

Проводимость КМ, наполненного частицами анизотропного наполнителя, может быть изотропна, но только в том случае, если материал не подвергался ориентационной вытяжке (в том числе и технологической). Для корректного структурного моделирования процессов электропереноса в КМ ПП-УНВ с применением специальной методики инфракрасной спектроскопии было показано, что даже в не подвергнутых ориентационной вытяжке плёнках ПП-УНВ углеродные нановолокна расположены преимущественно под углом 60 градусов по отношению к технологическому направлению экструзии [140]. Этот факт играет существенную роль в объяснении полученных экспериментальных результатов. Такое наклонное расположение УНВ способствует возникновению пересечений-контактов при формировании проводящего кластера.

При ориентационной вытяжке сформировавшиеся при малых концентрациях кластеры разрываются, что приводит к появлению пороговой концентрации ~5% для вытяжки в 4 раза и ~10% для 8 – кратной вытяжки.

При ориентационной вытяжке происходит структурное изменение полимерной матрицы, вследствие чего расстояние между частицами анизотропного наполнителя увеличивается, что приводит к потере контакта между частицами наполнителя и разрыву проводящей цепи, также ориентационная вытяжка влияет на угол наклона частицы к технологическому направлению экструзии. Это не имело место в случае ТУ. Размыкание контактов вследствие разворота УНВ и увеличению расстояния между ними также приводит к выбыванию из процесса электропереноса части проводящих путей. За счёт этих структурных причин уменьшается эффективное сечение проводящего кластера  $S$ . Чем больше ориентационная вытяжка, тем меньше пересечений волокон, тем больше требуется наполнителя для достижения перколяционного порога, поэтому критическая концентрация наполнителя увеличивается с увеличением степени вытяжки полимерной матрицы. Вместе с тем меняется и значение конечного сопротивления (*рис. 3.1.1*).

Особым наполнителем являются углеродные нанотрубки. Как было показано в главе 2, они обладают и изотропными, и анизотропными свойствами, т. к. длина некоторых частиц много больше диаметра, а некоторых соизмерима с диаметром частицы. Длинные частицы ведут себя как анизотропные и не склонны к агломерации, а короткие – как изотропные образуют агломераты. Таким образом проводящий кластер представляет собой смесь изотропных и анизотропных частиц. Схематически такая проводящая цепочка изображена на рисунке 3.1.5



**Рисунок 3.1.5** – Схематичное изображение участка проводящего кластера, состоящего из изотропных и анизотропных частиц УНТ

Длинные трубки образуют кластеры уже при малых концентрациях. Процесс формирования кластеров с увеличением концентрации быстро заканчивается: все оптимальные по длине кластеры сформированы. При ориентационной вытяжке длинные частицы УНТ скользят друг по другу, а агломераты, сформированные из коротких частиц, рвутся. При вытяжке появляется пороговая концентрация  $\sim 3\%$ . Добавление частиц наполнителя приводит к восстановлению порванных агломератов и заполнению расстояний между длинными частицами наполнителя.

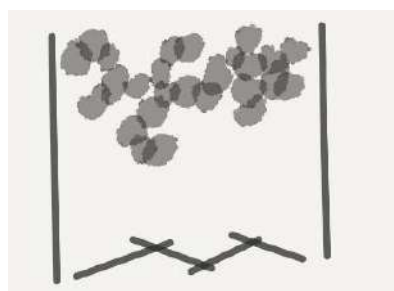
Подведем краткие итоги. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Тип зависимости (форма кривой) не меняется при ориентационной вытяжке наполненного полимерного материала, а также на вид кривой не влияет форма и размеры наполнителя – изотропного (ТУ), анизотропного (УНВ) или



обладающего общими для анизотропного и изотропного наполнителей свойствами (УНТ);

2. Несколько меняется концентрационное значение порога протекания в зависимости от вида наполнителя и степени ориентационной вытяжки полимерной пленочной нити;
3. Ориентационная вытяжка полимерной пленочной нити приводит к существенному падению значений конечного удельного объемного электрического сопротивления;
4. Можно выделить три основные физические характеристики процесса: начальное значение удельного объемного электрического сопротивления полимерной матрицы, конечное значение удельного объемного электрического сопротивления композита и критическую точку - значение концентрации наполнителя, при котором меняется скорость процесса (эта величина соответствует точке перегиба графика).
5. Значение порога протекания у исходных неориентированных плёночных нитей ПП-УНВ более чем в 3 раза ниже, чем у ПП-ТУ. Этот факт достаточно хорошо известен и объясним [5]. Электропроводящий наполнитель используется эффективно, если его частицы образуют в полимерной матрице длинные проводящие кластеры. Эффективнее такие кластеры формируются из частиц вытянутой формы, такой как у углеродных нановолокон. Как показано на *рис.3.1.6* для формирования проводящих цепочек из частиц сферической формы требуется большее количество наполнителя, чем из частиц продолговатой формы.

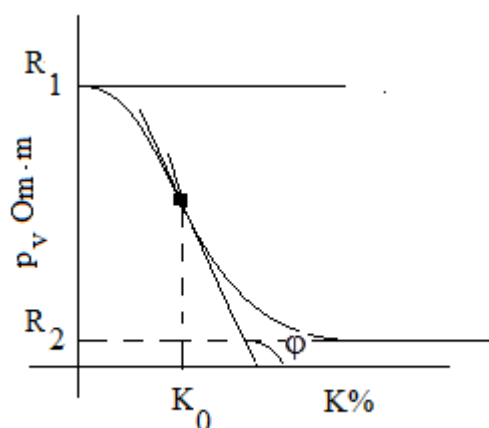


**Рисунок 3.1.6** – Схематическое изображение проводящих цепочек (выше – ТУ, ниже - УНВ)

6. Таким образом можно полагать, что физические процессы, происходящие при ориентационной вытяжке в КМ, наполненном изотропными и анизотропными частицами, различны.

### 3.2 Построение математической модели

На основании выводов, полученных выше, можно судить о форме кривой, описывающей зависимость УОЭС полимерного КМ от вида наполнителя. Функция, описывающая зависимость удельного объемного электрического сопротивления пленочной нити от вида наполнителя, его концентрации и степени вытяжки образца, должна иметь две горизонтальные асимптоты и одну точку перегиба (порог протекания), причем до точки перегиба функция должна быть выпуклой вверх, а после – вниз, также она должна быть гладкой. Такая функция изображена на *рис. 3.2.1*.



**Рисунок 3.2.1** – Вид функции, описывающей зависимость логарифма удельного объемного электрического сопротивления пленочной нити  $R = \lg \rho_v$ , от вида наполнителя, его концентрации и степени вытяжки образца  $\phi$

Полученным условиям удовлетворяет функция вида:

$$R = R_2 + \frac{R_1 - R_2}{1 + a \frac{K - K_0}{\Delta K}} \quad (3.2.1)$$

где  $R_1$  – начальное значение функции, определяющее значение УОЭС ненаполненной полимерной матрицы,  $R_2$  – конечное значение функции, определяющее нижнюю горизонтальную асимптоту (т. е. конечное значение

УОЭС полимерного КМ),  $K_0$  - точка перегиба функции,  $\Delta K$  определяет значение угла наклона  $\varphi = \arctg \frac{R_2 - R_1}{4\Delta K}$  касательной к графику функции в точке перегиба  $K_0$ ,  $\operatorname{tg} \varphi = \frac{R_2 - R_1}{4\Delta K}$ .

Для наполнителей ТУ и УНВ в формуле (3.2.1) следует положить  $a = e$ , для УНТ -  $a = 10$ . Физически  $K_0$  представляет собой порог протекания, т. е. середину перколяционного отрезка (отрезка, на котором происходит резкое падение удельного объемного электрического сопротивления КМ). В литературе [150-151] функция, описываемая формулой 3.2.1, называется функцией Больцмана или сигмоидальной функцией.

С помощью формулы 3.2.1 и на основании проведенных в лабораторных условиях экспериментов, результаты которых представлены в таблице 3.2.1, были вычислены параметры функции (3.2.1) для неориентированных ПП-ТУ, ПП-УНВ, ПП-УНТ и подвергнутых ориентационной вытяжке в 4 и 8 раз. С помощью построенной модели были получены параметры перколяционного процесса, протекающего в неориентированных ( $\lambda = 1$ ) полимерных композитных плёночных нитях ПП-ТУ, ПП-УНВ и ПП-УНТ, а также вытянутых КМ в 4 ( $\lambda = 4$ ) и в 8 раз ( $\lambda = 8$ ), представлены в таблице 3.2.2.

**Таблица 3.2.1** – Экспериментальные данные зависимостей УОЭС пленочной нити ПП-ТУ, ПП-УНВ и ПП-УНТ от вида наполнителя, его концентрации и степени вытяжки образца

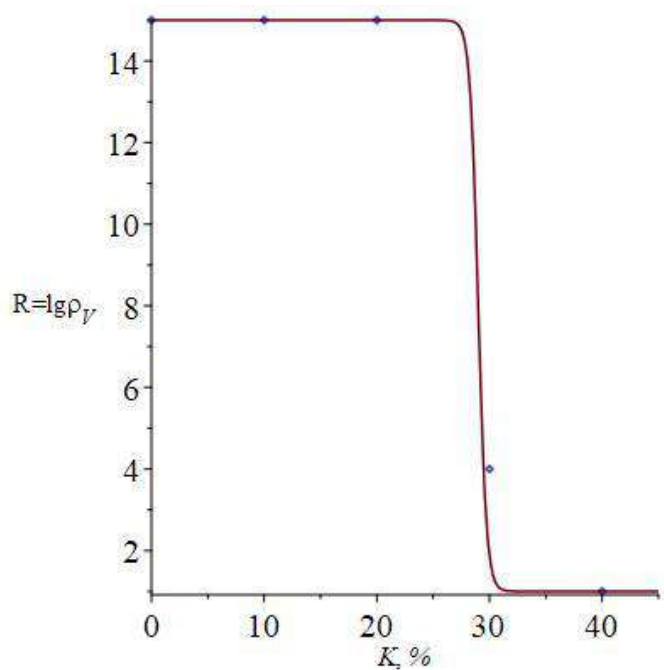
	$\lambda$	$K, \%$	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>
<b>ПП-ТУ</b>	1	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^4$	$10^1$
	4	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^8$	$10^5$
	8	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{11}$	$10^{10}$
	$\lambda$	$K, \%$	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>ПП-УНВ</b>	1	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$10^{15}$	$10^{13}$	$10^3$	$10^0$	$10^{-1}$
	4	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{11}$	$10^6$	$10^5$

	8	$\rho$ , Ом·м	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{10}$	$10^{10}$
	$\lambda$	$K$ , %	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	
<b>ПП-УНТ</b>	1	$\rho$ , Ом·м	$10^{15}$	$10^{12}$	$10^0$	$10^{-1}$	
	4	$\rho$ , Ом·м	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^6$	$10^2$	
	8	$\rho$ , Ом·м	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{10}$	$10^9$	

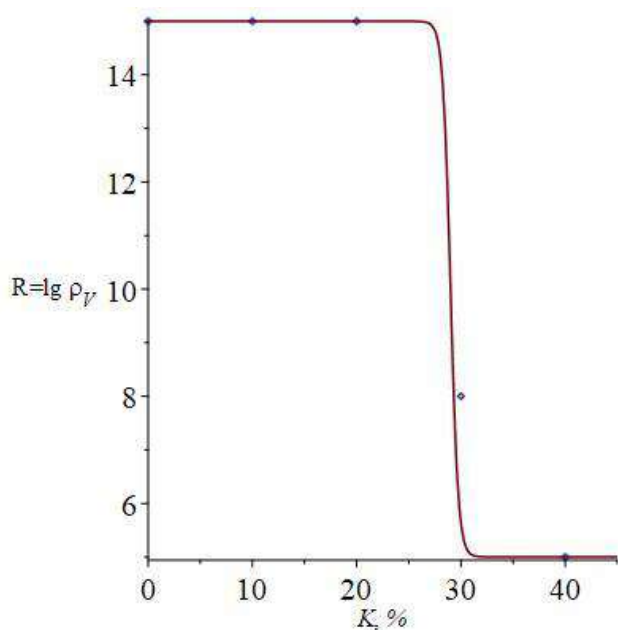
**Таблица. 3.2.2** – Параметры аппроксимационной функции, описывающей зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимерных композитных материалов ПП-ТУ, ПП-УНВ и ПП-УНТ, неориентированных и подвергнутых ориентационной вытяжке.

	<b>ПП-ТУ</b>				<b>ПП-УНВ</b>				<b>ПП-УНТ</b>			
$\lambda$	$R_1$	$R_2$	$\Delta K$	$K_0$	$R_1$	$R_2$	$\Delta K$	$K_0$	$R_1$	$R_2$	$\Delta K$	$K_0$
<b>1</b>	15,0	1,0	0,37	29,0	15,0	-1,0	1,7	8,0	15,0	1,0	0,7	4,0
<b>4</b>	15,0	5,0	0,37	29,0	15,0	5,0	1,5	11,0	15,0	2,0	0,5	5,5
<b>8</b>	15,0	10,0	0,37	29,0	15,0	10,0	0,6	12,0	15,0	9,0	0,5	5,5

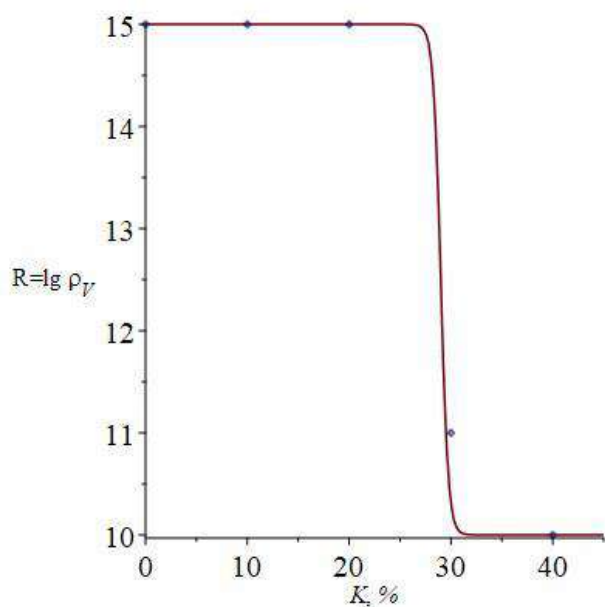
Предложенная модель позволила достаточно точно определить два важнейших параметра процесса электропереноса, требуемые для решения задач данной работы – значения концентрации наполнителей ( $K_0$ ) и значение конечного электрического сопротивления ( $R_2$ ). Также показано, что предложенная модель достаточно точно описывает полученные экспериментальные зависимости  $R = \lg \rho(K)$  (рис. 3.2.2 – 3.2.10). На рисунках линиями обозначен график функции (3.2.1) для каждого вида КМ и степени вытяжки, а точками – экспериментальные данные.



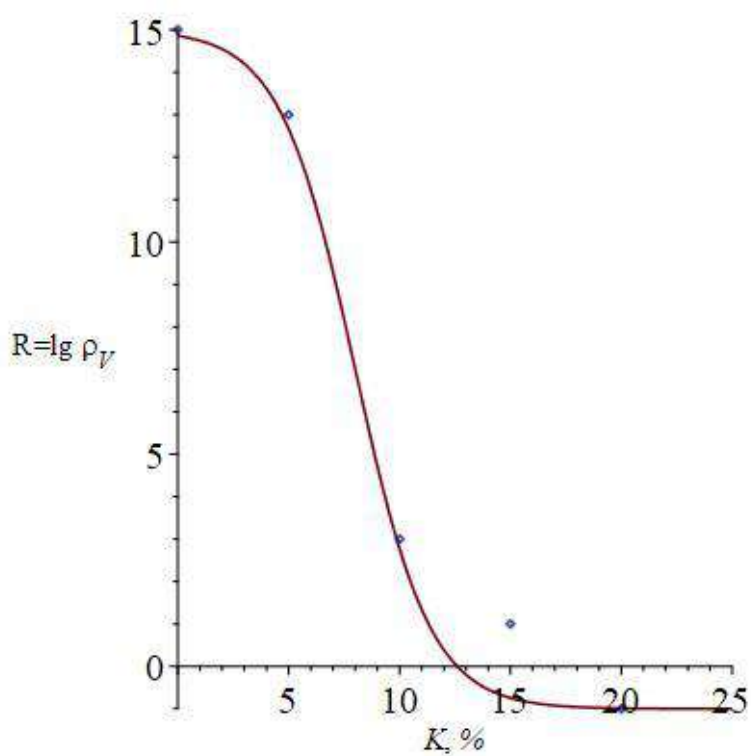
**Рисунок 3.2.2** – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) неориентированного ( $\lambda = 1$ ) ПП-ТУ от концентрации наполнителя



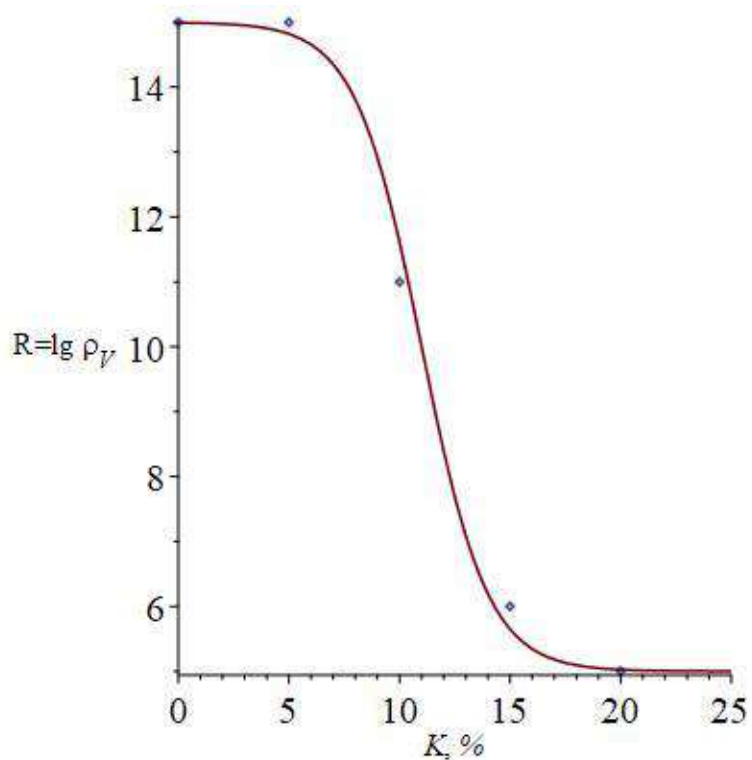
**Рисунок 3.2.3** – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 4 раза ( $\lambda = 4$ ) ПП-ТУ от концентрации наполнителя



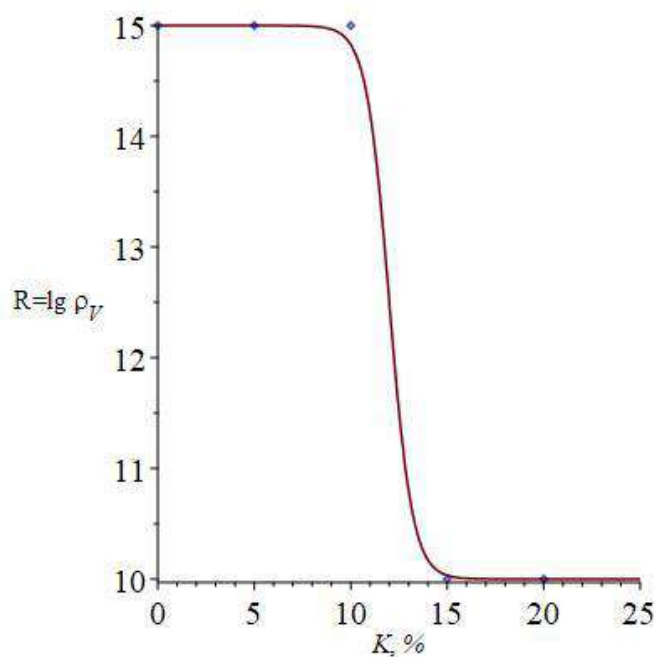
**Рисунок 3.2.4** – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 8 раз ( $\lambda = 8$ ) ПП-ТУ от концентрации наполнителя



**Рисунок 3.2.5** – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) неориентированного ( $\lambda = 1$ ) ПП-УНВ от концентрации наполнителя

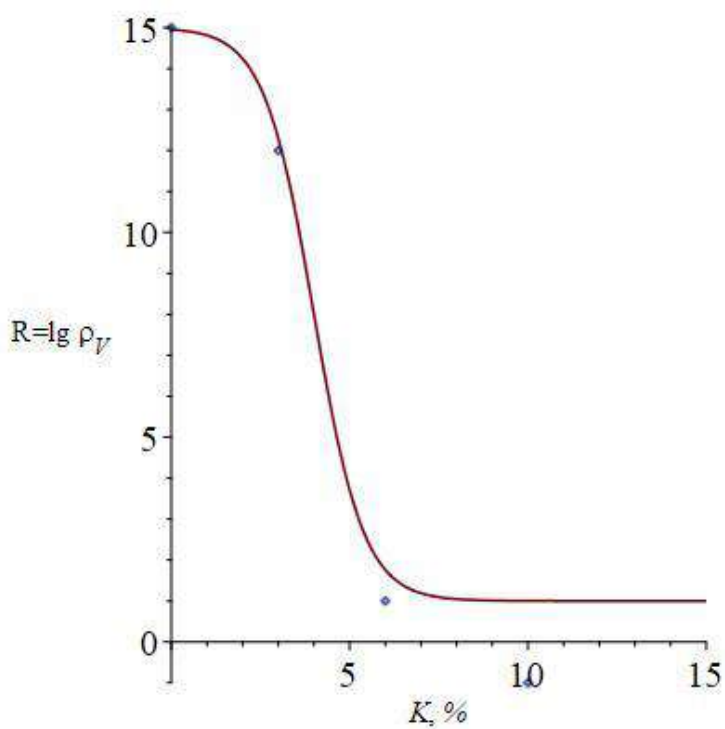


**Рисунок 3.2.6** – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 4 раза ( $\lambda = 4$ ) ПП-УНВ от концентрации наполнителя

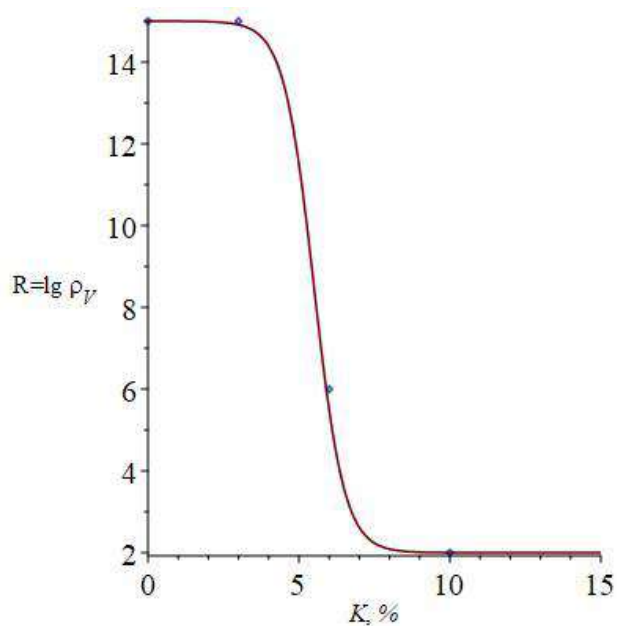


**Рисунок 3.2.7** – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 8 раз ( $\lambda = 8$ ) ПП-УНВ от концентрации наполнителя

