

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Фізичний факультет  
Кафедра загальної фізики

На правах рукопису

**Електродинамічні характеристики сегрегованих композитів  
з гібридним вуглецевим наповнювачем**

**Галузь знань:** 10 Природничі науки  
**Спеціальність:** 104 Фізика та астрономія  
**Освітня програма:** Фізика наносистем

**Кваліфікаційна робота магістра**  
студента 2 року навчання  
Надточія Олексія Віталійовича  
**Науковий керівник:**  
док.фіз.-мат. наук  
Мацуй Людмила Юріївна

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № 7 від «19» травня 2022 р.

Завідувач кафедри загальної фізики,  
док. фіз.-мат. наук, професор



Боровий М.О.

## ВИТЯГ

з протоколу № \_\_\_\_\_  
засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент Надточій Олексій Віталійович виконав та захистив  
кваліфікаційну роботу магістра з оцінкою \_\_\_\_\_.

Голова ЕК \_\_\_\_\_

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 р.

## АНОТАЦІЯ

**Надточій Олексій.** Електродинамічні характеристики сегрегованих композитів з гібридним вуглецевим наповнювачем.

Кваліфікаційна робота магістра за напрямом підготовки 6.040203 Фізика, спеціалізація «Фізика наносистем» – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ – 2022.

**Науковий керівник:** док.фіз.-мат. наук Мацуї Людмила Юріївна

Метою данної роботи було дослідити досліджено частотні та концентраційні залежності екрануючі та електродинамічні властивості сегрегованих КМ. Виготовлено серію зразків полімерних композитів на основі ВНП та двох типів полімеру: нейлону та НПВП (Надмолекулярний поліетилен високої щільності). Проаналізовано концентраційні залежності діелектричної проникності полімерних композитів із сегрегованою структурою ГНП на основі полімерів Нейлон. Показано, що однорідність розподілу за розмірами полімеру має сильний вплив на поріг перколяції. Також показано, що залежності діелектричної проникності від концентрації наповнювача досліджуваних композитів не мають перколяційної поведінки і практично не залежать від частоти ЕМІ та радіусу полімерних глобул.

**Ключові слова:** Електродинамічні характеристики, сегреговані композити, гібридний вуглецевий наповнювач, нейлон

## SUMMARY

**Nadtochii Oleksii.** Electrodynamic characteristics of segregated composites with hybrid carbon filler.

**Master qualification work** in the training area 6.040203 Physics, specialization « Physics of Nanosystems». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of General Physics. – Kyiv – 2022.

**Scientific adviser:** doc.phys.-mat. Matsui Lyudmila Yuriyivna

The aim of this work was to investigate the frequency and concentration dependences of the shielding and electrodynamic properties of segregated CM. A series of samples of polymer composites based on GNP and two types of polymer: nylon and NSAID (High Density Molecular Polyethylene). Concentration dependences of dielectric permittivity of polymer composites with segregated GNP structure based on Nylon polymers are analyzed. It is shown that the uniformity of the size distribution of the polymer has a strong effect on the percolation threshold. It is also shown that the dependences of the dielectric constant on the filler concentration of the studied composites do not have percolation behavior and are practically independent of the EMI frequency and the radius of the polymer globules.

**Keywords:** Electrodynamic characteristics, segregated compositions, hybrid carbon filler, nylon

## Зміст

Вступ.....	6
1. Огляд літератури.....	7
1.1 Структура та методи отримання вуглецевих наповнювачів.....	7
1.2 Полімерні композитні матеріали з вуглецевими наповнювачами. Композити із сегрегованою структурою.....	11
1.3 Модель перколяції для електропровідності композитів.....	13
2. Методика виготовлення зразків та експериментальних досліджень.....	19
2.1 Отримання композитів з сегрегованою структурою.....	19
2.2 Вимірювання спектрів відбиття та загасання електромагнітного випромінювання в діапазоні частот.....	23
3. Результати експериментальних досліджень.....	26
1. Дослідження структурно-морфологічних характеристик виготовлення композитів.....	26
2. Дослідження електричних та електродинамічних характеристик виготовлених зразків.....	30
4. Висновки .....	35
5. Список використаних джерел.....	36

## Вступ

Композитні матеріали (КМ), що складаються з діелектричного полімеру і проводять нановуглецеві наповнювачі, добре відомі як перспективні матеріали для виготовлення хімічних датчиків і інших областей застосування завдяки своїй малій вазі, корозійної стійкості, механічній міцності, універсальності, економічній ефективності і простоті виготовлення. Чим краще морфологічний наповнювач, тим дорожче він коштує. Сажа з неякісними графітовими нанотрубками (наприклад, антрацит) значно дешевше, ніж високоякісні ВНП і вуглецеві нанотрубки. Ключовим фактором оцінки якості композиту є дисперсія наповнювача в полімерну фракцію. Частинки з високим аспектною ставленням схильні до агломерації в калюжі, що призводить до швидкого погіршення транспортних властивостей. Створення мережі з високою локальною щільністю частинок наповнювача значно посилює різні властивості. Такі КМ широко відомі як сегреговані композити (сегреговані КМ). Типова структура цих композитів складається з частинок полімеру (поліетилену, полістиролу, фториду полівініліден) і наноуглерода за умови, що розмір полімеру значно перевищує розмір частинок наповнювача.

Ця дипломна робота присвячена дослідженню залежності діелектричної проникності полімерних композитів із сегрегованою структурою. Для цього було виконано наступні задачі:

- Виготовити серію зразків полімерних композитів на основі ВНП та двох типів полімеру: нейлону та НПВП (Надмолекулярний поліетилен високої щільності) з концентраціями від 0,5 до 5 об.% ВНП;
- Дослідити частотні та концентраційні залежності екрануючі та електродинамічні властивості (коефіцієнтів пропускання та поглинання, реальної та уявних частин діелектричної проникності) сегрегованих КМ на основі ГНП (ГНП-Нейлон та ГНП-УВПЕ) в діапазоні частот 40-60 ГГц;
- Проаналізувати концентраційні залежності діелектричної проникності полімерних композитів із сегрегованою структурою ГНП на основі полімерів Нейлон та УВПЕ.

## 1. Літературний огляд

Композитні матеріали (КМ), що складаються з діелектричного