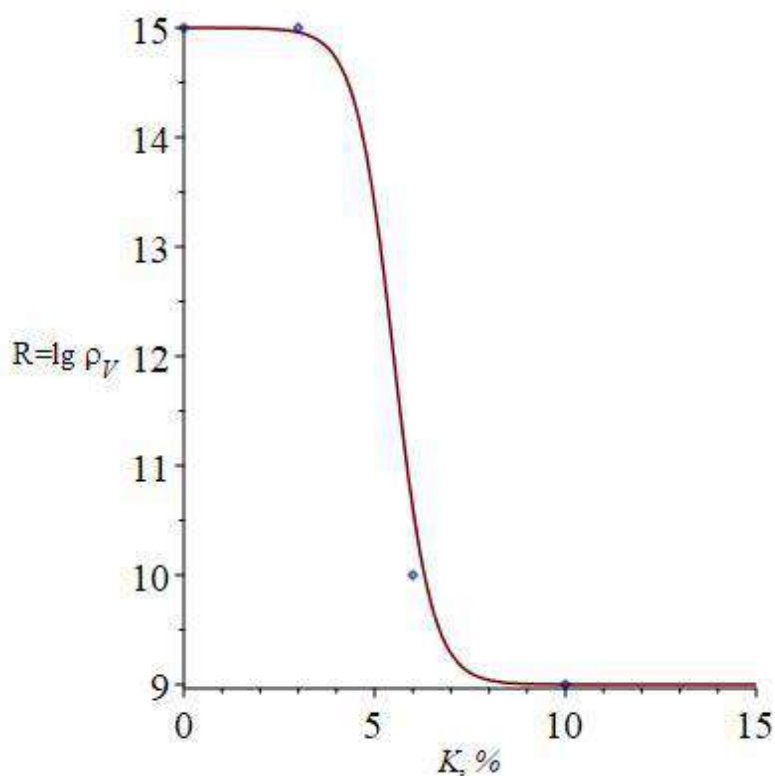




**Рисунок 3.2.8** – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) неориентированного ( $\lambda = 1$ ) ПП-УНТ от концентрации наполнителя

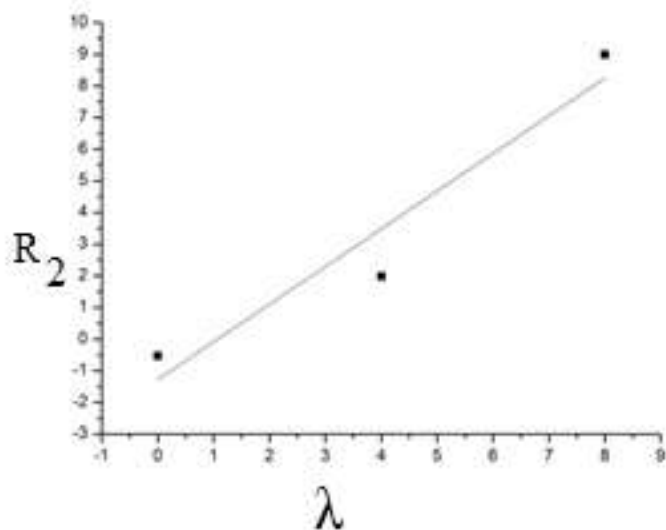
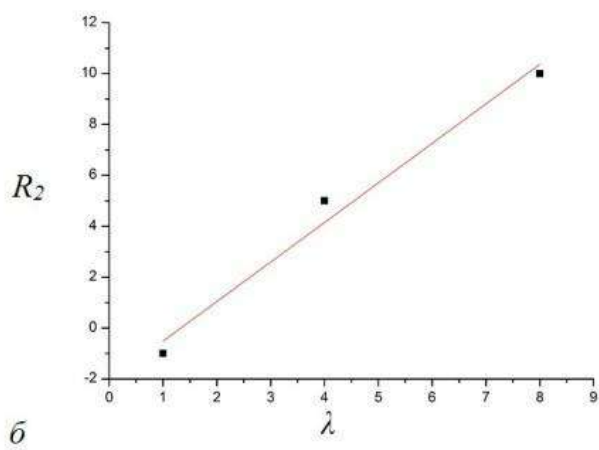
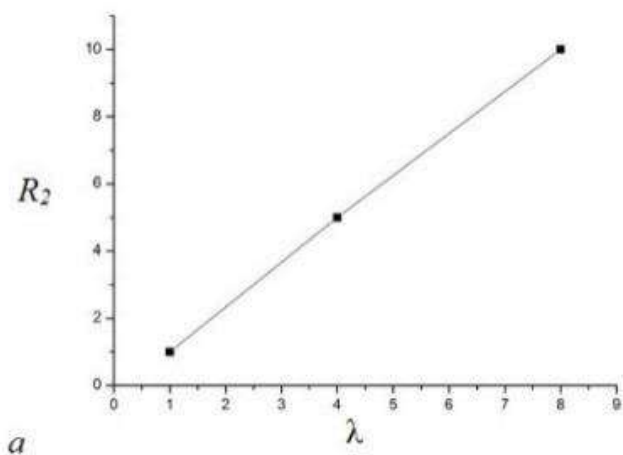


**Рисунок 3.2.9** – Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 4 раза ( $\lambda = 4$ ) ПП-УНТ от концентрации наполнителя



**Рисунок 3.2.10** – Зависимость УОЭС ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 8 раз ( $\lambda = 8$ ) ПП-УНТ от объемной доли наполнителя  $K$

Анализ результатов моделирования показывает, что, в зависимости от ориентационной вытяжки, существенно меняется значение конечного удельного объемного электрического сопротивления  $R_2$ , а значения порога протекания (точки перегиба функции) при четырех и восьмикратной вытяжке близки по своему значению. Полученные данные позволяют оценить в какой степени ориентационная вытяжка дает возможность снизить электрическое сопротивление до необходимого уровня, а также при какой концентрации наполнителя наступает порог протекания. Динамика изменения  $R_2$  для каждого вида наполнителя представлена на *рис. 3.2.11, а, б, в*.



**Рисунок 3.2.11** – Зависимость  $R_2$  от степени ориентационной вытяжки КМ: а – ПП-ТУ, б – ПП-УНТ, в – ПП-УНВ

### 3.3 Проверка адекватности построенной модели

Проверим, на сколько построенная математическая модель точно описывает зависимость удельного объемного электрического сопротивления КМ от вида наполнителя, его концентрации и степени вытяжки образца. В таблице 3.3.1 приведем экспериментальные данные и значения, полученные с помощью формулы 3.2.1 при одинаковых значениях концентрации наполнителя ( $R_T$ ).

**Таблица 3.3.1** – Расчетные и экспериментальные значения величины  $R = \lg \rho$

	$\lambda$	$K, \%$	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	$\bar{A}, \%$
<b>ПП-ТУ</b>	1	$R = \lg \rho_v$	15	15	15	4	1	–
		$R_T = \lg \rho_v$	15	15	15	2	1	10
	4	$R = \lg \rho_v$	15	15	15	8	5	–
		$R_T = \lg \rho_v$	15	15	15	6	5	7
	8	$R = \lg \rho_v$	15	15	15	11	10	–
		$R_T = \lg \rho_v$	15	15	15	10	10	3
	$\lambda$	$K, \%$	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	
<b>ПП-УНВ</b>	1	$R = \lg \rho_v$	15	13	3	0	-1	–
		$R_T = \lg \rho_v$	15	12	3	-1	-1	2
	4	$R = \lg \rho_v$	15	15	11	6	5	–
		$R_T = \lg \rho_v$	15	14	12	5	5	7
	8	$R = \lg \rho_v$	15	15	15	10	10	–
		$R_T = \lg \rho_v$	15	15	15	8	10	4

Оценку адекватности модели проведем по критерию средней ошибки аппроксимации:

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i - y_i^T|}{y_i} 100\%.$$

Здесь  $n$  – количество вариантов,  $y_i$  – экспериментальные значения, а  $y_i^T$  – расчетное значение. Если значение  $\bar{A}$  меньше 5–7%, то модель считается адекватной, если больше 10%, то расхождения существенны. По этому критерию модель адекватно описывает концентрационные зависимости удельного объемного электрического сопротивления неориентированного ПП-УНВ и ориентированных в 4 и 8 раз КМ ПП-ТУ и ПП-УНВ. Для концентрационных зависимостей удельного объемного электрического сопротивления неориентированного ПП-ТУ условия критерия не выполняются. В этом случае расчетные значения дают оценку снизу. Это может быть объяснено большими размерами агломератов.

В случае ПП-УНТ критерий не может быть применен, так как имеется всего четыре экспериментальные точки, чего недостаточно для проверки адекватности построенной модели. Но так как функция (3.2.1) хорошо описывает концентрационные зависимости удельного объемного электрического сопротивления для анизотропного наполнителя УНВ и изотропного наполнителя ТУ (в случае ориентационной вытяжки), то мы можем полагать, что она может быть применена и для наполнителя смешанного типа, т. е. имеющего как изотропные, так и анизотропные частицы.

### 3.4 Вычисление значений концентрации наполнителя для придания КМ наперед заданных свойств

Одним из важнейших применений построенной нами математической модели концентрационных зависимостей удельного объемного электрического сопротивления полимерного КМ от свойств наполнителя и степени ориентационной вытяжки является возможность прогнозирования получаемых материалом электрических свойств, а именно антистатических ( $\rho \in [10^5, 10^9] \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ), радиопоглощающих ( $\rho \in [10^7, 10^{11}] \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ), экранирующих электромагнитные поля ( $\rho \in [10^2, 10^5] \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ) или электропроводящих ( $\rho \in [10^{-5}, 10^2] \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ). На рисунках 3.4.1 – 3.4.9 изображены графики зависимости удельного объемного электрического сопротивления неориентированных КМ ПП-ТУ, ПП-УНВ и ПП-УНТ и подвергнутых ориентационной вытяжке в 4 и 8 раз, построенные с помощью функции (3.2.1), а также границы значений удельного объемного электрического сопротивления, при котором КМ получает определенные свойства.

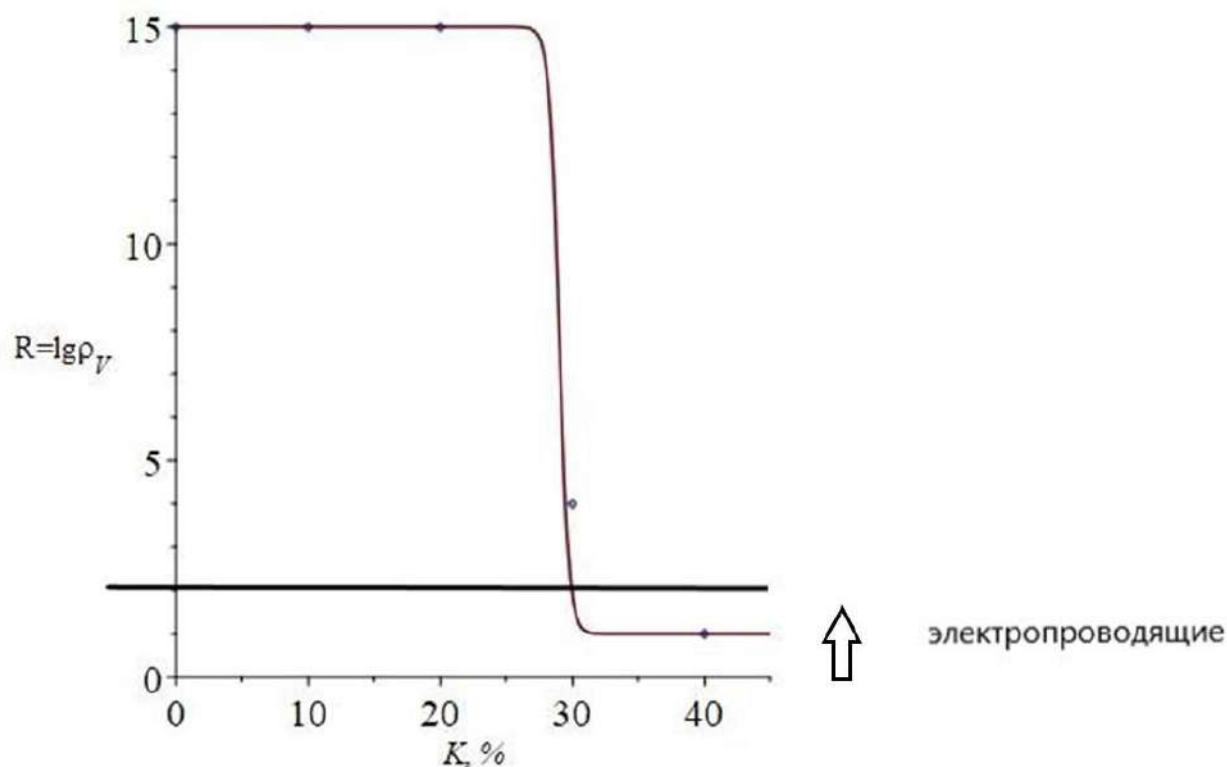


Рисунок 3.4.1. – Неориентированный КМ ПП-ТУ

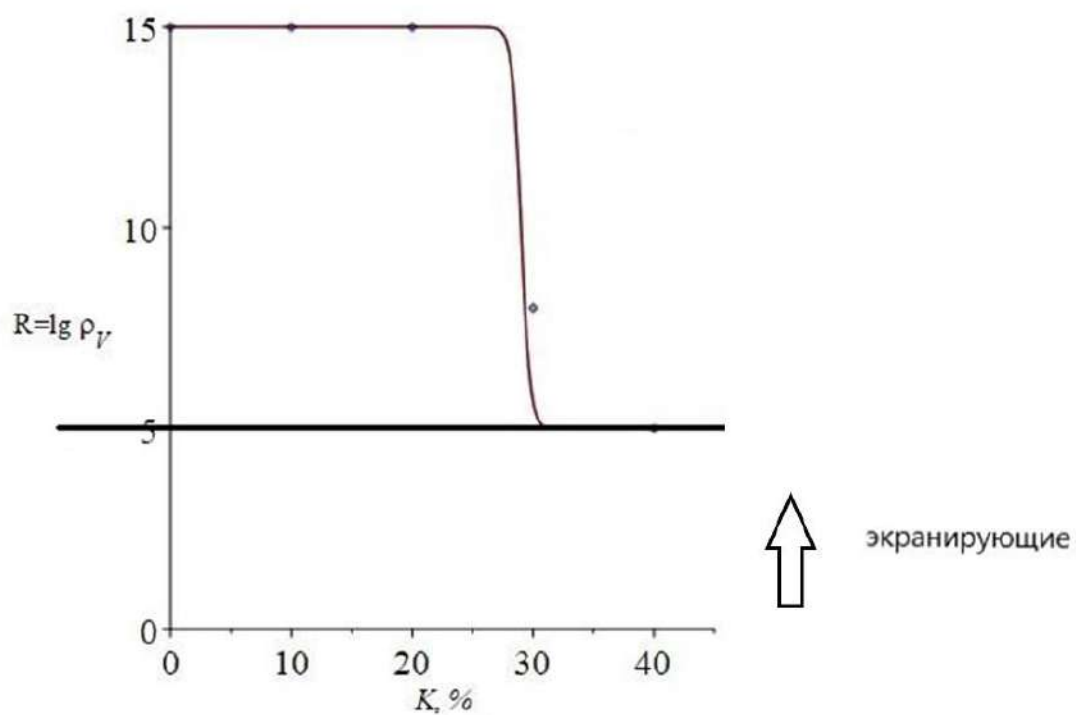


Рисунок 3.4.2 – КМ ПП-ТУ ориентированный в 4 раза

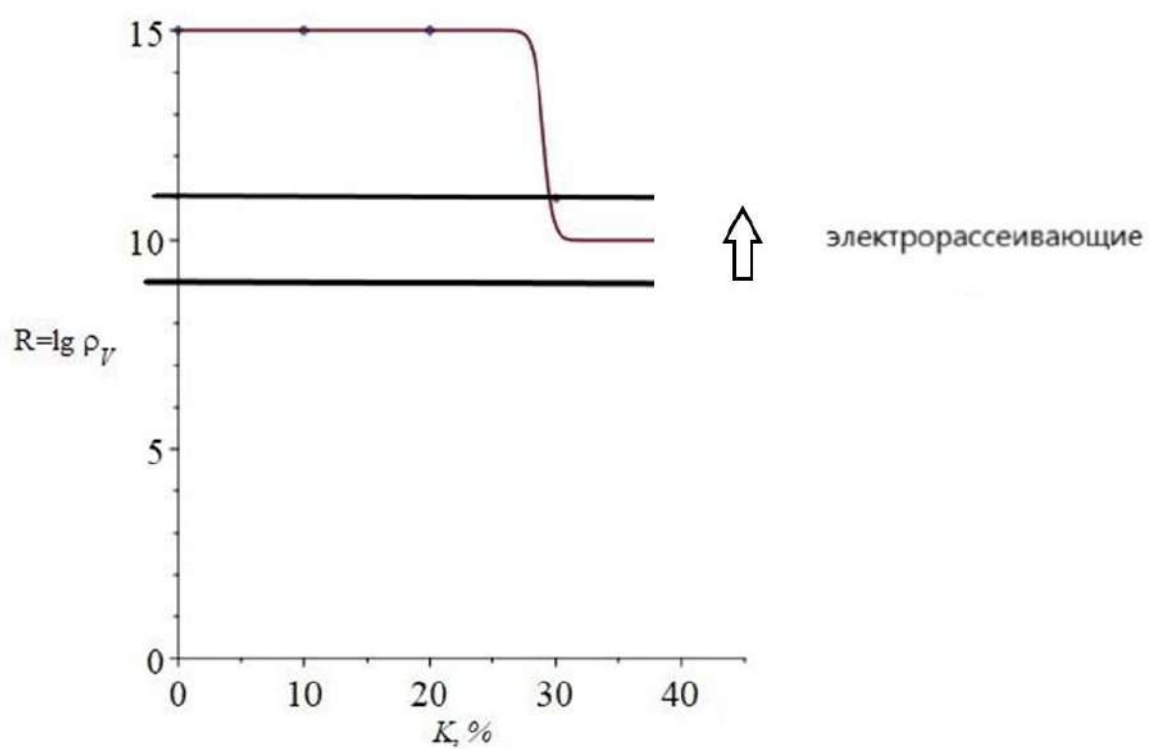


Рисунок 3.4.3 – КМ ПП-ТУ ориентированный в 8 раз

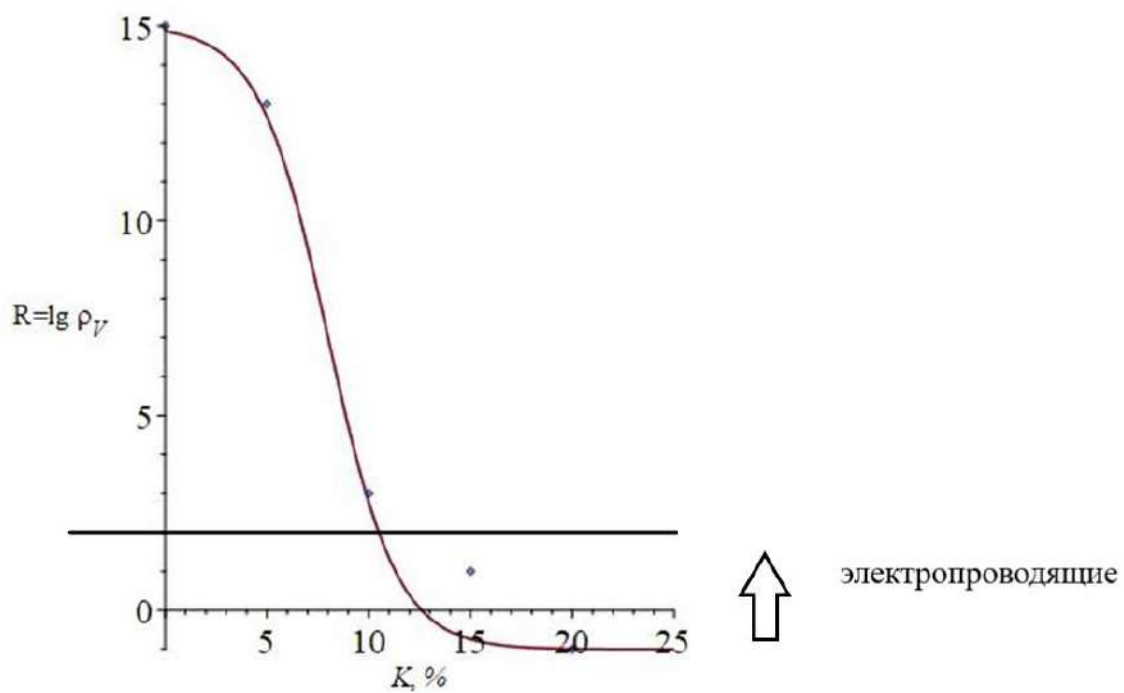


Рисунок 3.4.4 – КМ неориентированный ПП-УНВ

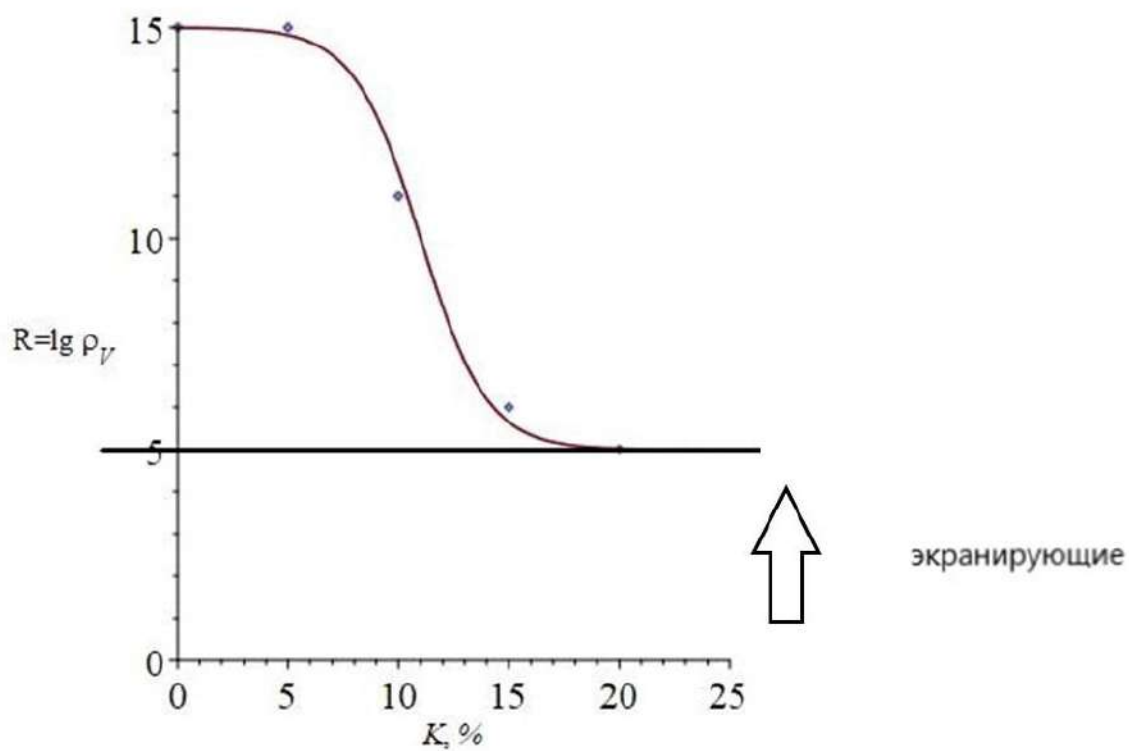


Рисунок 3.4.5 – КМ ПП-УНВ ориентированный в 4 раза



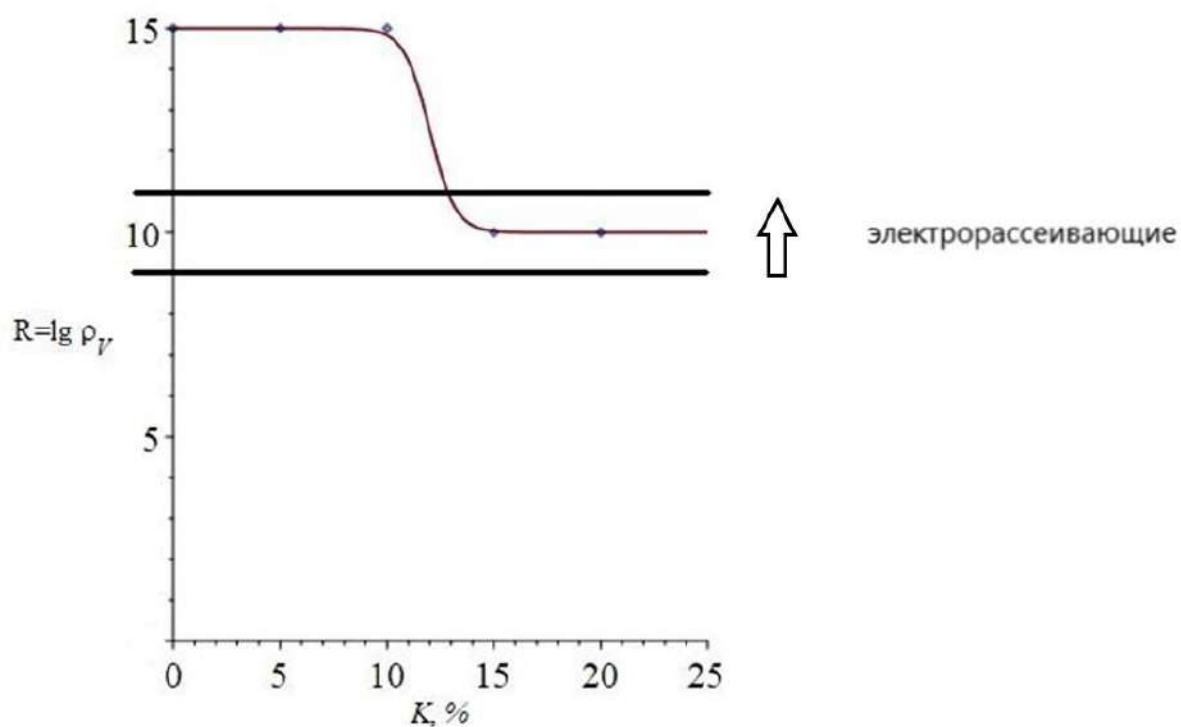


Рисунок 3.4.6 – КМ ПП-УНВ ориентированный в 8 раз

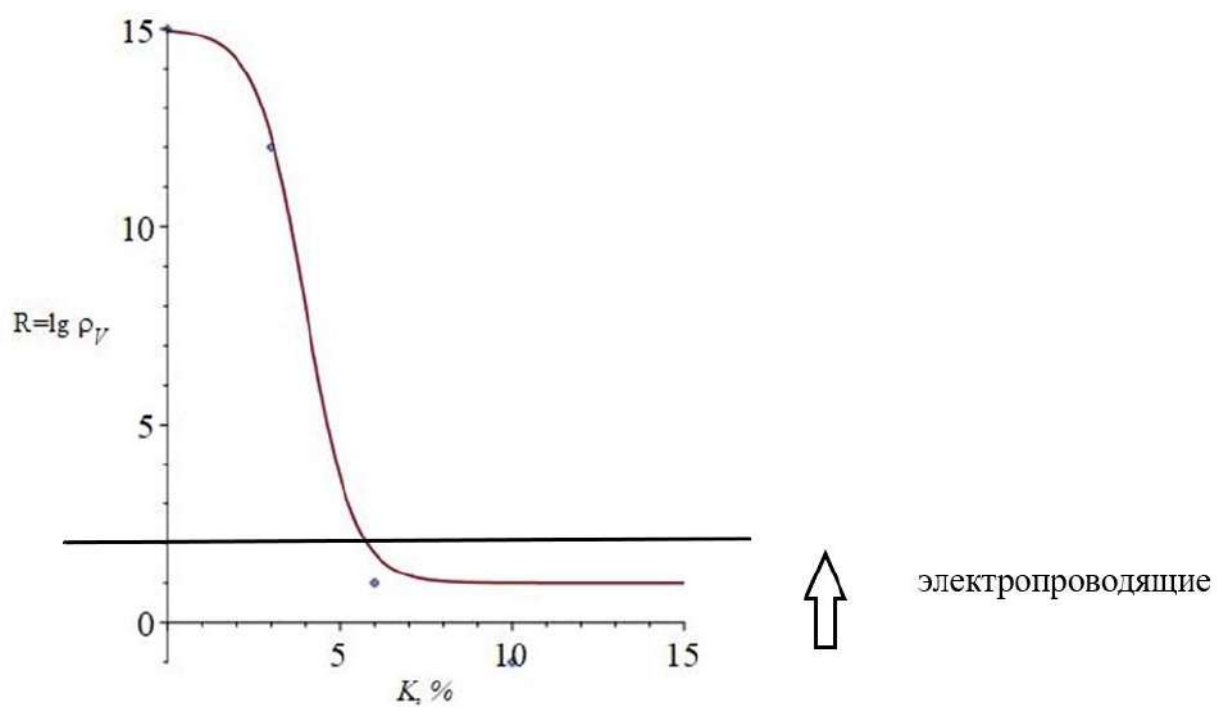


Рисунок 3.4.7 – Неориентированный КМ ПП-УНТ

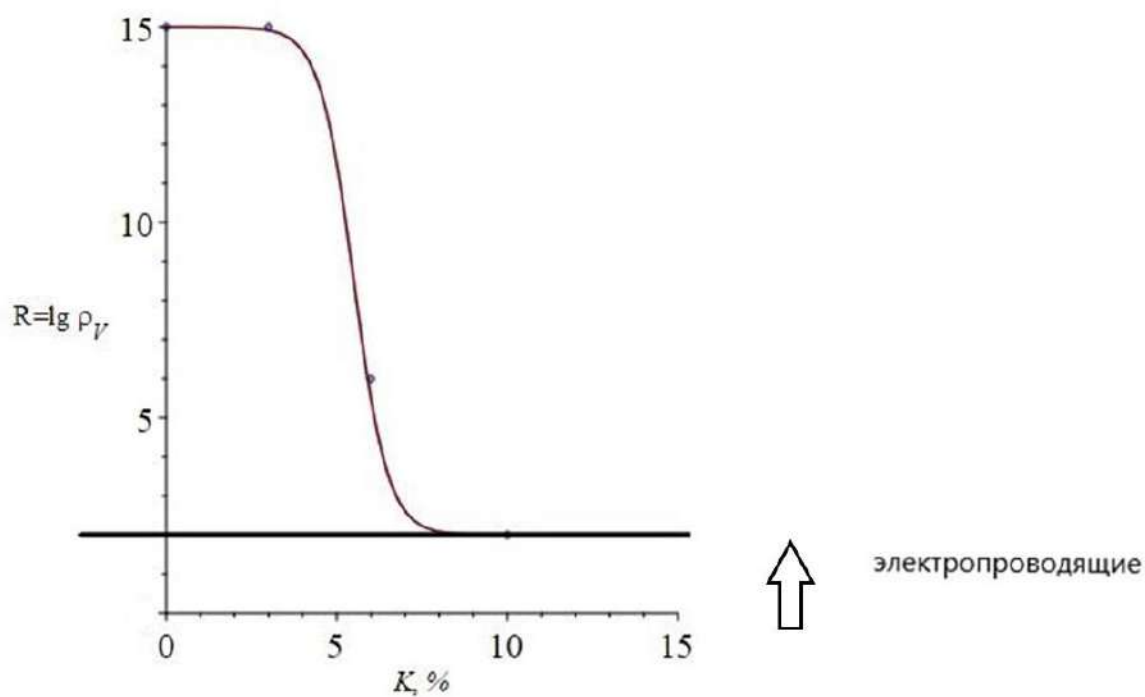


Рисунок 3.4.8 – КМ ПП-УНТ, ориентированный в 4 раза

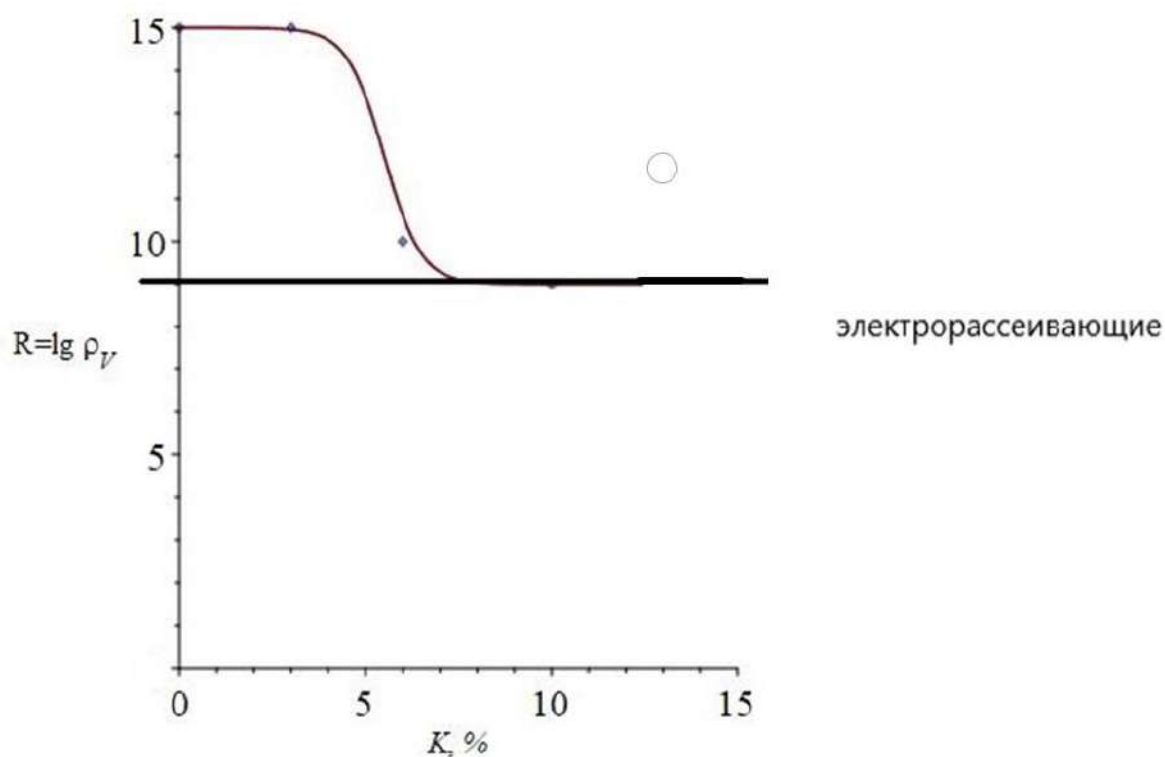


Рисунок 3.4.9 – КМ ПП-УНВ, ориентированный в 8 раз

Легко увидеть, что неориентированные КМ обладают электропроводящими свойствами, независимо от вида наполнителя. 8-кратная вытяжка КМ приводит к

тому, что он приобретает электрорассеивающие свойства, также при любом из рассматриваемых наполнителей. При 4-кратной вытяжке удельное объемное электрическое сопротивление ПП-ТУ и ПП-УНВ падает до уровня  $\rho_V = 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , что является границей между антистатическими и экранирующими свойствами, а ПП-УНТ, ориентированный в 4 раза, получает конечное сопротивление  $\rho_V = 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , т. е. пограничное между электропроводящими и экранирующими свойствами. В следующем разделе данной главы вычислим минимальные значения объемной доли наполнителя, при которых КМ приобретает данные свойства.

### 3.5 Вычисление предельных концентраций наполнителя с помощью построенной модели

Вычислим для полимерной пленочной нити каждого вида (ПП-ТУ, ПП-УНВ и ПП-УНТ) значение пороговой концентрации наполнителя, при которой начинает падать сопротивление, т. е. начинают образовываться первые проводящие структуры.

Для этого найдем уравнение касательной в точке перегиба (в точке, которая является порогом перколяции).

Уравнение касательной в общем виде выглядит следующим образом:

$$y = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0). \quad (3.5.1)$$

В нашем случае точка  $x_0$  совпадает со значением концентрации наполнителя  $K_0$ , при котором наступает порог перколяции, таким образом  $x_0 = K_0$ .

Найдем производную функции (3.2.1). Получаем:

$$f'(x) = (-1)(R_1 - R_2) \left(1 + a^{\frac{x-x_0}{\Delta x}}\right)^{-2} a^{\frac{x-x_0}{\Delta x}} \frac{\ln a}{\Delta x} = -\frac{(R_1 - R_2)a^{\frac{x-x_0}{\Delta x}} \ln a}{\Delta x \left(1 + a^{\frac{x-x_0}{\Delta x}}\right)^2}.$$

Подставим в получившееся выражение  $x_0$ . Так как  $a^{\frac{x_0-x_0}{\Delta x}} = a^0 = 1$ , получаем:

$$f'(x_0) = -\frac{(R_1 - R_2) \ln a}{4\Delta x}.$$

Вычислим теперь значение функции в точке  $x_0$ :

$$f(x_0) = R_2 + \frac{(R_1 - R_2) \ln a}{1 + a^{\frac{x_0-x_0}{\Delta x}}} = R_2 + \frac{(R_1 - R_2) \ln a}{2} = \frac{1}{2}(R_1 \ln a + R_2(2 - \ln a))$$

Подставляем полученные выражения в формулу (3.5.1) и получаем выражение для нахождения уравнения касательной:

$$y = \frac{1}{2}(R_1 + R_2) - \frac{(R_1 - R_2) \ln a}{4\Delta x} (x - x_0).$$

В нашем случае  $x_0 = K_0$ , а  $\Delta x = \Delta K$ .

$$R = \frac{1}{2}(R_1 + R_2) - \frac{(R_1 - R_2) \ln a}{4\Delta K} (K - K_0). \quad (3.5.2)$$

Подставляя значения из таблицы 3.2.2 в формулу 3.5.2 и считая,  $a = e$  для ПП-ТУ и ПП-УНВ, и  $a = 10$  для ПП-УНТ, получим уравнения касательной для неориентированного КМ на основе термопластичного волокнообразующего ПП с различными наполнителями, а также для подвергнутого 4-х и 8-ми кратной вытяжке. Параметры уравнений представлены в таблице 3.5.1.

**Таблица 3.5.1** – Значения параметров уравнения касательной

КМ	Степень вытяжки	Угловой коэффициент касательной, $k$	Свободный член уравнения, $b$
ПП-ТУ	$\lambda = 1$	-9,5	282,3
	$\lambda = 4$	-6,8	205,9
	$\lambda = 8$	-3,4	110,5
ПП-УНВ	$\lambda = 1$	-2,4	25,8
	$\lambda = 4$	-1,7	28,3
	$\lambda = 8$	-2,1	37,5
ПП-УНТ	$\lambda = 1$	-6,2	31,6
	$\lambda = 4$	-5,8	40,2
	$\lambda = 8$	-2,7	25,2

Для нахождения концентрации наполнителя, при которой значение УОЭС начинает падать, приравняем  $y$  в уравнении каждой касательной к уравнению

$$y = 15.$$

Получившиеся значения приведены в таблице 3.5.2.

**Таблица 3.5.2** – Значения концентрации наполнителя в предельной точке

КМ	Степень вытяжки	Значение концентрации наполнителя в предельной точке, $K_1$
ПП-ТУ	$\lambda = 1$	$28.3 \pm 0.05$
	$\lambda = 4$	$28.3 \pm 0.05$
	$\lambda = 8$	$28.3 \pm 0.05$
ПП-УНВ	$\lambda = 1$	$4.6 \pm 0.05$
	$\lambda = 4$	$8.0 \pm 0.05$
	$\lambda = 8$	$10.8 \pm 0.05$
ПП-УНТ	$\lambda = 1$	$2.7 \pm 0.05$
	$\lambda = 4$	$4.4 \pm 0.05$
	$\lambda = 8$	$3.9 \pm 0.05$

Отметим, что значение  $K_1$  ПП-ТУ не меняется в зависимости от ориентационной вытяжки, у ПП-УНВ  $K_1$  увеличивается в 2 и 2,5 раза соответственно при ориентационной вытяжке в 4 и 8 раз, а у ПП-УНТ значение  $K_1$  колеблется между от 2,7 до 4,4, причем при ориентационной вытяжке в 8 раз оно ниже, чем при ориентационной вытяжке в 4 раза.

Вычислим теперь значение концентрации, при которой прекращается падение значения УОЭС, и функция выходит на асимптоту. Для этого приравняем уравнение касательной в точке  $K = K_0$  к прямой  $R = R_2$  для каждого вида наполнителя. Полученные значения представлены в таблице 3.5.3.

**Таблица 3.5.3** – Значения объемной доли наполнителя, при которой прекращается падение значения УОЭС

КМ	Степень вытяжки	Значение концентрации наполнителя в предельной точке, $K_2$
ПП-ТУ	$\lambda = 1$	$29,7 \pm 0,05$
	$\lambda = 4$	$29,7 \pm 0,05$

	$\lambda = 8$	$29,7 \pm 0,05$
ПП-УНВ	$\lambda = 1$	$11,4 \pm 0,05$
	$\lambda = 4$	$14,0 \pm 0,05$
	$\lambda = 8$	$13,2 \pm 0,05$
ПП-УНТ	$\lambda = 1$	$5,0 \pm 0,05$
	$\lambda = 4$	$6,6 \pm 0,05$
	$\lambda = 8$	$6,1 \pm 0,05$

Здесь также следует отметить, что значение  $K_2$  ПП-ТУ не зависит от ориентационной вытяжки, у неориентированных пленочных нитей ПП-УНВ  $K_2$  мало отличается от ориентированных (всего на 3 масс. %), у неориентированных и ориентированных ПП-УНТ  $K_2$  отличается на 1–1,5 масс. %.

## Основные итоги к главе 3

- Построена математическая модель зависимости УОЭС полимерной композитной пленочной нити на основе полипропилена от вида наполнителя, его концентрации и степени ориентационной вытяжки образца,
- проверена адекватность построенной математической модели с помощью критерия средней ошибки аппроксимации,
- с помощью построенной модели вычислены важнейшие параметры перколяционного процесса, протекающего в полимерных композитных пленочных нитях, наполненных изотропными и анизотропными частицами, а именно: порог протекания  $K_0$ , концентрация наполнителя  $K_1$ , при котором начинается перколяционный процесс, и концентрация  $K_2$ , при котором этот процесс заканчивается, значение конечного сопротивления  $R_2$ , ниже которого значение УОЭС не падает,
- с помощью построенной математической модели вычислено, какие свойства получает полимерный КМ при использовании того или иного наполнителя и подвергнутый ориентационной вытяжке.



## ГЛАВА 4. ОБОСНОВАНИЕ АДЕКВАТНОСТИ ПОСТРОЕННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

### 4.1 Обоснование построенной математической модели с применением теории графов

В этой главе обосновывается выбор функции Больцмана для моделирования процесса электропереноса в полимерных композитных пленочных нитях.

Доказательство будем вести для КМ ПП-УНВ. Выбор обусловлен тем, что для наполнителя УНВ есть исследования [140] по ориентации волокон в пленочной нити. Кроме того, УНВ являются анизотропным наполнителем, выровненным по длине лучше, чем УНТ.

Образованную в пленочной нити проводящую структуру можно представить в виде графа. Вершинами графа являются места соприкосновения частиц УНВ, ребра (дуги) — это сами частицы УНВ. Проводящий кластер — это связная графовая структура, либо сам граф, либо его связная часть в виде проводящего дерева. В этом случае граф является лесом.

Процесс носит вероятностный характер, при этом мы знаем из экспериментальных данных, что проводящие кластеры обязательно образуются при определенных значениях концентрации УНВ.

Близкими по постановке задачами занимается теория случайных графов, в которой задаются число вершин графа и вероятность образования ребра, связывающего две вершины, которая считается постоянной. В нашем случае появление вершины — точки пересечения волокон — также является вероятностным процессом, появление вершины означает появление инцидентного ей ребра. В теории случайных графов рассматриваются только простые графы, то есть графы,

в которых нет нескольких ребер, соединяющих две вершины (две вершины соединены только одним ребром), и нет петель – ребер инцидентных одной вершине. Эти ограничения можно считать естественными и для сформировавшихся в КМ проводящих кластеров – связанных деревьев. В нашем случае граф направленный, направленность определяется направленностью процесса электропереноса, и нагруженный, весом является величина удельного объемного электрического сопротивления звена: точка контакта и часть частицы УНВ между контактами.

Хотя в нашем случае вероятностный характер носит процесс образования вершины – точки контакта, можно считать, что вероятностный характер носит процесс образования ребра. Это позволяет применить некоторые выводы теории случайных графов к процессу возникновения проводящих кластеров.

Отметим, что теория случайных графов применяется при описании транспортных и компьютерных сетей и дает оценки надежности функционирования такой системы.

В теории случайных графов даются оценки вероятности появления связного графа, имеющего  $n$  вершин, если вероятность появления ребра, связывающего две вершины равна  $p$  и является величиной постоянной для данного графа. Вводится критическая (пороговая) вероятность  $p^*$ :

$$p^* = \frac{\ln n}{n},$$

где  $n$  – число вершин графа.

Если вероятность появления ребра (в нашем случае эта вероятность равна вероятности появления контакта между двумя частицами УНВ) меньше этой величины

$$0 \leq p < \frac{\ln n}{n},$$

то связный граф не образуется. Если вероятность больше критической

$$\frac{\ln n}{n} < p \leq 1,$$

то связный граф образуется. При

$$p = \frac{\ln n}{n}$$

возникает переходная ситуация, связный граф может образоваться, а может и нет. Так как вероятность контакта зависит от концентрации, то эти оценки позволяют понять появление концентрационного порога, после которого начинается падение значения УОЭС.

Функция  $p(n) = \frac{\ln n}{n}$  имеет производную

$$p'(n) = \frac{1 - \ln n}{n^2},$$

и, так как у нас  $n \gg 1$ , то  $p'(n) < 0$ . Это означает, что увеличение числа контактов при увеличении концентрации приводит к уменьшению пороговой вероятности появления проводящего кластера, то есть кластеры будут обязательно появляться.

Сопротивление отдельного дерева пропорционально количеству вершин и суммарной длине ребер. При этом, учитывая малое сопротивление самих проводящих волокон, основной вклад в суммарное удельное объемное электрическое сопротивление вносят именно точки контакта. В данной работе мы не рассматриваем физические причины возникновения проводимости в зоне контакта, она может быть обусловлена разными причинами.

Отдельные деревья дают параллельное соединение, в котором более важным будет дерево минимальной длины с наименьшим числом пересечений, именно оно обладает самым маленьким сопротивлением.

Слишком длинные и запутанные деревья вносят малый вклад в общую проводимость сети, в них много вершин, кроме того, возникновение таких деревьев маловероятно, так как вероятность возникновения дерева уменьшается с

увеличением числа пересечений. Тем самым, мы полагаем, что при оценке суммарного сопротивления сети важны: минимально возможная (идеальная) длина отдельного полностью сформированного проводящего кластера (дерева), которая непосредственно связана с количеством вершин в звене ( $n$ ), количество таких проводящих кластеров ( $m$ ), а также вероятность образования вершины графа ( $p$ ). Величины  $n$ ,  $m$ ,  $p$  зависят, прежде всего, от геометрии композита и от концентрации частиц наполнителя, тем самым между ними должна существовать корреляционная зависимость, обсуждению которой будет посвящена отдельная работа.

Оценим вероятность возникновения проводящего кластера. Считаем, что вероятность появления вершины графа  $p$  при заданной концентрации наполнителя в первом приближении одинакова для всех вершин, т. е. образец однороден. Тогда вероятность образования дерева с  $n$  вершинами равна

$$P(n) = p^n,$$

а вероятность не образования цепи

$$Q(n) = 1 - P(n) = 1 - p^n.$$

Вероятность не образования  $m$  проводящих цепей равна

$$Q(n, m) = Q(n)^m = (1 - p^n)^m.$$

Вероятность образования хотя бы одной цепи с  $n$  вершинами равна

$$P(n, m) = 1 - Q(n, m) = 1 - (1 - p^n)^m \quad (4.1.1)$$

Найдем оценки для величин  $n$  и  $m$ . Оценим размер ячейки (рис. 4.1.1), занимаемой частицей УНВ при идеальном расположении частиц, (вероятность такого расположения равна нулю). Учтем, что как показано в [140], математическое ожидание угла отклонения от технологического направления экструзии равно  $60^\circ$ .

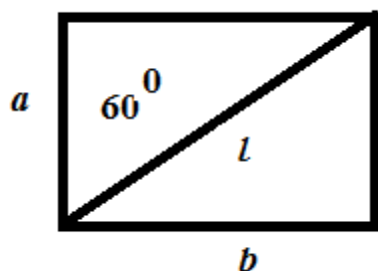


Рисунок 4.1.1 – Расположение частицы УНВ в ячейке

$$a = l \sin \frac{\pi}{6} = \frac{l}{2}, b = l \cos \frac{\pi}{6} = 0,87l,$$

где  $l$  - средняя длина частицы УНВ.

Исследуемый образец имеет среднюю длину  $L = 40$  мм, ширину  $D = 2,75$  мм, длина частицы УНВ  $l = 5$  мкм, следовательно,  $n \gg \frac{L}{a} \approx 1,6 \cdot 10^4$ ,  $m < \frac{D}{b} \approx 7 \cdot 10^2$  [5].

Оценка величины  $n$  позволяет приближенно определить пороговую вероятность  $p^* = \frac{\ln n}{n}$ . В нашем случае  $p^* = \frac{\ln(1,6 \cdot 10^4)}{1,6 \cdot 10^4} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ . Если вероятность контакта двух волокон больше пороговой, то проводящий кластер обязательно образуется.

Исследуем теперь получившееся выражение (4.1.1). Падение УОЭС на несколько порядков говорит нам о том, что количество кластеров реально велико, а то, что удельное объемное электрическое сопротивление КМ существенно выше сопротивления самих углеродных нановолокон и трубок свидетельствует о большом числе вершин в кластере, т. е. величины  $m, n \gg 1$ , а вероятность возникновения вершины мала  $0 < p \ll 1$ . Поэтому можно ввести модельную функцию трех переменных переобозначив, для удобства переменные:  $n = x$ ,  $m = y$ .

$$f(x, y, p) = 1 - (1 - p^x)^y, \quad (4.1.2)$$

Исследуем поведение функции.

1. Для определения зависимости от переменной  $y$  найдем частную производную  $\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial y}$ , при этом  $x = const$ ,  $p = const$ .

$$\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial y} = -(1 - p^x)^y \ln(1 - p^x).$$

Определим знак производной. Так как,  $p^x < 1$ , то  $0 < 1 - p^x < 1$ , следовательно,

$$(1 - p^x)^y > 0, \text{ а } \ln(1 - p^x) < 0.$$

Произведение двух отрицательных величин будет положительным

$$-(1 - p^x)^y \ln(1 - p^x) > 0.$$

Таким образом

$$\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial y} > 0.$$

Таким образом, что при увеличении числа проводящих кластеров сопротивление всего графа падает. При сохранении геометрии объекта количество проводящих кластеров  $f(x, y, p)$  увеличивается с концентрацией.

Преобразуем функцию  $f(x, y, p)$

$$f(x, y, p)|_{x,p=const} = 1 - (1 - p^x)^y|_{x,p=const} = 1 - e^{y \ln(1-p^x)} = 1 - e^{-dy},$$

где  $d = -\ln(1 - p^x) > 0$ .

Функция  $f(y) = 1 - e^{-dy}$  имеет горизонтальную асимптоту, тем самым увеличение концентрации приводит к насыщению. Это означает, что все возможные кластеры минимальной длины уже сформировались и дальнейшее увеличение концентрации практически не меняет значения УОЭС. График функции  $f(y)$  приведен на рисунке 4.1.2.

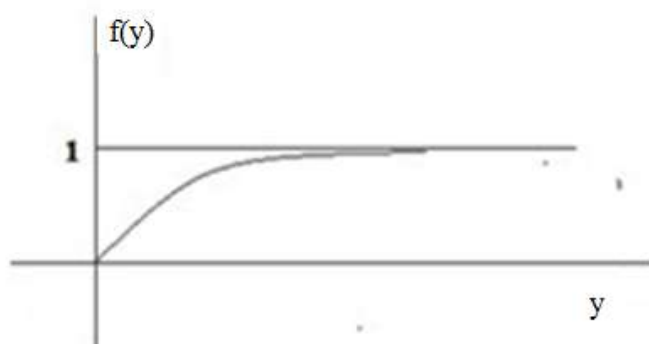


Рисунок 4.1.2 – График функции  $f(y)$

2. Исследуем зависимость от  $x$ , вычислим теперь  $\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial x}$ ,  $y = const$ ,  $p = const$ .

$$\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial x} = \frac{\partial(1-(1-p^x)^y)}{\partial x} = y(1-p^x)^{y-1}p^x \ln(p).$$

Определим знак производной. В нашей модели  $y$  – это количество проводящих цепей, следовательно,  $y > 0$ . Величина  $p^x > 0$ ,  $\ln p < 0$ , так как  $p < 1$ .

1. Следовательно

$$\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial x} < 0.$$

Это означает, что увеличение количества вершин уменьшает вероятность возникновения проводящего кластера и одновременно увеличивает значение УОЭС.

3. Исследуем зависимость функции  $f(x, y, p)$  от  $p$ , найдем  $\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial p}$ ,  $x = const$ ,  $y = const$ :

$$\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial p} = \frac{\partial(1-(1-p^x)^y)}{\partial p} = xy(1-p^x)^{y-1}p^{x-1} = f(p).$$

Все множители в данном произведении положительные, следовательно,  $\frac{\partial f(x,y,p)}{\partial p} > 0$ . Это возрастающая функция.

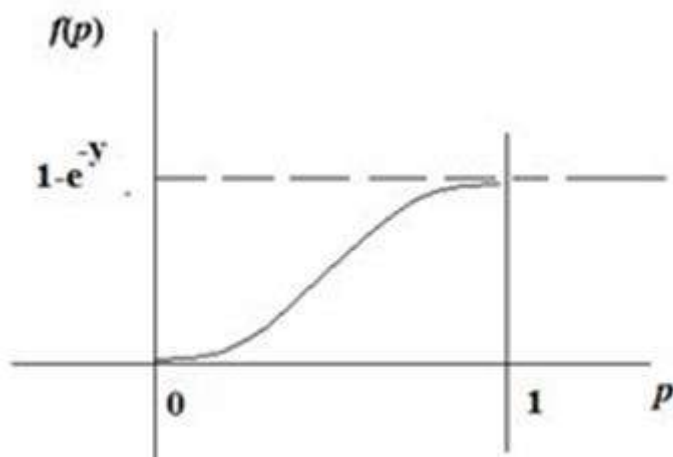


Рисунок 4.1.3 – График функции  $f(p)$

Найдем точку перегиба данной функции. Для этого вычислим вторую производную по  $p$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 f(x, y, p)}{\partial p^2} &= \frac{\partial}{\partial p} (xy(1 - p^x)^{y-1} p^{x-1}) = xy \frac{\partial((1 - p^x)^{y-1} p^{x-1})}{\partial p} = \\
 &= xy((y - 1)(1 - p^x)^{y-2} (-xp^{x-1}) p^{x-1} + (1 - p^x)^{y-1} (x - 1) p^{x-2}) = \\
 &= xy(1 - p^x)^{y-2} p^{x-2} ((y - 1)(-xp^{x-1}) p + (1 - p^x)(x - 1)) = \\
 &= xy(1 - p^x)^{y-2} p^{x-2} (-(y - 1)xp^x + (1 - p^x)(x - 1)) = \\
 &= xy(1 - p^x)^{y-2} p^{x-2} (-yxp^x + xp^x + x - 1 - xp^x + p^x) = \\
 &= xy(1 - p^x)^{y-2} p^{x-2} (-yxp^x + x - 1 + p^x) = \\
 &= xy(1 - p^x)^{y-2} p^{x-2} ((1 - yx)p^x + x - 1) = \\
 &= \frac{-x^2(y^2 - y)p^{2x}(1 - p^x)^y}{p^2(1 - p^x)^2} + \frac{p^x(1 - p^x)^y y(x^2 - x)}{p^2(1 - p^x)}.
 \end{aligned}$$

Приравняем получившееся выражение к нулю и найдем

$$p = e^{\frac{\ln\left(\frac{x-1}{xy-1}\right)}{x}} = e^{\ln\left(\frac{x-1}{xy-1}\right)^{\frac{1}{x}}} = \left(\frac{x-1}{xy-1}\right)^{\frac{1}{x}}.$$



Отсюда получаем

$$p^x = \frac{x-1}{xy-1}.$$

Учитывая, что

$$x \gg 1; y \gg 1, p^x = \frac{x-1}{xy-1} \approx \frac{1}{y}$$

Или

$$p^x = y^{-1},$$

и в точке перегиба

$$p = y^{-\frac{1}{x}},$$

до этой точки график имеет выпуклость вниз, а после – вверх. График функции  $f(p)$  приведен на рисунке 4.1.1.

Оценим асимптотическое поведение функции (4.1.2)

$$f(x, y, p) = 1 - (1 - p^x)^y = 1 - (1 - p^x)^{-\frac{1}{p^x}(-p^x)y} \rightarrow 1 - e^{-yp^x} \quad (4.1.3).$$

Остановимся подробнее на последнем переходе в выражении (4.1.2). В математическом анализе доказывается, что число  $e$  может быть получено как предел  $e = \lim_{x \rightarrow 0} (1 + x)^{\frac{1}{x}}$ . Применим данное выражение к нашим рассуждениям:

$$\lim_{-p^x \rightarrow 0} (1 + (-p^x))^{-\frac{1}{p^x}(-p^x)y} = \lim_{-p^x \rightarrow 0} e^{-yp^x} \rightarrow e^{-yp^x}.$$

Другими словами, так как вероятность появления контакта меньше 1, то при увеличении степени  $x$  величина  $-p^x \rightarrow 0$ , что полностью согласуется с используемой формулой.

Проводимость изучаемой гетерогенной структуры пропорциональна вероятности появления проводящих цепочек, т. е. проводимость пропорциональна  $f(x, y, p)$ , а электрическое сопротивление – обратно пропорционально. Если учесть тот факт, что  $e^{-yp^x} \ll 1$ , а в теории рядов показано, что при малых значениях  $x$  величина  $1 -$

$x \approx \frac{1}{1+x}$  с точностью до величин второго порядка малости, то, с учетом всех предположений, для моделирования зависимости УОЭС ( $R$ ) от объемной доли наполнителя ( $X$ ) и степени вытяжки ( $\lambda$ ) можно использовать функцию вида  $R = A + \frac{B}{C+De^x}$ , где  $A, B, C, D$  - некоторые числа.

Все представленные рассуждения можно распространить и на изотропный наполнитель – технический углерод. В качестве ребра графа может быть использована отдельная гроздь, а вершиной может служить место соединения агломератов друг с другом. В главе 3 уже было показано, что форма кривой, описывающей концентрационную зависимость удельного объемного электрического сопротивления полимерного КМ от вида наполнителя, одинакова как для изотропного, так и для анизотропного наполнителя. Следовательно, применение построенной математической модели (5.1) обосновано как для наполнителя с изотропными, так и анизотропными частицами, а также для наполнителя, имеющего смешанный тип частиц.

Анализ формулы

$$P(n, m) = 1 - Q(n, m) = 1 - (1 - p^n)^m$$

позволяет сделать еще один вывод. Даже если  $p$  близко к единице, вероятность возникновения длинной цепи случайным образом мала, а это означает, что УНВ и УНТ при внесении в матрицу уже имеют сформированные цепочки, которые при малых концентрациях не образуют замкнутые цепи при формовании проводящих пленок. Увеличение концентрации позволяет сформировать проводящие кластеры и значение УОЭС начинает уменьшаться. Ориентационная вытяжка частично разрывает контакты, что компенсируется увеличением концентрации наполнителя.

Построенная модель позволяет качественно объяснить изменение значения УОЭС при ориентационной вытяжке образцов. Ориентационная вытяжка приводит к увеличению длины кластера, а длины частиц наполнителя не меняются. Несомненно, меняется ориентация частиц наполнителя, и они могут скользить друг по другу, но при больших вытяжках этого недостаточно. Частицы наполнителя

расходятся и для сохранения проводимости должны возникать новые точки пересечения – вершины графа. Возникновение новых вершин приводит к уменьшению вероятности возникновения кластера (он образуется при больших концентрациях), увеличению суммарного сопротивления кластера и выходу на асимптоту значения УОЭС КМ при больших итоговых значениях УОЭС, что и наблюдается в эксперименте.

Можно ввести еще один параметр в модель – длину частицы наполнителя. Концентрации, при которых возникают проводящие кластеры у ПП-УНВ и ПП-УНТ существенно отличаются. Этот факт позволяет предположить, что основную роль в создании кластеров играют самые длинные частицы наполнителя. Наличие длинных частиц уменьшает число вершин в кластере, поэтому проводящий эффект достигается при меньшей концентрации, что и наблюдается при исследовании проводимости при добавках нанотрубок в полимерную матрицу.

#### 4.2. Определение зависимости возникновения проводящего кластера от длины частицы наполнителя

Остановимся подробнее на изучении зависимости возникновения проводящего кластера от длины частицы наполнителя.

В пункте 4.1 данной работы была введена функция (4.1.1), описывающая вероятность возникновения проводящего кластера.

$$P(n, m) = 1 - Q(n, m) = 1 - (1 - p^n)^m, \quad (4.2.1)$$

где  $m, n \gg 1$ , а  $0 \leq p \leq 1$  и  $0 \leq p^n \ll 1$ .

Преобразуем слагаемое  $(1 - p^n)^m$ . По формуле бинома Ньютона

$$(a - b)^k = \sum_{i=0}^k (-1)^i C_k^i a^{k-i} b^i = a^k - k a^{k-1} b + \frac{k(k-1)}{2} a^{k-2} b^2 + \dots$$

В нашем случае  $a = 1$ ,  $b = p^n$ , следовательно,  $a^i = 1$  во всех слагаемых.

Тогда

$$(1 - p^n)^m = \sum_{i=0}^m (-1)^i C_m^i (p^n)^i = 1 - m p^n + \frac{m(m-1)}{2} (p^n)^2 + \dots$$

Учитывая, что

$$p^n \ll 1 \text{ и } (p^n) \gg (p^n)^2 \gg (p^n)^3 \gg \dots \gg (p^n)^m,$$

то в первом приближении

$$(1 - p^n)^m \approx 1 - m p^n \quad (4.2.2)$$

Как было сказано выше, исследуемый образец имеет среднюю длину  $L = 40$  мм, ширину  $D = 2,75$  мм, длина частицы наполнителя  $l = 5$  мкм, следовательно,  $n \gg \frac{L}{a} \approx 1,6 \cdot 10^4$ ,  $m < \frac{D}{b} \approx 7 \cdot 10^2$ .

Отсюда

$$P(n, m, p) = 1 - (1 - p^n)^m \approx 1 - (1 - mp^n) = mp^n \quad (4.2.3)$$

Проводимость КМ пропорциональна вероятности возникновения набора проводящих кластеров, чем она выше, тем выше проводимость образца и тем меньше его удельное объемное электрическое сопротивление. Из выражения (4.2.1) следует, что проводимость уменьшается при увеличении числа контактов ( $n$ ) и увеличивается при росте числа проводящих кластеров ( $m$ ), что достигается увеличением концентрации наполнителя. Следовательно,

$$m \approx B \cdot K,$$

где  $B$  – коэффициент пропорциональности,  $K$  – концентрация наполнителя.

В первом приближении можно считать, что количество контактов обратно пропорционально средней длине проводящего звена, которое зависит от длины частицы наполнителя,

$$n \approx \frac{a}{l},$$

где  $a$  – коэффициент пропорциональности,  $l$  – средняя длина частицы наполнителя. Подставляем полученные выражения в формулу (4.2.3) и получаем:

$$P(n, m, p) \approx B \cdot K \cdot p^{\frac{a}{l}}$$

Следовательно, если  $P(m, n, p) = const$ ,  $B \cdot K \cdot p^{\frac{a}{l}} = C$ , где  $C$  – коэффициент пропорциональности, т. е. проводимость, а следовательно, и сопротивление, фиксировано, то

$$K \cong \frac{C}{B} p^{-\frac{a}{l}}.$$

Преобразуем выражение:  $A = \frac{C}{B}$ , а  $p^{-\frac{a}{l}} = e^{-\frac{a}{l} \ln p} = e^{\frac{b}{l}}$ , где  $b$  – коэффициент,  $b = -a \ln p$ ,  $b > 0$ . После подстановки получим, что

$$K \cong A e^{\frac{b}{l}} \quad (4.2.4)$$

Из формулы (4.2.4) следует, что увеличение средней длины частицы наполнителя должно приводить к уменьшению концентрации наполнителя, при которой достигается то же значение проводимости, причем зависимость нелинейная.

Как показали наши исследования, максимальная одинаковая проводимость, т. е. минимальное сопротивление ( $R_2$ ), достигается при существенно меньших концентрациях у УНТ, чем у УНВ (только фильерная вытяжка). Та же тенденция сохраняется и при ориентационной вытяжке КМ. Значения минимального одинакового удельного объемного электрического сопротивления полимерной композитной пленочной нити и концентрация наполнителя, при котором она наступает для образцов, подвергнутых 4-х и 8-кратной вытяжке представлены в таблице

**Таблица 4.2.1** – Значения концентрации изотропного и анизотропного наполнителей, при которой достигается одинаковое минимальное значение УОЭС КМ

	$\lambda$	$K$ , масс. %	$\rho$ , Ом · м
ПП-УНВ	4	14,0	$10^5$
	8	13,0	$10^{10}$
ПП-УНТ	4	7,0	$10^5$
	8	7,0	$10^{10}$

При ориентационной вытяжке  $\lambda = 4$  минимальное значение УОЭС  $\rho = 10^5$  Ом·м достигается при концентрации наполнителя УНВ равной 14%, а УНТ – при 7%, при 8-кратной ориентационной вытяжке минимальное значение УОЭС  $10^{10}$  Ом · м достигается при 13% для ПП-УНВ и 7% для ПП-УНТ. Мы можем объяснить этот эффект существенной разницей в длинах частиц наполнителя. Средняя длина частицы УНВ 5 мкм, а длина частицы УНТ колеблется в пределах 1–25 мкм.

Оценим разницу в длинах. Средняя длина частицы УНТ колеблется в пределах 1–25 мкм. Считаем, что для длин характерен нормальный закон

распределения, что оправдано большим количеством частиц. Тогда диапазон длиной 24 мкм равен  $6\sigma$ , тогда  $\sigma = 4$ , математическое ожидание  $m(l) = 13$ . Это означает, что 68% УНТ имеют длину в интервале 9–17 мкм, т. е. минимум двукратное отличие по длине приводит к двукратному уменьшению концентрации.

УНВ и УНТ существенно отличаются по двум характеристикам – удельной площадью поверхности и длиной отдельных частиц. Большое значение удельной площади поверхности позволяет трубкам теснее взаимодействовать, создавать протяженные проводящие структуры при неравномерном распределении по объему КМ, при этом такая неравномерность является преимуществом, так как кластеры возникают при меньшей концентрации наполнителя. Большая длина частиц наполнителя позволяет также минимизировать число звеньев в проводящей структуре.

## Основные итоги по Главе 4

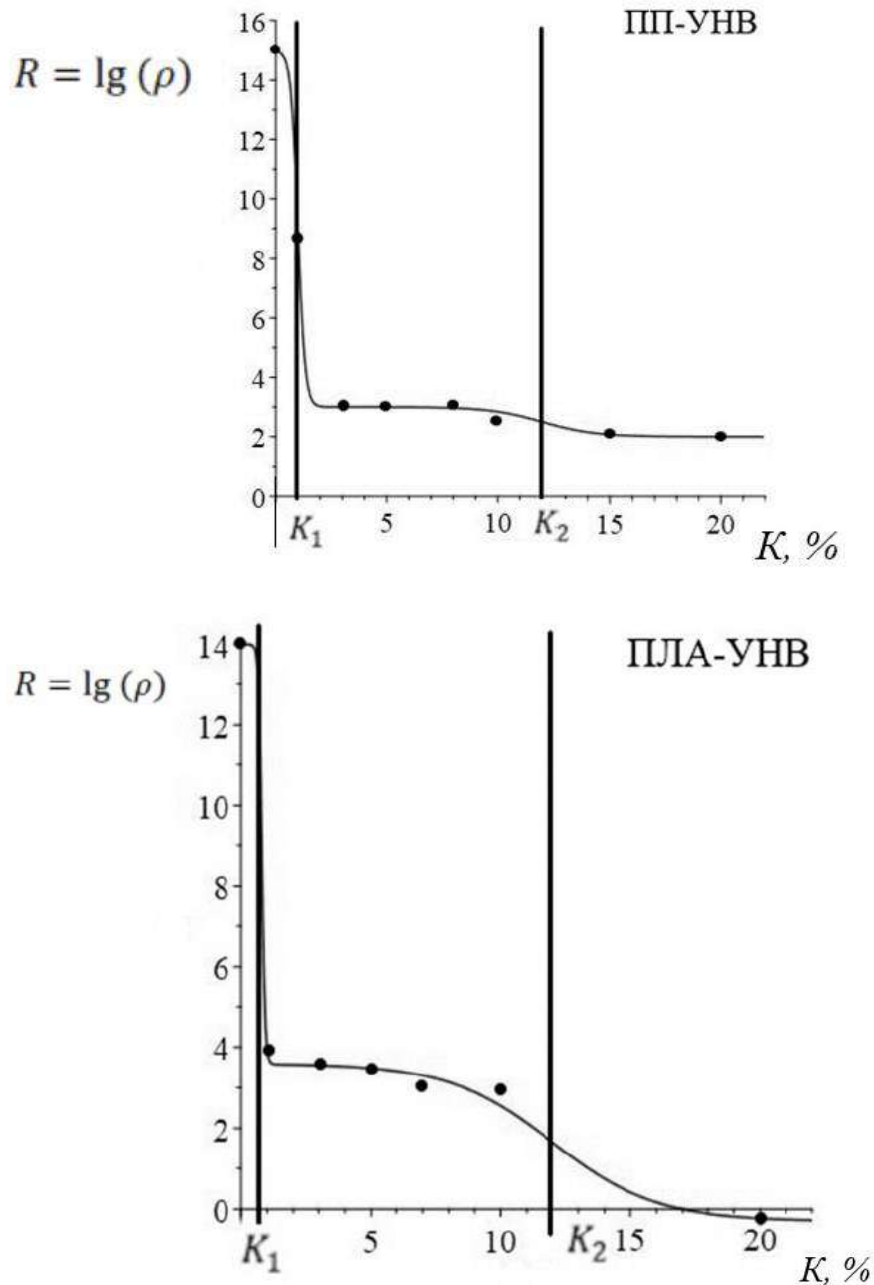
1. С помощью теории графов было проведено обоснование справедливости построенной математической модели для описания концентрационных зависимостей удельного объемного электрического сопротивления КМ, наполненного как изотропным, так и анизотропным наполнителями.
2. С помощью теории случайных графов найдена оценка пороговой вероятности возникновения контакта между частицами анизотропного наполнителя. Установлено, что пороговая вероятность связана с количеством вершин графа, и при большом числе вершин (даже при малой вероятности возникновения одного контакта) вероятность образования проводящего кластера близка к 1.
3. Показано, как длина частицы анизотропного наполнителя влияет на формирование проводящего кластера.



## Глава 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МОНОНИТЕЙ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ОТ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ, КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ И СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ

### 5.1 Моделирование концентрационных зависимостей неориентированных мононитей на основе аморфной и кристаллической матриц, наполненных углеродными нановолокнами

Рассмотрим теперь зависимости УОЭС композитной мононити ПП-УНВи ПЛА-УНВ, от структуры матрицы и концентрации наполнителя. Как уже было сказано в главе 2 полипропилен и полилактид – волокнообразующие матрицы, но полипропилен имеет высоко кристаллическую структуру, а полилактид аморфный полимер, кристаллизующийся только при ориентационной вытяжке. Экспериментальные зависимости, полученные в работах [5, 141, 142] и характеризующие изменение УОЭС композитных невытянутых мононитей, наполненных различным содержанием УНВ, приведены на рисунке 5.1.1, где  $R = \lg(\rho)$ ,  $\rho$  – экспериментальное значение УОЭС, определяемое в Ом·м;  $K$  – концентрация наполнителя в масс. %.



**Рисунок 5.1.1** – Зависимости логарифма электрического сопротивления от концентрации УНВ для композитных неориентированных монолитов: точками обозначены экспериментальные данные,  $K_1, K_2$  – пороги протекания

Экспериментальные значения  $R$ , соответствующие различным концентрациям УНВ в композитных неориентированных монолитах, полученных на основе ПП и ПЛА матриц, представлены в таблице 5.1.1.

**Таблица 5.1.1** – Сравнение значений  $R$ , соответствующие различным концентрациям УНВ, у неориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ

К, %		0	1	3	5	7	8	10	15	20
		$R$								
ПП-УНВ	$\lambda = 1$	14,00	8,75	3,08	3,09	–	3,10	2,48	2,15	2,04
	$\lambda = 8$	14,00	9,30	4,79	4,74	–	4,78	4,11	3,41	2,25
ПЛА-УНВ	$\lambda = 1$	14,00	3,99	3,65	3,48	3,08	–	3,00	–	-0,3
	$\lambda = 4$	14,00	3,24	3,11	3,08	3,57	–	3,02	–	3,29
	$\lambda = 6$	14,00	3,11	3,03	3,49	3,47	–	3,29	–	3,49

Анализ полученных результатов позволяет отметить следующие особенности представленных на рисунке 5.1.1 зависимостей: процесс изменения величины  $R$  носит явно нелинейный вид и по характеру изменения величины  $R$  может быть разбит на 4 участка: два из которых характеризуются резким уменьшением значения  $R$ , а на двух других наблюдается достаточное постоянство величины  $R$ . Участки с резким изменением удельного объёмного электрического сопротивления могут быть отнесены к протеканию перколяционных процессов, на которые обратим особое внимание. В главе 3 для моделирования концентрационных зависимостей УОЭС в композитных пленочных нитях была применена функция Больцмана (3.2.1), которая, как было показано в главе 4, достаточно точно позволила описать перколяционный процесс.

Поэтому, учитывая характер зависимостей  $R = \lg(\rho)$ , полученных для мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ (рис. 5.1.1), и опыт моделирования перколяционных «одиночных» процессов, можно предположить, что для моделирования сложных перколяционных зависимостей можно использовать суперпозицию двух функций вида (3.2.1), т. е. функцию вида (5.1.1), которая в литературе называется двойной функцией Больцмана:

$$R = \frac{R_1 - R_2}{1 + e^{\frac{K - K_1}{\Delta K_1}}} + \frac{R_2 - R_3}{1 + e^{\frac{K - K_2}{\Delta K_2}}} + R_3, \quad (5.1.1)$$

где  $R_1$  – начальное значение УОЭС;  $R_2$  – значение УОЭС, при котором появляется первое плато;  $R_3$  – значение УОЭС, при котором появляется второе плато;  $K_1, K_2$  – пороги протекания, соответствующие каждому из двух «перколяционных»

участков,  $\Delta K_1, \Delta K_2$  – величины, которые определяют скорости падения сопротивления при концентрации наполнителя  $K_1$  и  $K_2$ , соответственно.

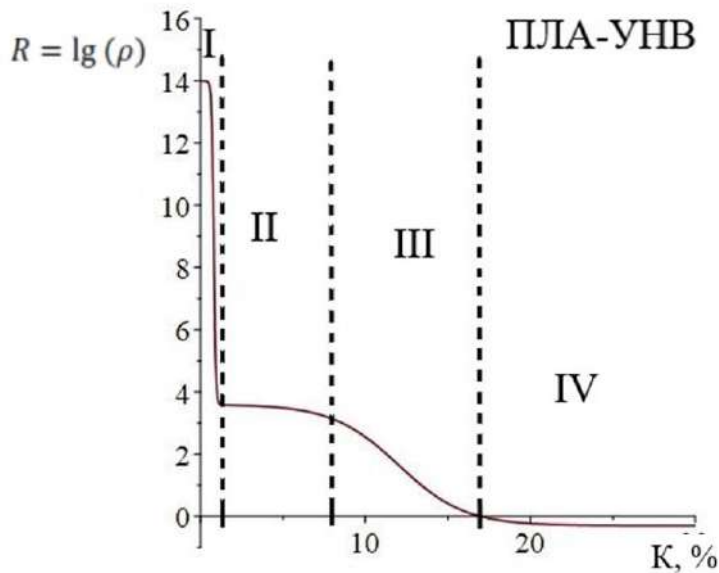
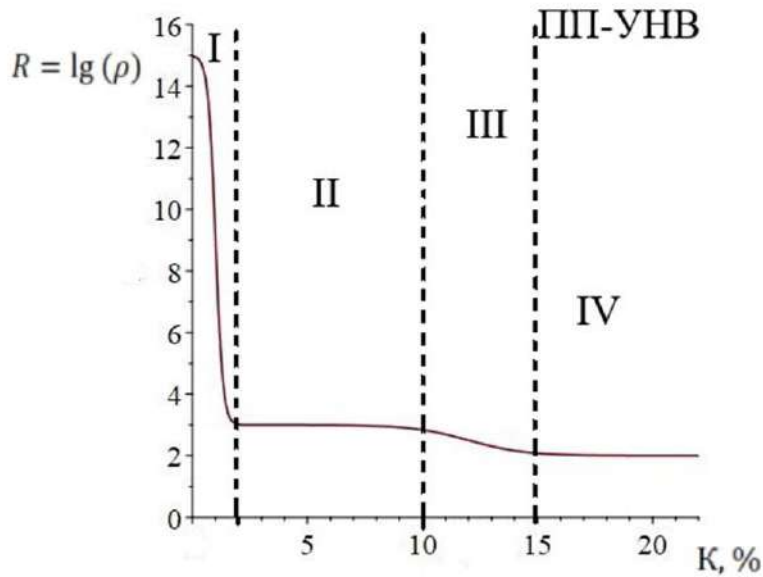
Значения параметров уравнения (5.1.1) для композитных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ представлены в таблице 5.1.2.

**Таблица 5.1.2** – Значения параметров функции (5.1.1) для неориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ

Параметры Функции (5.1.1)	ПП-УНВ	ПЛА-УНВ
$R_1$	15,00	14,00
$R_2$	3,00	3,60
$R_3$	2,00	-0,30
$K_1$	1,00	0,80
$K_2$	12,00	12,00
$\Delta K_1$	0,16	0,06
$\Delta K_2$	1,20	2,00

С помощью построенной модели проведем анализ характера зависимостей  $R = \lg(\rho)$  и сравнение процесса электропереноса в невытянутых мононитах ПП-УНВ, ПЛА-УНВ.

Разобьем графики на рисунке 5.1.1 на четыре участка (рис. 5.1.2).



**Рисунок 5.1.2** – Разделение зависимостей  $R = \lg(\rho)$ , полученных для мононитей ППИ-УНВ и ПЛА-УНВ, на участки, характеризующиеся различным характером изменения удельного объемного электрического сопротивления

На первом участке (I) ( $K \in [0; 2,0]$  масс. % для мононити ППИ-УНВ,  $K \in [0; 1,1]$  масс. % для мононити ПЛА-УНВ) значение УОЭС падает очень быстро, что говорит о формировании проводящих цепочек из углеродных нановолокон (кластеров) уже на стадии фильерного формования мононитей как в кристаллизующихся, так и в аморфных матрицах. Однако наблюдаются и

некоторые различия и здесь уместно провести сравнение значений  $R$  при концентрации наполнителя  $K = 1$  масс. % для двух исследуемых нитей (табл. 5.1.1). Следует отметить, что у нити ПЛА-УНВ при формовании из круглой фильеры возникновение проводящих путей происходит существенно интенсивнее, что можно объяснить отсутствием препятствий со стороны кристаллических структур, являющихся на первом этапе областями препятствия проникновения проводящих нановолокон, и отсутствующих в аморфной полимерной ПЛА матрице. Можно отметить также зависимость от вида полимерной матрицы величины удельного объемного электрического сопротивления при выходе на плато (конец I участка). Для мононити ПП-УНВ величина  $R = 3,0$  при выходе на плато, для мононити ПЛА-УНВ эта величина  $R = 3,6$ . Более высокая проводимость мононити ПП-УНВ на этом этапе может быть объяснена следующими факторами. При окончании первого этапа формирования проводящих цепей наличие кристаллических участков играют положительную роль в формировании кластеров, так как существенно уменьшают аморфный полимерный объём, в котором и формируются проводящие пути. Величина порога протекания и скорость процесса (т. е. наклон кривой на I участке) для обеих матриц примерно одинаковы (табл. 5.1.2).

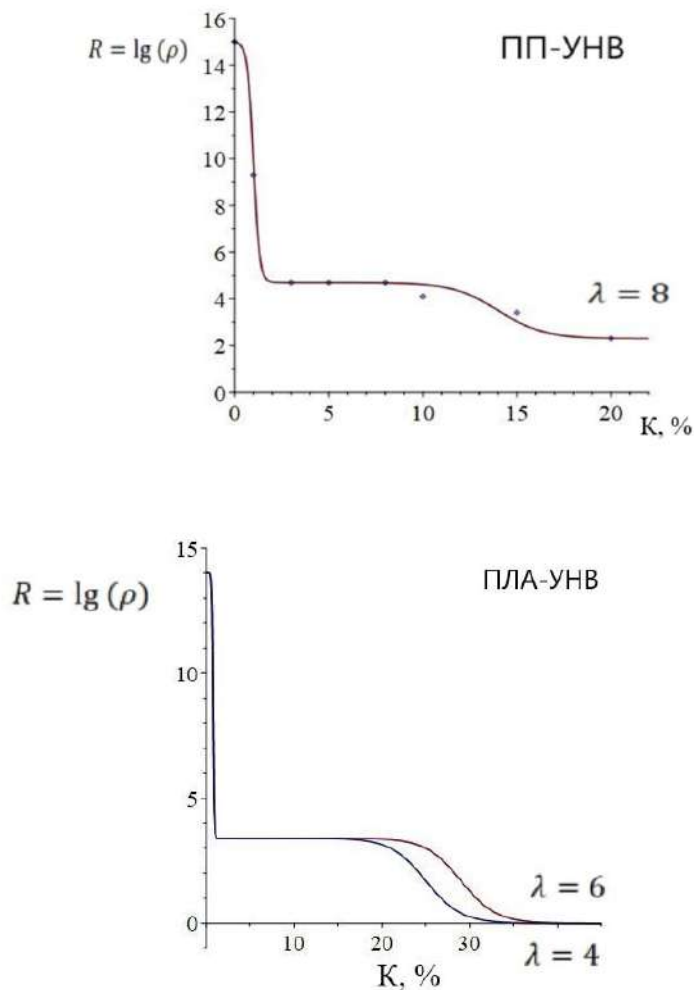
Второй участок (II) характеризуется выходом величины  $R = \lg(\rho)$  на плато, которое наблюдается для композитных нитей, сформованных на основе обеих полимерных матриц. Концентрационные границы плато примерно одинаковы и мало зависят от типа полимерной матрицы и составляют  $K \in [2,1; 10,0]$  масс. % для ПП и  $K \in [1,2; 10,0]$  масс. % для ПЛА. Появление плато означает, что увеличение концентрации наполнителя в этом диапазоне может приводить к возникновению новых проводящих цепочек, но эти цепи могут быть большей длины, что и является причиной незначительного вклада этих вновь образующихся кластеров в уменьшение сопротивления. Также увеличение концентрации в этом диапазоне значений может приводить и к некоторому уменьшению (оптимизированию) длин уже имевшихся проводящих цепей – кластеров, как было показано в главе 3 для пленочных нитей.

На третьем концентрационном участке (III), который можно определить границами концентраций наполнителя  $K \in [10,1; 15,0]$  масс. % для мононитей ПП-УНВ и  $K \in [10,1; 23,1]$  масс. % для мононитей ПЛА-УНВ вновь наблюдается падение сопротивления, но с существенной меньшей скоростью, чем на первом. Это может означать формирование новых проводящих кластеров и залечивание «пробелов» в ранее сформированных цепочках. Порог протекания для обеих мононитей  $K_2 = 12$  масс. %, т. е. не зависит от полимерной матрицы, скорость процесса отличается на 0,8 масс. %. Этот участок значений концентрации УНВ более протяжён у мононити ПЛА-УНВ, что объясняется большим пространством для формирования новых проводящих кластеров в аморфной фазе по отношению к кристаллизующейся полимерной матрице. Ещё раз отметим, что процесс формирования проводящих цепочек происходит лишь в аморфных областях.

Четвертый участок (IV), лежащий в пределах  $K \in [15,1; +\infty)$  масс. % для мононити ПП-УНВ и  $K \in [23,2; +\infty)$  масс. % для мононити ПЛА-УНВ показывает окончание процесса формирования проводящих структур. Следует отметить, что дальнейшее увеличение концентрации не дает эффекта снижения значения УОЭС. Конечное УОЭС композитных мононитей на основе ПП составляет  $\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , для КМ на основе ПЛА  $\rho = 0,6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Собственное УОЭС УНВ  $\rho = 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Таким образом, значение УОЭС полученных КМ на 5 и 7 порядков (для ПП и ПЛА, соответственно) выше, чем значение УОЭС наполнителя, что характерно [5, 42, 79, 82] для подобных композитных структур.

## 5.2. Моделирование концентрационных зависимостей удельного объемного электрического сопротивления ориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ

Рассмотрим теперь влияние ориентационной вытяжки на УОЭС сопротивление мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ. С помощью функции (5.1.1), рассмотренной в предыдущем разделе, построим графики зависимости ориентированных мононитей ПП-УНВ ( $\lambda = 8$ ) и ПЛА-УНВ ( $\lambda = 4, \lambda = 6$ ) (рис. 5.2.1).



**Рисунок 5.2.1.** – Концентрационная зависимость удельного объемного электрического сопротивления ориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ



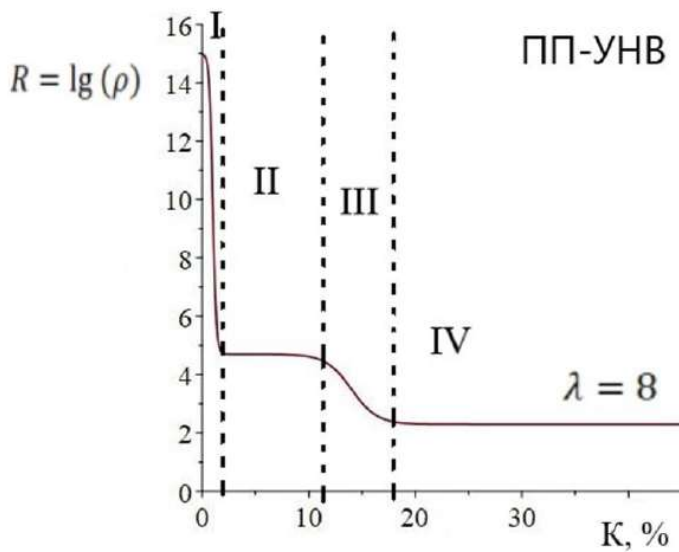
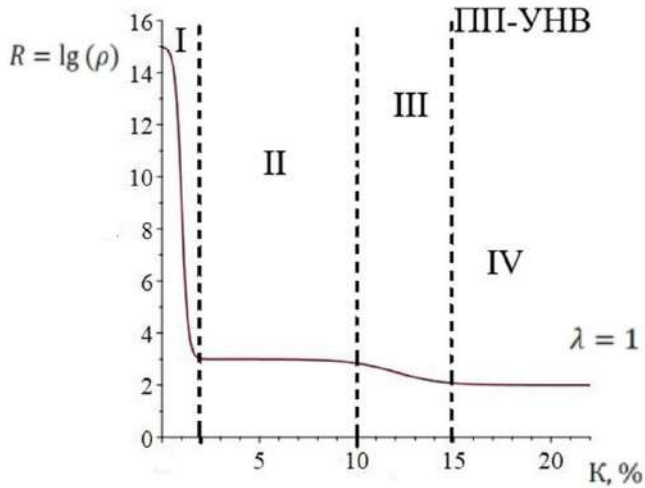
Характер поведения кривой регрессии не меняется при ориентационной вытяжке мононити независимо от типа полимерной матрицы. Значения параметров функции (5.1.1) для ориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ представлены в табл. 5.2.1.

**Таблица 5.2.1** – Значения параметров функции (5.2.1) для ориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ

Параметры функции (5.2.1)	ПП-УНВ		ПЛА-УНВ		
	$\lambda = 1$	$\lambda = 8$	$\lambda = 1$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$
$R_1$	15,00	15,00	14,00	14,00	14,00
$R_2$	3,00	4,70	3,60	3,40	3,40
$R_3$	2,00	2,30	-0,30	0	0
$K_1$	1,00	1,00	0,80	0,80	0,80
$K_2$	12,00	14,00	12,00	25,00	29,00
$\Delta K_1$	0,16	0,16	0,06	0,06	0,06
$\Delta K_2$	1,20	1,20	2,00	2,00	2,00

Исследуем влияние ориентационной вытяжки мононити на УОЭС.

Рассмотрим вначале неориентированные и ориентированные в 8 раз мононити ПП-УНВ. График также можно разбить на 4 концентрационных участка (рис. 5.2.2).



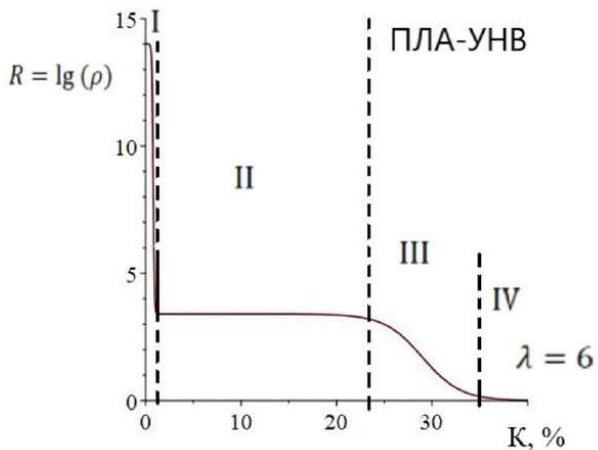
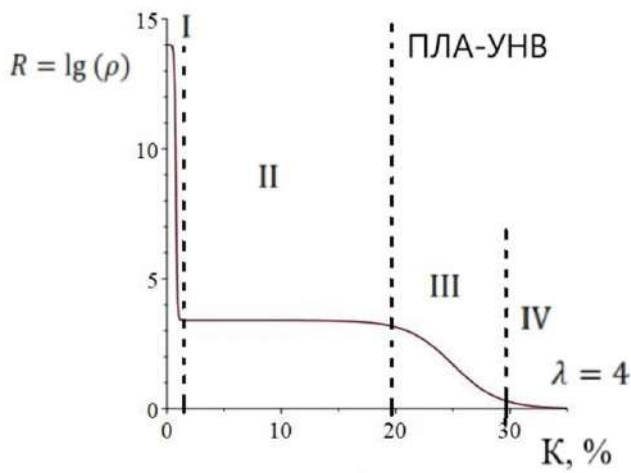
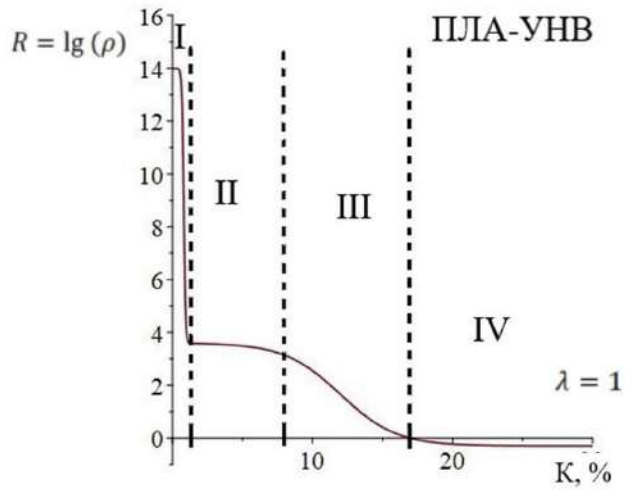
**Рисунок 5.2.2** – Разделение зависимостей  $R = \lg(\rho)$ , полученных для мононитей ПП-УНВ, на участки, характеризующиеся различным характером изменения удельного объемного электрического сопротивления

Первый участок  $K \in [0; 2,10]$  масс. % характеризуется резким падением значения УОЭС от  $R = \lg \rho = 15,00$  до  $R = 4,70$ . Таким образом, величина удельного объемного электрического сопротивления при выходе на первое плато выше, чем у неориентированной нити на 1,7 порядка. Величина порога протекания при этом не меняется и составляет  $K_1 = 1,00$  масс. %.

Второй участок  $K \in [2,10; 10,00]$  масс. % представляет собой первое плато. Увеличение концентрации наполнителя слабо влияет на величину удельного объемного электрического сопротивления. Границы этого участка совпадают с границами первого плато неориентированного волокна.

На третьем участке  $K \in [10,10; 20,00]$  масс. % (при  $K \in [10,10; 15,00]$  масс. % для неориентированного волокна) наблюдается второе падение значения УОЭС на два порядка. Таким образом, для выхода на насыщение в ориентированном КМ необходимо на 5% больше наполнителя, чем в неориентированном. При этом у неориентированного КМ на третьем участке падение значения УОЭС составляет всего один порядок. Величина второго порога протекания составляет  $K_2 = 14,00$  масс. %, что на 2% больше, чем у невытянутой нити.

На четвертом участке  $K \in [20,10; +\infty)$  масс. % логарифм значение УОЭС остается неизменным и составляет  $R = 2,30$ , что всего на 0,3 больше, чем у неориентированной нити.



**Рисунок 5.2.3** – Разделение зависимостей  $R = \lg(\rho)$ , полученных для мононитей ПЛА-УНВ, на участки, характеризующиеся различным характером изменения УОЭС.

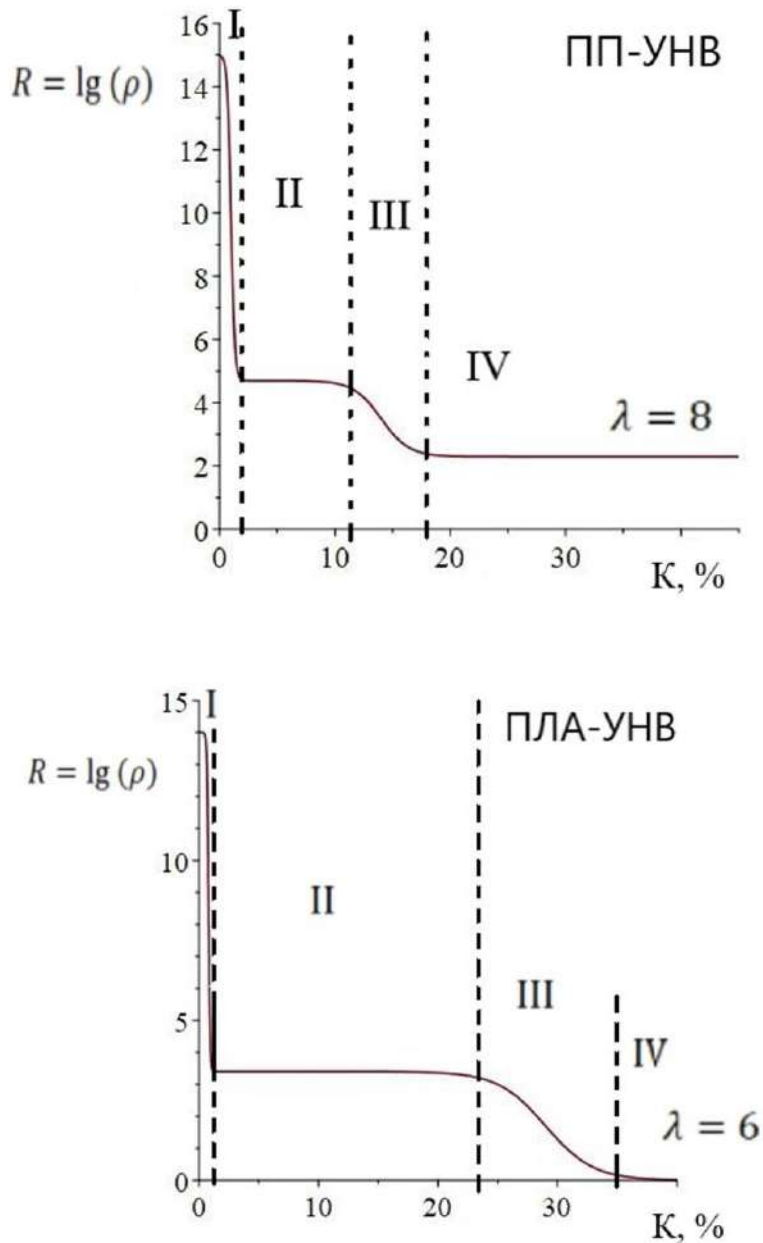
На мононити ПЛА-УНВ ориентационная вытяжка оказывает большее влияние (рис. 5.2.3). Величина первого участка (I)  $K \in [0; 1,10]$  масс.%, порога протекания  $K = 0,80$  масс. % и величина логарифма значения УОЭС при выходе на плато  $R = 3,40$  остаются неизменными в независимости от вытяжки. Следовательно, ориентационная вытяжка не влияет на проводящие кластеры, сформированные в процессе производства мононити.

Второй участок (II)  $K \in [1,20; 10,10]$  масс. % для невытянутой мононити  $\lambda = 1$ ,  $K \in [1,20; 16,10]$  масс. % для ориентационной вытяжки в 4 раза  $\lambda = 4$ ,  $K \in [1,20; 20,10]$  масс. % для ориентационной вытяжки в 6 раз  $\lambda = 6$ .

На третьем участке (III) величина концентрации УНВ, при которой происходит второе падение значения УОЭС, значительно зависит от ориентационной вытяжки:  $K \in [10,20; 23,10]$  масс. % для невытянутой мононити,  $K \in [16,20; 32,10]$  масс. % для ориентационной вытяжки в 4 раза,  $K \in [20,20; 36,10]$  масс. % для ориентационной вытяжки в 6 раз. Значения порогов протекания сильно отличаются друг от друга в зависимости от вытяжки:  $K = 12$  масс. %,  $K = 25$  масс. %,  $K = 29$  масс. % соответственно. При вытяжке в 4 раза концентрация наполнителя, при которой возникает порог протекания, увеличивается в 2 раза, при 6-кратной вытяжке в 2,5.

На четвертом участке (IV)  $K \in [23,20; +\infty)$  масс. % для невытянутой мононити,  $K \in [32,20; +\infty)$  масс. % для ориентационной вытяжки в 4 раза,  $K \in [36,20; +\infty)$  масс. % для ориентационной вытяжки в 6 раз. При вытяжке частицы УНВ скользят друг по другу, образуя пробелы. Чем больше ориентационная вытяжка, тем больше пробелов, которые можно восполнить большим количеством наполнителя.

Сравним теперь концентрационные зависимости мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ, подвергнутых максимальной вытяжке. Для ПП-УНВ степень максимальной вытяжки составляет 8 раз, для ПЛА-УНВ – 6 раз (рис. 5.2.4).



**Рисунок 5.2.4** – Концентрационные зависимости мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ, подвергнутых максимальной ориентационной вытяжке (в 8 и в 6 раз соответственно)

На первом концентрационном участке  $K \in [0; 2,10]$  масс. % для ПП-УНВ и  $K \in [0; 1,10]$  масс. % для ПЛА-УНВ. Как и в случае неориентированных нитей, концентрация наполнителя, при которой значение УОЭС выходит на первое плато, в два раза выше у нитей, в основе которых лежит сильно кристаллическая матрица. Это означает, что ориентационная вытяжка не влияет на кластеры, сформированные в процессе производства КМ в независимости от вида

полимерной матрицы, на основе которой изготовлен КМ. Величина концентрации, при которой наступает порог протекания, отличается незначительно и составляет  $K_1 = 1,0$  масс. % для ПП-УНВ и  $K_1 = 0,8$  масс. % для ПЛА-УНВ (как и в случае неориентированных нитей).

На втором участке  $K \in [2,10; 10,0]$  масс. % для ПП-УНВ и  $K \in [1,20; 20,10]$  масс. % для ПЛА-УНВ величина  $R = \lg \rho_V$  остается неизменной и составляет  $R = 4,7$  для ПП-УНВ и  $R = 3,4$  для ПЛА-УНВ (таблица 5.2.1). Таким образом значение УОЭС нити на основе кристаллической матрицы на порядок больше, чем на основе аморфной матрицы.

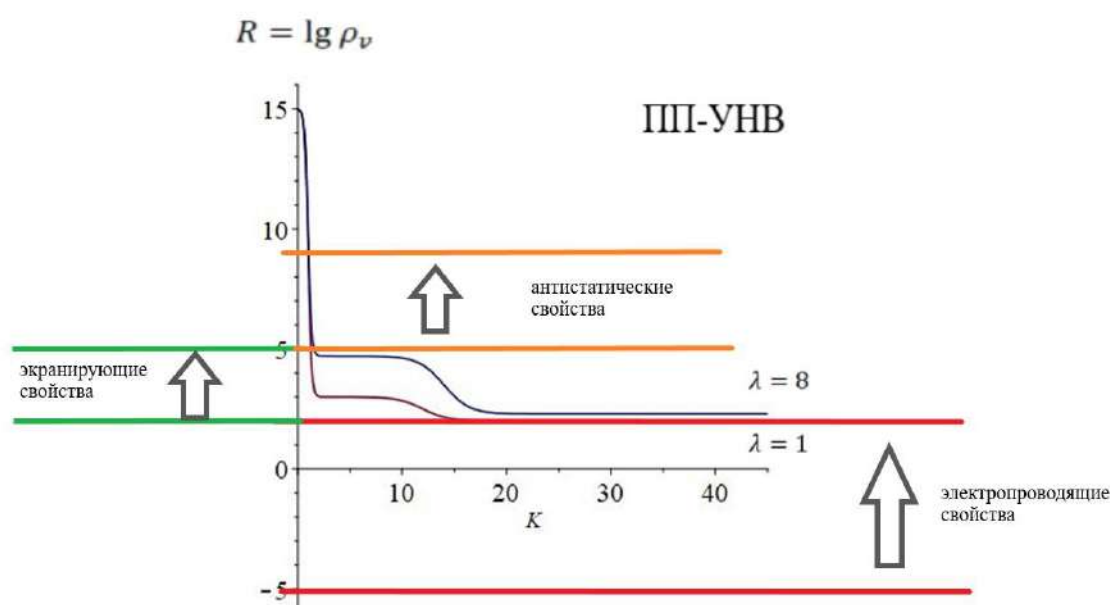
Третий участок характеризуется вторым резким падением значения УОЭС,  $K \in [10,10; 20,00]$  масс. % для ПП-УНВ и  $K \in [20,20; 36,10]$  масс. % для ПЛА-УНВ. Величина концентрации наполнителя отличается в два раза и составляет  $K_2 = 14,0$  масс. % для ПП-УНВ и  $K_2 = 29,0$  масс. % для ПЛА-УНВ.

На четвертом участке  $K \in [20,10; +\infty)$  масс. % для ПП-УНВ и  $K \in [36,20; +\infty)$  масс. % для ПЛА-УНВ величина  $R = \lg \rho_V$  достигает своего минимального уровня и остается неизменной при сколь угодно большом увеличении концентрации.  $R = 2,3, \rho = 10^{2,3} = 199,5$  Ом·м для ПП-УНВ и  $R = 0, \rho = 10^0 = 1$  Ом·м для ПЛА-УНВ. Таким образом, конечное значение УОЭС ориентированных нитей на основе кристаллической матрицы на два порядка выше, чем конечное значение УОЭС нити на основе аморфной матрицы.

### 5.3 Определение электрических свойств мононити с помощью построенной модели

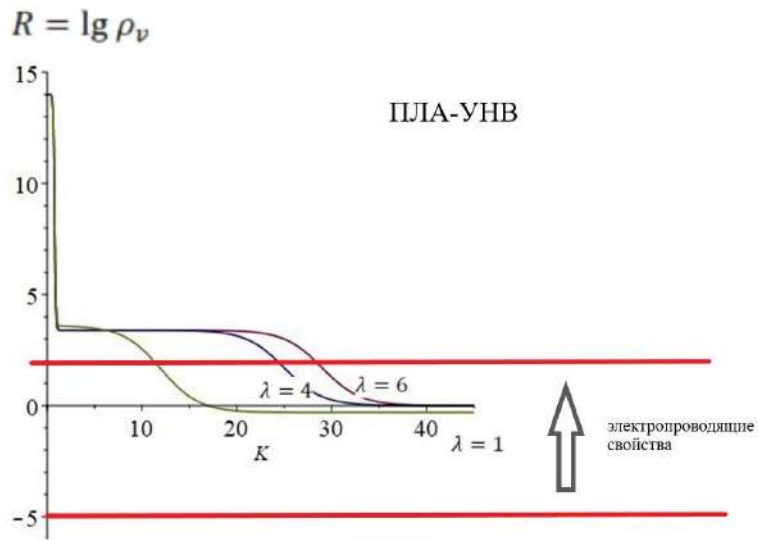
С помощью построенной модели мы можем определять до какого уровня упадет значение УОЭС, т. е. величину конечного сопротивления  $R_2$ , что позволяет установить, какими электрическими свойствами будет обладать мононить после добавления в полимерную матрицу того или иного электропроводящего наполнителя.

На *рис. 5.3.1* показано, что ориентационная вытяжка в 8 раз не влияет на электрические свойства мононити ПП-УНВ, неориентированный и ориентированный КМ получает экранирующие свойства и может быть применен в кабелях специального назначения. На *рис. 5.3.2* видно, что мононити ПЛА-УНВ приобретают электропроводящие свойства не зависимо от ориентационной вытяжки.



**Рисунок 5.3.1** – Электропроводящие свойства мононитей ПП-УНВ





**Рисунок 5.3.2** – Электропроводящие свойства мононитей ПЛА-УНТ

#### 5.4 Вычисление предельных концентраций с помощью построенной модели

Вычислим теперь предельные концентрации наполнителя  $\widehat{K}_1$ , при которой начинается первый перколяционный процесс, и  $\widehat{K}_2$ , при котором заканчивается второй перколяционный процесс. Для этого найдем уравнение касательной в точке, соответствующей порогу перколяции. Как уже говорилось ранее зависимость удельного объемного электрического сопротивления мононитей имеет два порога перколяции, поэтому для вычисления  $\widehat{K}_1$  будем искать касательную в точке  $K_1$ , а  $\widehat{K}_2$  – касательную в точке  $K_1$  по формуле:

$$y = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) \quad (5.4.1)$$

где  $x_0 = K_1$  или  $x_0 = K_2$ .

Сначала найдем производную функции (5.2.1):

$$R' = -\frac{(R_1 - R_2)e^{\frac{K - K_1}{\Delta K_1}}}{\Delta K_1 \left(1 + e^{\frac{K - K_1}{\Delta K_1}}\right)^2} - \frac{(R_2 - R_3)e^{\frac{K - K_2}{\Delta K_2}}}{\Delta K_2 \left(1 + e^{\frac{K - K_2}{\Delta K_2}}\right)^2},$$

Подставим в получившееся выражение значения концентрации

$$\begin{aligned} R'_1 &= -\frac{(R_1 - R_2)e^{\frac{K_1 - K_1}{\Delta K_1}}}{\Delta K_1 \left(1 + e^{\frac{K_1 - K_1}{\Delta K_1}}\right)^2} - \frac{(R_2 - R_3)e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}}{\Delta K_2 \left(1 + e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}\right)^2} = \\ &= -\frac{(R_1 - R_2)}{4\Delta K_1} - \frac{(R_2 - R_3)e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}}{\Delta K_2 \left(1 + e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}\right)^2}, \\ R'_2 &= -\frac{(R_1 - R_2)e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}}{\Delta K_1 \left(1 + e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}\right)^2} - \frac{(R_2 - R_3)e^{\frac{K_2 - K_2}{\Delta K_2}}}{\Delta K_2 \left(1 + e^{\frac{K_2 - K_2}{\Delta K_2}}\right)^2} = \end{aligned}$$

$$= -\frac{(R_1 - R_2)e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}}{\Delta K_1 \left(1 + e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}\right)^2} - \frac{(R_2 - R_3)}{4\Delta K_2}.$$

Вычислим теперь значения функции в точках  $K_1$  и  $K_2$ :

$$R(K_1) = \frac{R_1 - R_2}{1 + e^{\frac{K_1 - K_1}{\Delta K_1}}} + \frac{R_2 - R_3}{1 + e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}} + R_3 = \frac{R_1 - R_2}{2} + \frac{R_2 - R_3}{1 + e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}} + R_3,$$

$$R(K_2) = \frac{R_1 - R_2}{1 + e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}} + \frac{R_2 - R_3}{1 + e^{\frac{K_2 - K_2}{\Delta K_2}}} + R_3 = \frac{R_1 - R_2}{1 + e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}} + \frac{R_2 - R_3}{2} + R_3.$$

Подставим получившиеся выражения в формулу касательной (5.4.1):

$$y_1 = \frac{R_1 - R_2 + 2R_3}{2} + \frac{R_2 - R_3}{1 + e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}} - \left( \frac{(R_1 - R_2)}{4\Delta K_1} + \frac{(R_2 - R_3)e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}}{\Delta K_2 \left(1 + e^{\frac{K_1 - K_2}{\Delta K_2}}\right)^2} \right) (K - K_1),$$

$$y_2 = \frac{R_1 - R_2}{1 + e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}} + \frac{R_2 + R_3}{2} - \left( \frac{(R_1 - R_2)e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}}{\Delta K_1 \left(1 + e^{\frac{K_2 - K_1}{\Delta K_1}}\right)^2} + \frac{(R_2 - R_3)}{4\Delta K_2} \right) (K - K_2).$$

Подставив в каждое уравнение вычисленные ранее значения констант, получим уравнения касательной для неориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ и ориентированных в 8 раз мононитей ПП-УНВ и в 4 и 6 раз мононитей ПЛА-УНВ. Значения параметров уравнения касательной в точках  $K_1$  и  $K_2$  представлены в таблицах 5.4.2 и 5.4.3 соответственно.

**Таблица 5.4.1** – Значения параметров уравнения касательной в точке  $K_1$

КМ	Степень вытяжки	Угловой коэффициент касательной, $k$	Свободный член уравнения, $b$
ПП-УНВ	$\lambda = 1$	-18,8	25,8
	$\lambda = 8$	-16,1	23,6

ПЛА-УНВ	$\lambda = 1$	-43,3	43,8
	$\lambda = 4$	-44,2	44,0
	$\lambda = 6$	-44,2	11,3

**Таблица 5.4.2** – Значения параметров уравнения касательной в точке  $K_2$

КМ	Степень вытяжки	Угловой коэффициент касательной, $k$	Свободный член уравнения, $b$
ПП-УНВ	$\lambda = 1$	-0,2	2,8
	$\lambda = 8$	-0,5	10,5
ПЛА-УНВ	$\lambda = 1$	-0,5	7,5
	$\lambda = 4$	-0,4	12,3
	$\lambda = 6$	-0,4	14,0

Для нахождения  $\hat{K}_1$  приравняем уравнения касательной к горизонтальной асимптоте  $y = 15$  для мононитей ПП-УНВ и  $y = 14$  для мононитей ПЛА-УНВ. Вычисленные значения предельной концентрации, при которой начинается первой падение удельного объемного электрического сопротивления мононити представлены в таблице 5.4.3.

**Таблица 5.4.3** – Значения концентрации наполнителя в предельной точке

КМ	Степень вытяжки	Значение концентрации наполнителя в предельной точке, $\hat{K}_1$ %	Значение концентрации наполнителя в предельной точке, $\hat{K}_2$
ПП-УНВ	$\lambda = 1$	0,6	15,0
	$\lambda = 8$	0,5	16,5
ПЛА- УНВ	$\lambda = 1$	0,7	15,6
	$\lambda = 4$	0,7	30,8
	$\lambda = 6$	0,7	35,0

Аналогично находим значение предельной концентрации наполнителя  $\hat{K}_2$ , при которой прекращается падение удельного объемного электрического сопротивления. Но в данном случае уравнение касательной нужно приравнять к значению конечного удельного объемного электрического сопротивления  $R_3$ , вычисленному в пункте 5.2 настоящей главы (табл. 5.2.1).

Легко заметить, что первое падение удельного объемного электрического сопротивления для всех рассматриваемых монокристаллов наступает при концентрации наполнителя  $\approx 1\%$ , т. е. практически сразу. Значение  $\hat{K}_2$  для неориентированного ПП-УНВ и ориентированного в 8 раз практически не меняется и отличается лишь на 1,5 %. При ориентационной вытяжке ПЛА-УНВ концентрация  $\hat{K}_2$  увеличивается: при ориентационной вытяжке в 4 раза – в 2 раза, а при ориентационной вытяжке в 6 раз – в 1,5 раза (табл. 5.4.3).

## Основные итоги по Главе 5

- Показано, что формование из расплава композитных мононитей с использованием круглой фильеры способствует появлению проводящих цепей уже при малых концентрациях анизотропного наполнителя – углеродных нановолокон.
- Отмечена некоторая разница в формировании на участке малых концентраций наполнителя электропроводящих цепочек у нитей, сформованных на основе кристаллизующихся и аморфных полимерных матриц. Для мононитей ПП-УНВ конечное УОЭС составило  $\rho_V = 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , а для ПЛА-УНВ -  $\rho_V = 10^0 = 1 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ .
- Для невытянутых мононитей, сформованных на основе кристаллизующихся и аморфных полимерных матриц и наполненных углеродными нановолокнами, зависимость УОЭС от объемной доли наполнителя имеет схожий характер и может быть описана двойной функцией Больцмана (5.2.1).
- Выделено четыре характерных участка на зависимостях УОЭС от массовой доли наполнителя у мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ и проанализированы причины такого характера этой зависимости с позиций формирования электропроводящих цепей.
- Ориентационная вытяжка не влияет на проводящие кластеры, сформированные в процессе производства мононити, не зависимо от вида полимерной матрицы (аморфная или кристаллическая).
- Величина логарифма удельного объемного электрического сопротивления  $R = \lg \rho_V$  у неориентированных мононитей ПП-УНВ в 1,5 раза ниже, чем у ориентированных в 8 раз.
- Концентрация наполнителя для достижения второго порога протекания у неориентированных мононитей ПП-УНВ на 2% меньше, чем у ориентированных в 8 раз.
- Конечное сопротивление неориентированных и ориентированных в 8 раз мононитей ПП-УНВ практически не отличается и составляет 100 и 199 Ом·м соответственно.

- Величина сопротивления мононити ПЛА-УНВ при выходе на первое плато практически не зависит от степени ориентационной вытяжки мононити и составляет 2500 Ом·м для неориентированной нити и 3900 для ориентированной.
- Для появления третьего концентрационного участка (второе резкое падение сопротивления) мононити ПЛА-УНВ, вытянутой в 4 раза, требуется в 1,6 раза больше наполнителя, чем неориентированной, а вытянутой в 6 раз – в 2 раза больше наполнителя. Концентрация наполнителя для достижения порога протекания также увеличивается в 1,6 раза для 4-кратной вытяжки и в 2 раза для 6-кратной.
- Ориентационная вытяжка мононити ПЛА-УНВ не влияет на величину конечного значения УОЭС, которое составляет 0,5 Ом·м и 1 Ом·м для неориентированной нити и ориентированной соответственно.
- Величина удельного объемного электрического сопротивления при выходе на первое плато у ориентирных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ отличаются на 1,4 порядка и составляют 50118 Ом·м и 2511 Ом·м соответственно.
- Для достижения третьего концентрационного участка ориентированной мононити ПЛА-УНВ требуется в два раза больше наполнителя, чем ориентированной мононити ПП-УНВ. Наполнителя, необходимого для достижения второго порога протекания ориентированной мононити ПЛА-УНВ, также требуется в два раза больше.
- Конечное значение УОЭС ориентированных нитей на основе кристаллической матрицы на два порядка выше, чем конечное значение УОЭС нити на основе аморфной матрицы.
- С помощью функции 5.2.1 установлено, что ориентационная вытяжка не влияет на электрические свойства КМ независимо от выбранной полимерной матрицы.
- Вычислены предельные концентрации  $\hat{K}_1$  и  $\hat{K}_2$ , при которых начинается и заканчивается перколяционный процесс. Для мононитей ПП-УНВ предельная концентрация  $\hat{K}_1$  отличается на 0,1 % для неориентированной и ориентированной в 8 раз мононити (0,6 % и 0,5 %), а  $\hat{K}_2$  при ориентационной вытяжке в 8 раз увеличивается на 1,5 %. Для мононитей ПЛА-УНВ концентрация  $\hat{K}_1$  не зависит от ориентационной вытяжки и равна 0,7 %, а  $\hat{K}_2$  увеличивается в два раза при

ориентационной вытяжке в 4 раза, и в 2,3 раза при ориентационной вытяжке в 6 раз.



## ВЫВОДЫ

1. На основании исследования экспериментальных данных построена математическая модель зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимерных композитных нитей от концентрации углеродных нанонаполнителей разного типа.
2. С помощью теории графов обоснована адекватность использования функции Больцмана для моделирования процесса электропереноса в полимерных волокнистых материалах.
3. На базе математического моделирования определены следующие основные параметры процесса электропереноса в композитных нитях, полученных на основе термопластичной волокнообразующей полимерной матрицы и углеродных наночастиц разного типа: порог протекания  $K_0$ ,  $\lg \rho_2$  – конечное значение логарифма удельного объемного электрического сопротивления; концентрации наполнителя  $K_1$  и  $K_2$ , при которых начинается и заканчивается падение сопротивления. Установлена взаимосвязь параметров построенной модели (функции Больцмана) с физическими параметрами этого процесса.
4. На основе построенной модели определены и проанализированы параметры процесса электропереноса для композитных нитей, полученных на основе полимерных матриц различного строения и с разной степенью ориентационной вытяжки. Установлено, что ориентационная вытяжка не влияет на концентрацию наполнителя, при которой заканчивается перколяционный процесс, но существенно влияет на значение конечного УОЭС композитного материала.
5. На основе построенной модели установлено, что в полимерных композитных мононитях, наполненных проводящими углеродными наночастицами, концентрационные зависимости удельного объемного электрического сопротивления носит более сложный характер (суперпозиция функции Больцмана), чем в полимерных композитных пленочных нитях, что связано с некоторыми технологическими особенностями изготовления композитного материала.

б. С помощью построенной модели установлено, какие электрические свойства получит КМ в зависимости от выбора полимерной матрицы, углеродного нанонаполнителя и степени ориентационной вытяжки.

**Перспективы дальнейшего исследования.** В ходе дальнейшего исследования будет построена модель, которая учитывает форму и размер используемых наполнителей, а также зависимость механических свойств от концентрации наполнителя.

## Список сокращений и условных обозначений

КМ – композитные материалы

МСУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ПП – полипропилен

ПП-ТУ – полипропилен-технический углерод

ПП-УНВ – полипропилен-углеродные нановолокна

ПП-УНТ – полипропилен-углеродные нанотрубки

ПЛА – полилактид

ПЛА-УНВ – полилактид-углеродные нановолокна

ОСУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ТУ – технический углерод

УОЭС – удельное объемное электрическое сопротивление

УНВ – углеродные нановолокна

УНТ – углеродные нанотрубки

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Tsobkallo, E.S. Relationship of mathematical and structural modeling of the electrical conducting properties of composite film fibers with isotropic and anisotropic carbon nanofillers / E.S. Tsobkallo, D.V. Vol'nova, G.P. Meshcheryakova // *Fibre Chemistry*. – 2020. –Vol. 52. –№ 3. –P. 141-147.
2. Meshcheryakova, G.P. Statistical approach to description of percolation processes in composite filaments filled with anisotropic nonagglomerating carbon nanofiller / G.P. Meshcheryakova, E.S Tsobkallo, D.V. Vol'nova // *Fibre Chemistry*. –2021. –Vol. 53. – № 2. –P. 61-67.
3. Volnova, D.V. Development of a method for determining the main parameters of the percolation process in antistatic composite polymer materials / D.V. Volnova, E.S. Tsobkallo, G.P. Meshcheryakova, O.A.Moskalyuk // *Key Engineering Materials*. –2022. –Vol. 899. –P. 392 – 397.
4. Moskalyuk, O.A. Modeling of the electrotransport process in PP-based and PLA-based composite fibers filled with carbon nanofibers / O.A. Moskalyuk, D.V. Volnova, E.S. Tsobkallo // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. –№12. –2362.
5. Вольнова, Д.В. Математическое моделирование концентрационных зависимостей электропроводности плёночных нитей, наполненных углеродными нанотрубками / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*. –2019. –Т. 43. – № 1. –С. 15–18.
6. Вольнова, Д.В. Математическое описание электропроводящих свойств композиционных материалов, наполненных углеродными наночастицами / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // *Дизайн. Материалы. Технология*. – 2019. –№3. –С. 52–56.
7. Вольнова, Д.В. Влияние ориентационной вытяжки на электрические свойства полимерных композитных моноплетей, наполненных углеродными нановолокнами

/ Д.В. Вольнова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. –2023. –Т.59. –№2. – С. 66 – 70.

8. Вольнова, Д.В. Математическое моделирование концентрационных зависимостей процесса электропереноса в полимерной композитной мононити, наполненной углеродными нановолокнами, от структуры матрицы / Д.В. Вольнова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2023. –Т.59. –№2. – С. 15-18.

9. Вольнова, Д.В. Статистический подход к моделированию электропроводящих процессов в нанокompозитных материалах со специальными электропроводящими свойствами / Е.С. Цобкалло, Д.В. Вольнова, Г.П. Мещерякова // Тезисы докладов VI Всеросс. науч.-практич. конф. с уч-ем молод. ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». СПб, 2020. –С. 17–18.

10. Вольнова, Д.В. Моделирование электропроводящих процессов в полимерных нанокompозитных материалах / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // Тезисы докладов Международ. науч. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах». СПб, 2020. –С. 104–105.

11. Вольнова, Д.В. Определение порогового значения концентрации углеродного наполнителя в полимерных композиционных волокнах / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // Тезисы докладов II Международ. науч. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах». СПб, 2021. –С. 62–63.

12. Вольнова, Д.В. Разработка методики определения основных параметров перколяционного процесса в антистатических композитных полимерных материалах / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // Материалы III Международного форума «Метрологическое обеспечение инновационных технологий». СПб, 2021. – С. 111–112.

13. Вольнова, Д.В. Теоретическое моделирование электропроводящих свойств волокон на основе полимерных композитов / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П.

Мещерякова, О.А. Москалюк // Материалы XVIII Международ. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». Нальчик, 2022. –С. 79.

## Список литературы

1. Smith, J.G. Space durable polymer/carbon nanotube films for electrostatic charge mitigation / J.G. Smith, J.W. Connell, D.M. Delozier, P.T. Lillehei, K.A. Watson, Y. Lin, B. Zhou, Y.-P. Sun // *Polymer (Guildf)*. –2004. –Vol. 45. –№ 3. –P. 825–836
2. Xu, N.S. High-voltage triode flat-panel display using field-emission nanotube-based thin films / N.S. Xu, Z.S. Wu, S.Z. Deng, J. Chen // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom. American Institute of Physics*. –2001. –Vol. 19. –№ 4. –P. 1370–1372
3. Villmow, T. Liquid sensing: smart polymer/CNT composites /T. Villmow, S. Pegel, A. John, R. Rentenberger // *Mater. Today*. –2011. –Vol. 14. –№ 7. –P. 340–345
4. Wang, Q.H. A nanotube-based field-emission flat panel display / Q.H. Wang, A.A. Setlur, J.M. Lauerhaas, J.Y. Dai, E.W. Seelig, R. P.H. Chang // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*. –1998. –Vol. 72, –№ 22. –P. 2912–2913
5. Баланев, А.С. Физико-механические свойства полипропиленовых пленочных нитей с углеродными наполнителями: дис. канд. тех. наук: 05.19.01 / А. С. Баланев; СПбГУТД. –СПб., –2010. –219 с.
6. Шульга, А.В. Композиты, ч. 1. Основы материаловедения композитных материалов / А.В. Шульга – М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – 96 с.
7. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии / М. Л. Кербер – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
8. Болтон, У. Конструкционные материалы: металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты: карманный справочник: перевод с английского / У. Болтон. – 2-е изд. – Москва: Додэка-XXI, 2007. – 319 с.
9. Brandl W. Production and characterisation of vapour grown carbon fiber/polypropylene composites / W. Brandl, G. Marginean, V. Chirila, W. Warschewski // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, No. 1. – P. 5-9.

10. Перепелкин, К.Е. Структура и свойства волокон / К.Е. Перепелкин – М.: Химия, 1985. – 208 с.
11. White, G.L. Polyolefins: Processing, Structure, Development and Properties. / G. L. White, D.D. Choi – Munich: Hansen, –2005. –271 p.
12. Перепелкин, К.Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон / К. Е. Перепелкин – М.: Химия, 1978. –320 с.
13. Bonini, F. Propylene Polymerization Through Supported Metallocene/Mao Catalysts: Kinetic Analysis and Modelling / F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. –1995. –Vol. 33. –P. 2393-2402.
14. Патент № 2548604 С2 Российская Федерация, МПК H01L 41/18, H01L 41/37. Пьезоэлектрический и/или пироэлектрический композиционный твердый материал, способ его получения и применение такого материала: № 2012127275/28 : заявл. 03.12.2010: опубл. 20.04.2015 / Ж. Ф. Капсаль, Ш. Давид, Э. Дантра, К. Лякабан; заявитель Юниверсите Поль Сабатье Тулуз III.
15. Бирюков, Ю.А. Применение композиционных материалов при строительстве автомобильных дорог/Ю.А. Бирюков, Е.О. Добрышкин, И.Б. Рахимов // Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека : II Международный онлайн-конгресс, посвященный 30-летию кафедры Строительного материаловедения, изделий и конструкций, Белгород, 04–05 декабря 2019 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, 2019. – С. 404–406.
16. Малафеев, К.В. Разработка и исследование композиционных материалов из полилактида для медицинского применения/К. В. Малафеев, О. А. Москалюк, В. Е. Юдин // Сборник тезисов участников форума "Наука будущего - наука молодых", Нижний Новгород, 12–14 сентября 2017 года. – Нижний Новгород: ООО "Инконсалт К", 2017. – С. 79–80.
17. Чиняков, Е.М. Методы борьбы со статической электризацией полимеров / Е. М. Чиняков, Л. Н. Пучкова, Н. А. Быковский // 63-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ : Сборник



материалов конференции, Уфа, 19–20 апреля 2012 года / Том Книга 2. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2012. – С. 338.

18. Электропроводящие волокна, их свойства и применение: обзорн. инф. сер.: «Пром-сть хим. Волокон». – М.: НИИТЭХИМ, 1977. 40 с.

19. Miriyala, S.M. Segregated network of carbon black in poly(vinyl acetate) latex: Influence of clay on the electrical and mechanical behavior/S. M. Miriyala, Y. S. Kim, L. Liu, J. C. Grunlan // *Macromolecular Chemistry Physics*. – 2008. – V. 209. – P. 2399-2409.

20. Deng, H. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials/H. Deng, L. Lin, M. Ji, S. Zhang, M. Yang, Q. Fu // *Prog. Polym. Sci.* –2014. –Vol. 39, –№ 4. –P. 627-655

21. Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities/ I. Khan, K. Saeed, I. Khan // *Arab. J. Chem.* –2019. –Vol. 12, –№ 7. –P. 908-931.

22. Lebedev, O.V. Strengthened electrically conductive composites based on ultra-high-molecular-weight polyethylene filled with fine graphite / O. V. Lebedev, A. S. Kechek'yan, V. G. Shevchenko [et al.] // *Doklady Chemistry*. – 2014. – Vol. 456. – No 2. – P. 87-90.

23. Dang, Z.M. Complementary percolation characteristics of carbon fillers based electrically percolative thermoplastic elastomer composites/Z.-M. Dang, K. Shehzad, J.-W. Zha, A. Mujahid, T. Hussain, J. Nie, C.-Y. Shi // *Compos. Sci. Technol.* –2011. –Vol. 72, –№ 1. –P. 28-35.

24. Крестинин, А.В. Характеризация ОСУНТ-продуктов российского производства и перспективы их дальнейшего применения/ А.В. Крестинин, Н.Н. Дремова, Е.И. Кнерельман, Л.Н. Блинова, В.Г. Жигалина, Н.А. Киселев // *Российские нанотехнологии*. –2015. –Т. 10. –№7-8. –С. 26-34.

25. Flygare, M. Influence of crystallinity on the electrical conductivity of individual carbon nanotubes / M. Flygare, K. Svensson // *Carbon Trends*. – 2021. – Vol. 5. – P. 100125.

26. Znidarsic, A. Spatially Resolved Transport Properties of Pristine and Doped Single-Walled Carbon Nanotube Networks/ A. Znidarsic, A. Kaskela, P. Laiho, M. Gaberscek // *J. Phys. Chem. C*. –2013. –Vol. 117. –P. 13324–13330.
27. Karami, P. Polymer/nanodiamond composites – a comprehensive review from synthesis and fabrication to properties and application/P. Karami, S. S. Khasraghi, M. Hashemi, S. Rabiei // *Adv. Colloid Interface Science*. –2019. –P. 269
28. Al-Saleh, M. Carbon nanofiber/polyethylene nanocomposite: Processing behavior, microstructure and electrical properties/ M. Al-Saleh, G. Gelves, U. Sundararaj // *Materials and Design*. –2013. –Vol. 52. –P. 128-133.
29. Патент № 2386468 С2 Российская Федерация, МПК В01D 39/00, С02F 1/28, В82В 1/00. Водные фильтры и способы, включающие в себя активированные углеродные частицы и поверхностные углеродные нановолокна: № 2008109609/15: заявл. 02.10.2006: опубл. 20.04.2010 / М. Д. Митчелл, Д. И. Коллиас; заявитель Пюр уотер пьюрификейшн продактс инк.
30. Sharan, M. Carbon Nanofibers and Agro-Technology / M. Sharan, M. Sharon // *Carbon Nanofibers: Fundamentals and Applications*. –2021. – P. 389-406.
31. Чупринова, О.В. Применение полимерных композиционных материалов для отвода тепла и снятия статического электричества / О.В. Чупринова, А.С. Степашкина, Е.А. Гущина // "Орбита молодежи" и перспективы развития Российской космонавтики : Материалы VI Всероссийской молодежной научно-практической конференции, Пермь, 28–30 сентября 2020 года. – Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2020. – С. 238–241.
32. Камьянов, А.А. Исследование возможности интеграции перспективных средств индивидуальной защиты органов дыхания в состав комплекта индивидуальной боевой экипировки военнослужащего / А. А. Камьянов // *Наука и военная безопасность*. – 2019. – № 1(16). – С. 131–137.

33. Liptak, J. Dielectric behavior of CB-PS composites prepared from solution/J. Liptak, I. Pilarcikova, V. Bouda // Conference Proceedings The 11<sup>th</sup> joint seminar DMSRE. Bratislava: Czechoslovak Association for Crystal Growth. – 2001. – P. 59-60.
34. Ding, J. N. Electrical conductivity of waterborne polyurethane/graphene composites prepared by solution mixing/ J. N. Ding, Y. Fan, C. X. Zhao, Y. B. Liu // Journal of Composite Materials. – 2012. – Vol. 46, №6. – P. 747-752.
35. Tran, C.-D. Manufacturing polymer/carbon nanotube composite using a novel direct process/C.-D. Tran, S. Lucas, D. G. Phillips, L. K. Randeniya, R. H. Baughman and T. Tran-Cong // Nanotechnology. – 2011. – Vol. 12, N. 14. – 145302
36. Weng, B. Mass production of carbon nanotube-reinforced polyacrylonitrile fine composite fibers/B. Weng, F. Xu, K. Lozano // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131, iss. 11. – 40302, P. 1-9.
37. Gao, J. Preparation, morphology, and mechanical properties of carbon nanotube anchored polymer nanofiber composite/J. Gao, W. Li, H. Shi, M. Hu, R. K. Y. Li // Composites Science and Technology. – 2014. – Vol. 92. – P. 95-102
38. Tambe, P. B. The influence of melt-mixing process conditions on electrical conductivity of polypropylene/multiwall carbon nanotubes composites/P. B. Tambe, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. –Vol. 127, iss. 2. – P. 1017-1026.
39. Garzon, C. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process/C. Garzon, H. Palza // Composites Science and Technology. – 2014. – Vol. 99. – P. 117-123
40. Navinchandra, G.S. Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications, Chapter: 2 – Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers / G.S. Navinchandra // Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, –2018. – P. 438
41. Aneli, J. Structuring and Conductivity of Polymer Composites/ J. Aneli, L. Khananashvili, G. Zaikov. New York: Novo-Sci. Publ. –1998. –P. 348
42. Лебедев, С. М. Новые электропроводящие полимерные материалы, модифицированные углеродными нанотрубками / С. М. Лебедев, О. С. Гефле, Е. Т.

Амитов // *Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: Сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, Томск, 09–11 ноября 2015 года / Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2015. – С. 244–247.*

43. Новопольцева, О. М. Электронный ресурс "Каучуки и вулканизирующие системы эластомерных композиций" (направление: 18.03.01 - "Химическая технология", уровень - бакалавриат; 18.04.01 - "Химическая технология", уровень - магистратура) Волжский политехнический институт (филиал) / О. М. Новопольцева, В. Ф. Каблов, М. Я. Логвинова // *Хроники объединенного фонда электронных ресурсов Наука и образование. – 2017. – № 12(103). – С. 63.*

44. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, –2013. –118 с.

45. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М: Химия, –1977. –304 с.

46. Печковская, К.А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. –М: Химия, –1968. –215 с.

47. Kakhramanov, N. T. On preparation of polymer composites with improved electro-physical and physical-mechanical properties / N. T. Kakhramanov, Kh. V. Allahverdiyeva, D. R. Nurullayeva // *Kimya Problemleri. – 2019. – Vol. 17, No. 1. – P. 26-40.*

48. Саввинова, М.Е. Электропроводящие полимерные композиционные материалы электротехнического назначения / М.Е. Саввинова // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. –2015. –№4. –С. 44-49.*

49. Ведерников, А.А. Регулирование физико-механических характеристик литьевых наполненных композитов / А.А. Ведерников, Ю.И. Федоров, С.С. Ившин,

- Г.Г. Богатеев // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 4. – С. 91-94.
50. Ильбульдина, А. И. Проводящие полимеры: физические свойства и применения / А. И. Ильбульдина // Современные физика, математика, цифровые и нанотехнологии в науке и образовании : сборник тезисов I Всероссийской молодежной школы-конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.Д. Сахарова, Уфа, 25–27 апреля 2022 года. – Уфа: Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, 2022. – С. 45.
51. Pang, H. Conductive polymer composites with segregated structures / H. Pang // Prog. Polym. Sci. –2014. –Vol. 39. –№ 11. –P. 1908–1933.
52. Буканов, А.М. Технический углерод: методическое пособие / А.М. Буканов, Н.Я. Овсянников. – Москва: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, –2009. – 68 с.
53. Пичугина, Е.В. Электропроводящие полимерные композиционные материалы / Е.В. Пичугина // Материалы XIV Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум». –2022. – 11с.
54. Shklovski, B. Elektronnyye svoistva legirovannyh poluprovodnikov / B.Shklovski, A. Efros // Nauka: Moskwa. –1979.
55. Гуль, В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. М.: Химия. –1984. –240 с.
56. Кожушнер, М.А. Проводимость композитов, содержащих ферромагнитные наночастицы. Роль магнитного поля / М.А. Кожушнер, Л.И. Трахтенберг // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 138, № 6. – С. 1144–1152.
57. Xue, Q. Electrical conductivity and percolation behavior of polymer nanocomposites / Q. Xue, J. Sun // Polymer Nanocomposites: Electrical and Thermal Properties. –2016. – P. 51-82.
58. Журавлев, В.С. Производство автомобильных шин / В.С. Журавлев, Н.М. Зальцман, А.В. Слободецкий // Инновационные подходы в современной науке: сборник статей по материалам XXXVIII международной научно-практической конференции, Москва, 22–31 января 2019 года. Том № 2 (38). – Москва: "Интернаука", 2019. – С. 151–158.

59. Лихачев, А.Н. Гибкие композиционные конструкции с управляемыми физико-механическими характеристиками / А.Н. Лихачев // Сибирский аэрокосмический журнал. – 2023. – Т. 24, № 1. – С. 177–187.
60. Silicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nanocomposite with a low percolation threshold / L. Chen, L. Lu, D. Wu, G. Chen // Polymer Composites. – 2007. – Vol. 28, No. 4. – P. 493-498.
61. Кондрашов, С.В. Гидрофобные, электропроводящие полимерные композиционные материалы / С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков, Д.П. Кирюхин, В.М. Бузник // Технологии и материалы для экстремальных условий (термопласты конструкционного назначения): Тезисы докладов 9-й всероссийской научной конференции, Туапсе, 07–13 сентября 2014 года. – Туапсе: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук. –2014. – С. 68–74.
62. Van Beek, L.K.H. Internal field emission in carbon black-loaded natural rubber vulcanizates / L.K.H. van Beek, B.I.C.F van Pu // Carbon. –1964. –№2. –P 121.
63. Beaucage, E., Rane S., Shaffer W. Morphology of Polyethylene–Carbon Black Composites / E. Beaucage, S. Rane, W. Shaffer, G. Long, D. Fischer // J. Pol. Sci. B. – 1999. –№37. –P.1105.
64. Lee, B. Double-melting behavior of poly(ether ether ketone) / B. Lee, R.S. Porter // Polym. Eng. Sci. –1992. –№32. –P.36.
65. Ruhee Electrical characteristics of carbon nanotube / Ruhee, O. Sangha, Dr. D.K.K. Randhawa // International journal of advanced research in computer and communication engineering. –2015. – Vol.4. –iss. 5. –P. 286-291.
66. Aneli, J. Physical principles of the conductivity of electrical conducting polymer composites/ J. Aneli, G Zaikov, O. Mukbaniani // Chemistry and chemical technology. – 2011. –Vol. 5, –№ 1. –P. 75–87
67. Eletsii, A.V. Electrical characteristics of carbon nanotube doped composites/ A.V. Eletsii, A.A. Kniznik, B. Potaprin, J.M. Kenny // Uspekhi Fiz. Nauk. –2015. –Vol. 185, –№ 3. –P. 225–270

68. Gordeyev, S.A. A promising conductive material: highly orientated Polypropylene filled with short vapour-grown carbon fibers / S.A. Gordeev, J.A. Ferreira, C.A. Bernardo, I.M. Ward // *Materials Letters*. – 2001. – № 51. –P. 32-36
69. Andrade, Jr. J. S. Percolation conduction in vapour grown carbon fiber/ Jr. J. S. Andrade, A. M. Auto, Y. Kobayashi, Y. Shivbusa, K. Sharine // *Physica A: Statistical Mechanics and its Application*. – 1998. –Vol. 248, –iss. 3-4. – P. 227-234
70. Gordeyev, S. A. Transport properties of polymer-vapour grown carbon fiber composites / S. A. Gordeyev, C. A. Bernardo // *Physica B: Condensed Materials*. – 2000. - № 279. – P. 33-36.
71. Zammarano, M. Flammability reduction of flexible polyurethane foams via carbon nanofiber network formation // M. Zammarano, R. H. Kraemer, R. Jr. Harris, T. J. Ohlemiller, J. R. Shieds, S. S. Rahatekaar, et al. // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2008. – vol. 19, iss. 6. – P. 588-595
72. Bao, H.-D. Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites / H.-D. Bao, Z.-X. Guo, J. Yu // *Polymer*. – 2008. – V. 49, № 17. – P. 3826–3831.
73. Drubetski, M. Electrical properties of hybrid carbon black/carbon fiber polypropylene composites / M. Drubetski, A. Siegmann, M.Narkis // *Journal of Materials Science*. –2007. –№ 42. –P. 1-8.
74. Yu, J. Conductivity of polyolefins filled with high-structure carbon black / J. Yu, L.Q. Zhang, M. Rogunova // *Journal of Applied Polymer Science*. –2005. –Vol. 98. –P. 1799–1805.
75. Zhang, Q.-H. Percolation threshold and morphology of composites of conducting carbon black/polypropylene/EVA/ Q.-H. Zhang, D.-J. Chen // *Journal of Materials Science*. –2004. –№ 39. –P. 1751–1757.
76. Hernandez-Sanchez, F. Electrical and thermal properties of recycled polypropylene-carbon black composites / F. Hernandez-Sanchez, P. J. Herrera-Franco // *Polymer Bulletin*. –2001. –№ 45. –P. 509.

77. Omatsova, M. Electrical and mechanical properties of conducting polymer composites / M. Omatsova, I. Chodak, J Pionteck // *Synthetic Metals*. –1999. –№ 102. – P. 1251–1252.
78. Koszkul, J. The investigation of some physical properties of carbon black/polypropylene composites / J. Koszhul // *Journal of Polimer Engineering*. – 1998. – № 18. – P. 249-262.
79. Москалюк, О. А. Разработка и исследование свойств композитных полипропиленовых волокон с углеродными нанонаполнителями: дис. канд. тех. наук: 05.19.01, 05.17.06/ О. А. Москалюк; СПбГУТД. – СПб., 2012. – 195 с.
80. Huang, J-C. Carbon black-filled conductive polymers of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer, and their ternary blends / J.-C. Huag, C.-L. Wu, S. J. Grossman // *Journal of Polymer Engineering*. – 2000. –Vol. 20, iss. 3. – P. 213-219
81. Цобкалло, Е. С. Влияние ориентационной вытяжки на физико-механические свойства полипропиленовых пленочных нитей, наполненных наночастицами технического углерода / Е. С. Цобкалло, А. С. Баланев, В. Е. Юдин, О. А. Москалюк // *Известия вузов. Технология легкой промышленности*. – 2010. – № 4. – С. 25–29
82. Лебедев, О.В. Структура и свойства полимерных композитных материалов с различными вариантами пространственной сегрегации наноразмерного электропроводящего углеродного наполнителя: дис. канд. физ-мат. наук: 02.00.06/О.В. Лебедев. – Москва. –2020. – 231 с.
83. Tibbetts, G.G. Mechanical properties of vapour-grown carbon fiber composites with thermoplastic matrices / G.G. Tibbetts, J.J. McHugh // *Journal of Materials Research*. –1999. –Vol. 14, iss. 7. – P. 2871–2880.
84. Kuriger, R. J. Strength prediction of partially aligned discontinuous fiber-reinforced composites / R. J. Kuriger, M. K. Alam, D. P. Anderson // *Journal of Materials Research*. – 2001. –Vol. 16, iss. 1. – P. 226–232
85. Максимова, Н.Н. Математическое моделирование / Н.Н. Максимова. – Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2019. –88 с.
86. Халатур, П.Г. Компьютерное моделирование полимеров / П.Г. Халатур, А.Р. Хохлов // *Соросовский образовательный журнал*. –Т. 7, –№ 8. –2001. С. 37–43



87. Кульнев, А. В. Моделирование процесса перколяции / А. В. Кульнев, В. В. Шитов // Материалы студенческой научной конференции за 2015 год, Воронеж, 13–17 апреля 2015 года. Том Часть 1. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2015. – С. 330–331.
88. Камалов, А. Н. Зависимость электропроводности полипропилена с сажей и графитом от термообработки / А. Н. Камалов, А. А. Гайдаев // Современные проблемы науки и образования: Материалы ежегодной научной сессии профессорско-преподавательского состава ДГПУ, Махачкала, 28–29 апреля 2011 года. – Махачкала: ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ, 2011. – С. 89–92.
89. Barton, R.L. Development, and modeling of electrically conductive carbon filled liquid crystal polymer composites for fuel cell bipolar plate applications/ R. L. Barton, J Keith, J. King // *New Mater Electrochem Syst.* –2007. –№10. –P. 225.
90. Barton, R.L. Electrical conductivity model evaluation of carbon fiber filled liquid crystal polymer composites/ R.L. Barton, J.M. Keith, J.A. King // *Appl Polym Sci.* –2007. –Vol. 106. –P. 2456-2462.
91. Lei, H. Resistivity measurements of carbon-polymer composites in chemical sensors: impact of carbon concentration and geometry/ H. Lei, W.G. Pitt, L.K. McGrath, C.K. Ho // *Sensors and Actuators B: Chemical.* –2004. –№ 101. –P. 122-132.
92. Kakati, B. K. Semi-empirical modeling of electrical conductivity for composite bipolar plate with multiple reinforcements / B.K. Kakati, D. Sathiyamoorthy, A. Verma // *Int J Hydrogen Energy.* –2011. –№36. –P. 14851–14857.
93. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites/ W. Bauhofer, J. Z. Kovacs // *Composites Science and Technology.* –2008. –№ 69. –P. 1486–1498.
94. Li, J. Percolation threshold of polymer nanocomposites containing graphite nanoplatelets and carbon nanotubes/ J. Li, P.Ch. Ma, Ch.W. Sze, T.Ch. Kai, B.Z. Tang, J.-K. Kim // 16th International conference on composite materials, Kyoto, –August 2007. Japan. –2007. –№ 67. –P. 2114–2120.

95. Kirkpatrick, S. Percolation, and conduction/ S. Kirkpatrick//Rev. Mod. Phys. – 1973, –№45, –P.574–588.
96. Grunlan, J.C. Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold/ J.C. Grunlan, A.R. Mehrabi, M.V. Bannon, J.L. Bahr//Adv. Mater. –2004, –№16, –P.150–153.
97. Ehrburgerdolle, F. Percolation in carbon black powders/ F. Ehrburgerdolle, J. Lahaye, S. Misono//Carbon. –1994, –№32, –P.1363–1368.
98. Etemad, S. Geometry-defined electrical interconnection by a homogeneous medium/ S. Etemad, X. Quan, N.A. Sanders//Appl. Phys. Lett. –1986, –№48, –P.607–609.
99. Malliaris, A.; Turner, D.T. Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders/ A. Malliaris, D.T. Turner//J. Appl. Phys. –1971. –№42. –P.614–618.
100. Janzen, J. On the critical conductive filler loading in antistatic composites/J. Janzen//J. Appl. Phys. –1975, –№46, –P.966–969.
101. Slupkowski, T. Electrical conductivity of mixtures of conducting and insulating particles/ T. Slupkowski//Phys. Status Solidi A. –1984. –№83, –P.329–333.
102. Bueche, F. Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix/F. Bueche// J. Appl. Phys. –1972, –№43, –P.4837–4838.
103. Sumita, M. Electrical conductivity of carbon black filled ethylene-vinyl acetate copolymer as a function of vinyl acetate content/ M. Sumita, S. Asai, N. Miyadera, E. Jojima, K. Miyasaka// Colloid Polym. Sci. –1986, –№264, –P.212–217.
104. Wessling, B. Electrical conductivity in heterogeneous polymer systems. V (1): Further experimental evidence for a phase transition at the critical volume concentration/ B. Wessling// Polym. Eng. Sci. –1991, –№31, –P.1200–1206.
105. Nielsen, L.E. The thermal and electrical conductivity of two-phase systems/ L.E. Nielsen// Ind. Eng. Chem. Fundam. –1974, –№13, –P.17–20,
106. Mccullough, R.L. Generalized combining rules for predicting transport properties of composite materials/ R.L. Mccullough//Compos. Sci. Technol. –1985, –№22, –P.3–21.

107. Rahaman, M. A new insight in determining the percolation threshold of electrical conductivity for extrinsically conducting polymer composites through different sigmoidal models/M. Rahaman, A. Aldalbahi, P. Govindasami, N. P. Khanam// *Polymers (Basel)*. –2017. –Vol. 9. –№ 12. –P. 527.
108. Erdos, P., Renyi A. On random graphs/P. Erdos, A Renyi//*Publ. Math. Debrecen*. –1959. –Vol. 6. –P. 290-297.
109. Erdos, P., Renyi A. On the evolution of random graphs/ P. Erdos, A Renyi//*Publ. Math. Inst. Hungar. Acad. Sci.* – 1960. – Vol. 5. –P. 17-61.
110. Erdos, P., Renyi A. On the evolution of random graphs / P. Erdos, A Renyi // *Bull. Inst. Int. Statist.* –1961. –Vol. 38. –P. 343-347.
111. Вольнова, Д.В. Математическое моделирование формы нервного импульса, проходящего через биологические ткани / Д.В. Вольнова // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки.* –2013. –№ 3. –С. 21–23.
112. Вольнова, Д.В. Математическое моделирование прохождения электрического импульса по волокнам / Д.В. Вольнова // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности.* –2014. –Т. 26. –№ 4. –С. 93–96.
113. Вольнова, Д.В. Математическая модель импульса в сердечной мышце / Д.В. Вольнова // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки.* –2015. –№ 2. –С. 39–40.
114. Райгородский, А.М. Модели случайных графов /А.М. Райгородский // *ТРУДЫ МФТИ.* —2010. —Т. 2, –№ 4 –С. 130–140.
115. Амброж, И. Полипропилен/И. Амброж, Д. Беллуш, И. Дячик и др. / под ред. В. Пилипского, И. Ярцева. – М: Химия. –1967. –316 с.
116. White, G.L. Polyolefins: Processing, Structure, Development and Properties/ G.L. White, D.D. Choi. Munich: Hansen, 2005. —271 p.

117. Айзенштейн, Э.М. Мировой баланс текстильного сырья в 2001 году (ч.2)/ Э.М. Айзенштейн, В.Н. Ефимов, Р. Шнайдер//Текстильная промышленность. – 2002. –№ 11. –С. 12–15.
118. Исаева, В.А. Производство и потребление полипропиленовых волокон и нитей в мире/ В.А. Исаева, Э.М. Айзенштейн, О.Н. Соболева//Химические волокна. –1997. –№ 5. –С. 3–13.
119. Айзенштейн, Э.М. Ассортимент химических волокон для нетканых материалов/ Э.М. Айзенштейн // Текстильная промышленность. –2002. –№ 2. –С. 9–11.
120. Рыжов, С.А. Обоснование выбора полипропиленовых плёночных нитей для выработки швейных ниток/ С.А. Рыжов, В.А. Родинов//Химические волокна. – 2001. –№ 3. –С. 49–51.
121. Крылова, Н.П. Отечественное полипропиленовое волокно для текстиля/ Н.П. Крылова, В.П. Тарасов, Е.А. Шикова // 5-ый Международный форум «Топливо-энергетический комплекс России. Современные полимерные волокна и нетканые материалы-инновационные технологии, и продукция для ТЭК», С-Петербург 4–6 апреля 2005: СПб. –2005. –С. 336–339.
122. Васильев, Д.А. Использование плоских синтетических нитей при производстве тканых изделий технического назначения / Д.А. Васильев, Б.М. Примаченко, Н.Н. Труевцев // 5-ый Международный форум «Топливо-энергетический комплекс России. Современные полимерные волокна и нетканые материалы-инновационные технологии, и продукция для ТЭК», С-Петербург 4–6 апреля 2005: –СПб. –2005. –С. 334–336.
123. Su, Sh. Polylactide (PLA) and its blends with Poly(butylene succinate) (PBS)^ A brief review / Sh. Su, R. Kopitzky, S. Tolga, S. Kabasci // Polymers. –2019. –№11. –. P. 1193-1214.
124. Фомин, В. А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В.А. Фомин, В.В. Гузеев // Пластические массы. –2001. –№ 2. –С. 42–48.

125. Лонг, Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Ю. Лонг. Пер. с англ. под ред. В. Н. Кузнецова. – СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – 464 с.
126. Garlotta, D. A literature review of poly(lactic acid) / D. Garlotta // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2001. – V. 9, № 2. – P. 63–84.
127. Auras, R. An overview of polylactides as packaging materials / R. Auras, B. Harte, S. Selke // *Macromolecular Bioscience*. – 2004. – Vol. 4. – P. 835–864.
128. Круль, Л.П. Структура и физико-химические свойства биodeградируемых материалов на основе полилактидов / Л.П. Круль, Д.А. Белов, Г.В. Бутовская // *Вестник БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География*. – 2011. – № 3. – С. 5–11
129. Dietsch, B. A review – features and benefits of shape memory polymers (SMPs) / B. Dietsch, T. Tong // *Journal of advanced materials*. – 2007. – Vol. 39, № 2. – P. 3–12.
130. Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (nobel lecture) / A. J. Heeger // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – Vol. 40, iss. 14. – P. 2591-2611.
131. Никитин, А.А. Электропроводящие волокна, их свойства и применение / А.А. Никитин, Н.И. Соловьева, Н.Б. Покровская // *обзорн. инф. сер.: «Пром-сть хим. волокон»*. – М.: НИИТЭХИМ. – 1977. – 40 с.
132. Xin, F. Influences of carbon fillers on electrical conductivity of polyethylene terephthalate / F. Xin, L. Lil, S.H. Chan, J. Zhao // *Journal of composite materials*. – 2012. – Vol. 46, – № 9. – P. 1091-1099.
133. Adohi, B. J.-P. A comparison between physical properties of carbon black- and carbon nanotubes-polymer composites / B. J.-P. Adohi, A. Mdarhi, C. Prunier, B. Haidar, C. Brosseau // *Journal of applied physics*. – 2010. – Vol. 108, iss. 7. – P. 1-9.
134. Malliaris, A. Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders / A. Malliaris, D. T. Turner // *Journal of Applied Physics*. – 1971. – Vol. 42. – P. 614-618,
135. Via, M.D. Electrical conductivity modeling of carbon black/polycarbonate, carbon nanotube/polycarbonate, and exfoliated graphite/polycarbonate composites / M.D. Via,

- J.A. King, J.M. Keith, G.R. Bogucki // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 124, –№ 1. – P. 182-189.
136. King, J.A. Electrical conductivity of carbon filled polypropylene based resins / J.A. King, B.A. Johnson, M.D. Via, C.J. Ciarkowski // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol. 112, –№. 1. –P. 425-433.
137. Appel, M.F. Conductive carbon filled polymeric electrodes: Novel ion optical elements for time-of-flight mass spectrometers / M.F. Appel, W.E. Veer, T. Benter // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. –2002. –Vol.13. –P. 1170–1175.
138. Кондрашов, С.В. Самоорганизация электропроводящих сетей в термопластичных материалах (обзор) / С.В. Кондрашов, Л.В. Соловьянчик, Л.А. Минаева // *Труды ВИАМ*. –2022. –№ 8. –С. 31–48.
139. Назаров, А.В. Компьютерное моделирование перколяционных процессов в однородных структурах / А.В. Назаров // *Электронный журнал «Труды МАИ»*. – 2011. –№ 49. –С. 67.
140. Кондрашов, С.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) / С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, О.В. Попков, Л.В. Соловьянчик // *Научно-технический журнал «Труды ВИАМ»*. –2016. –№3. –С.54–64.
141. Ehrburgerdolle, F. Percolation in carbon black powders / F. Ehrburgerdolle, J. Lahaye, S. Misono // *Carbon*. –1994. –№32. –P.1363–1368.
142. Ситникова, В.Е. Характеристика ориентации УНВ в ПП плёнке методом оптической спектроскопии. Новый подход / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, О.А. Москалюк, Е.С. Цобкалло, В.Е. Юдин, П.М. Пахомов // *Хим.волокна*. –2015. –№3. С.87–92.
143. Moskalyuk, O.A. Electric conductive and mechanical properties of fibers based on polylactide and carbon nanofiber / O.A. Moskalyuk, K.V. Malafeev, V.E. Yudin, A.M. Kamalov, E.M. Ivankova // *Fibre Chemistry*. –2020, –Vol. 52, –№ 3. P. 191–195.
144. Malafeev, K. Influence of VGCF concentration on properties of biodegradable fibers based on Poly (Lactide Acid) / K. Malafeev, O. Moskalyuk, V. E. Yudin, A. Kamalov//*Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in*

Electrical and Electronic Engineering, ElConRus: 12 April 2021 –М. –2021. –Р. 1786-1789.

145. Левит, Р.М. Электропроводящие химические волокна/ Р.М. Левит//М.: Химия, –1986. –200 с.

146. Рогайлин, М.И. Справочник по углеграфитовым материалам/ М.И. Рогайлин//Л.: Химия, –1974. –206 с.

147. Park, Y.H. Size analysis of industrial carbon blacks by sedimentation and flow field-flow fractionation/ Y. H. Park// Anal. Bioanal. Chem. –2003. –№ 375. –Р. 489–495.

148. Березкин, В.И. Фуллерены как зародыши сажевых частиц / В.И Березкин// Физика твердого тела. –2000. –Т. 42. –№ 3. –С. 567–572.

149. Tsobkallo, E.S. Relationship of mathematical and structural modeling of the electrical conducting properties of composite film fibers with isotropic and anisotropic carbon nanofillers / E.S. Tsobkallo, D.V. Vol'nova, G.P. Meshcheryakova // Fibre Chemistry. –2020. –Vol. 52. –№ 3. –Р. 141-147.

150. Дуброва, Т. А. Анализ временных рядов и прогнозирование в системе «Statistica» / Т. А. Дуброва, Бакуменко Л.П. и др. – М.: МЭСИ, 2002. – 83 с.

151. Бикел, П. Математическая статистика. пер. с англ. / П. Бикел, К. Доксам. – М.: Финансы и статистика, 1983. – Вып. 1. – 278 с.

## СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

<b>Рисунок 1.2.1</b> Схематичное представление зависимости изменения УОЭС $\rho_V$ КМ от концентрации наполнителя $K$ .....	21
<b>Рисунок 2.1.1</b> Химическая формула полипропилена.....	36
<b>Рисунок 2.1.2.</b> Структурная формула полилактида (ПЛА).....	38
<b>Рисунок 2.2.1</b> Схема, изображающая строение частиц сажи: а – частица содержит набор беспорядочно расположенных монокристаллитов; б, в – структура, представляющая собой концентрические слои (центр – ядро); г – первичный агрегат, состоящих из агломерированных первичных структур углерода [5].....	41
<b>Рисунок 2.2.2</b> Полученные СЭМ фотографии поверхности скола неориентированных плёночных нитей ПП-ТУ [5]. Пунктиром отмечены частицы ТУ, слипшиеся в агрегаты. ....	42
<b>Рисунок 2.2.3.</b> Схематическое представление ориентационной вытяжки КМ ПП-ТУ [5].....	43
<b>Таблица. 2.2.1</b> Характеристики электропроводящего технического углерода, используемого в качестве наполнителя.....	43
<b>Рисунок 2.2.4.</b> а) полученные СЭМ изображения УНВ, б) форма и размеры частицы УНВ, полученные СЭМ изображения структуры углеродного нановолокна сразу после изготовления (в) и после высокотемпературной обработки (г) .....	44
<b>Таблица. 2.2.2.</b> Основные характеристики углеродных нановолокон.....	45
<b>Рисунок 2.2.5</b> Полученные СЭМ фотографии поверхности скола неориентированных плёночных нитей ПП-УНВ.....	45
<b>Рисунок 2.2.6.</b> Схематическое изображение идеального кластера, сформированного из частиц УНВ.....	46



- Рисунок 2.2.7.** Влияние ориентационной вытяжки на формирование проводящего кластера в пленочной нити ПП-УНВ.....47
- Рисунок 2.2.8** Пример строения нехиральных (а-б) и хиральных (в) одностенных нанотрубок.....48
- Рисунок 2.2.9.** Полученные СЭМ фотографии поверхности скола неориентированных плёночных нитей ПП-УНТ (пунктиром выделены образованные наполнителем агломераты) [5].....49
- Таблица 2.2.3** Основные характеристики углеродных нанотрубок.....49
- Рисунок 2.2.10.** Идеальный проводящий кластер, сформированный из коротких и длинных частиц УНТ.....50
- Рисунок 2.2.11.** Влияние ориентационной вытяжки на формирование проводящего кластера в пленочной нити полипропилен-углеродные нанотрубки .....51
- Рисунок 2.3.1** Процесс формования пленки из расплава композита на двухшнековом микрокомпаундере DSM Xplore 5 ml Microcompounder: 1 – полученный образец; 2 – щелевая фильера; 3 – устройство для охлаждения сжатым воздухом; 4 – приемные катушки для наматывания .....53
- Таблица 2.3.1** Величина концентрации наполнителя.....53
- Рисунок 2.4.1** Принципиальная схема установки для измерения УОЭС образцов двухконтактным методом: 1 – исследуемый лабораторный образец КМ; 2 – измерительная камера, в которую помещен образец; 3 – источник подачи постоянного напряжения Б5-32; 4 – два электрода; 5 – вольтметр Ф203, измеряющий напряжение источника (3); 6 – электрометр ЭМ-1.1.....55
- Рисунок 2.4.2** Принципиальная схема установки для измерения УОЭС образцов четырехконтактным методом: 1 – образец; 2 – источник питания Б5-32; 3 – «токовые» электроды; 4 – тераомметр Е6-13А; 5 – «потенциометрические» электроды; 6 – электрометрический усилитель ЭМ-1.....56
- Рисунок 3.1.1** Экспериментальные данные, описывающие зависимость  $\rho_V$  от К: а) ПП-ТУ, б) ПП-УНТ, в) ПП-УНВ [5].....57

- Рисунок 3.1.2.** График, описывающий процесс перколяции.....59
- Рисунок 3.1.3** Структурная модель пленочной нити ПП, наполненной ТУ. а – невытянутый обрез, б – вытяжка в 4 раза, в – вытяжка в 8 раз.....61
- Рисунок 3.1.4** а - схематичное изображение участка проводящего кластера, состоящего из анизотропных частиц наполнителя УНВ; б – схематичное изображение идеального звена в кластере.....62
- Рисунок 3.1.5** Схематичное изображение участка проводящего кластера, состоящего из изотропных и анизотропных частиц УНТ.....64
- Рисунок 3.1.6.** Схематическое изображение проводящих цепочек (выше – ТУ, ниже - УНВ).....65
- Рисунок 3.2.1.** Вид функции, описывающей зависимость логарифма удельного объемного электрического сопротивления пленочной нити  $R = \lg \rho_V$ , от вида наполнителя, его концентрации и степени вытяжки образца  $\varphi$ .....67
- Таблица 3.2.1** Экспериментальные данные зависимостей УОЭС пленочной нити ПП-ТУ, ПП-УНВ и ПП-УНТ от вида наполнителя, его концентрации и степени вытяжки образца.....68
- Таблица 3.2.2** Параметры аппроксимационной функции, описывающей зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимерных композитных материалов ПП-ТУ, ПП-УНВ и ПП-УНТ, неориентированных и подвергнутых ориентационной вытяжке.....69
- Рисунок 3.2.2.** Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) неориентированного ( $\lambda = 1$ ) ПП-ТУ от концентрации наполнителя.....70
- Рисунок 3.2.3.** Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 4 раза ( $\lambda = 4$ ) ПП-ТУ от концентрации наполнителя.....70
- Рисунок 3.2.4.** Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 8 раз ( $\lambda = 8$ ) ПП-ТУ от концентрации наполнителя.....71

<b>Рисунок 3.2.5.</b> Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) неориентированного ( $\lambda = 1$ ) ПП-УНВ от концентрации наполнителя.....	71
<b>Рисунок 3.2.6.</b> Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 4 раза ( $\lambda = 4$ ) ПП-УНВ от концентрации наполнителя.....	72
<b>Рисунок 3.2.7.</b> Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 8 раз ( $\lambda = 8$ ) ПП-УНВ от концентрации наполнителя.....	72
<b>Рисунок 3.2.8.</b> Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) неориентированного ( $\lambda = 1$ ) ПП-УНТ от концентрации наполнителя.....	73
<b>Рисунок 3.2.9.</b> Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 4 раза ( $\lambda = 4$ ) ПП-УНТ от концентрации наполнителя.....	73
<b>Рисунок 3.2.10.</b> Зависимость электрического сопротивления ( $R = \lg \rho$ ) ориентированного в 8 раз ( $\lambda = 8$ ) ПП-УНТ от концентрации наполнителя.....	74
<b>Рисунок 3.2.11</b> Зависимость $R_2$ от степени ориентационной вытяжки КМ: а – ПП-ТУ, б – ПП-УНТ, в – ПП-УНВ.....	75
<b>Таблица 3.3.1.</b> Расчетные и экспериментальные значения величины $R = \lg \rho$ .....	76
<b>Рисунок 3.4.1.</b> Неориентированный КМ ПП-ТУ.....	78
<b>Рисунок 3.4.2</b> КМ ПП-ТУ, ориентированный в 4 раза.....	79
<b>Рисунок 3.4.3</b> КМ ПП-ТУ ориентированный в 8 раз.....	79
<b>Рисунок 3.4.4</b> КМ неориентированный ПП-УНВ.....	80
<b>Рисунок 3.4.5</b> КМ ПП-УНВ, ориентированный в 4 раза.....	80
<b>Рисунок 3.4.6</b> КМ ПП-УНВ ориентированный в 8 раз.....	81
<b>Рисунок 3.4.7</b> Неориентированный КМ ПП-УНТ.....	81
<b>Рисунок 3.4.8</b> КМ ПП-УНТ, ориентированный в 4 раза.....	82
<b>Рисунок 3.4.9</b> КМ ПП-УНТ, ориентированный в 8 раз.....	82
<b>Таблица 3.5.1</b> Значения параметров уравнения касательной.....	85
<b>Таблица 3.5.2</b> Значения концентрации наполнителя в предельной точке.....	86

<b>Таблица 3.5.3.</b> Значения объемной доли наполнителя, при которой прекращается падение значения УОЭС .....	86
<b>Рисунок 4.1.1</b> Расположение частицы УНВ в ячейке.....	93
<b>Рисунок 4.1.2.</b> График функции $f(y)$ .....	95
<b>Рисунок 4.1.3.</b> График функции $f(p)$ .....	96
<b>Таблица 4.2.1</b> Значения концентрации изотропного и анизотропного наполнителей, при которой достигается одинаковое минимальное значение удельного объемного электрического сопротивление КМ.....	102
<b>Рисунок 5.1.1.</b> Зависимости логарифма электрического сопротивления от концентрации УНВ для композитных неориентированных мононитей: точками обозначены экспериментальные данные, $K_1, K_2$ – пороги протекания.....	106
<b>Таблица 5.1.1.</b> Сравнение значений $R$ , соответствующие различным концентрациям УНВ, у неориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ.....	107
<b>Таблица 5.1.2.</b> Значения параметров функции (5.1.1) для неориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ .....	108
<b>Рисунок 5.1.2</b> Разделение зависимостей $R = \lg(\rho)$ , полученных для мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ, на участки, характеризующиеся различным характером изменения удельного объемного электрического сопротивления.....	109
<b>Рисунок 5.2.1.</b> Концентрационная зависимость удельного объемного электрического сопротивления ориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ.....	112
<b>Таблица 5.2.1.</b> Значения параметров функции (5.2.1) для ориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ.....	113
<b>Рисунок 5.2.2.</b> Разделение зависимостей $R = \lg(\rho)$ , полученных для мононитей ПП-УНВ, на участки, характеризующиеся различным характером изменения удельного объемного электрического сопротивления.....	114

<b>Рисунок 5.2.3.</b> Разделение зависимостей $R = \lg(\rho)$ , полученных для мононитей ПЛА-УНВ, на участки, характеризующиеся различным характером изменения электрического сопротивления.....	116
<b>Рисунок 5.2.4.</b> Концентрационные зависимости мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ, подвергнутых максимальной ориентационной вытяжке (в 8 и в 6 раз соответственно).....	118
<b>Рисунок 5.3.1</b> Электропроводящие свойства мононитей ПП-УНВ.....	120
<b>Рисунок 5.3.2</b> Электропроводящие свойства мононитей ПЛА-УНТ.....	121
<b>Таблица 5.4.1</b> Значения параметров уравнения касательной в точке $K_1$ .....	123
<b>Таблица 5.4.2</b> Значения параметров уравнения касательной в точке $K_2$ .....	124
<b>Таблица 5.4.3</b> Значения концентрации наполнителя в предельной точке.....	124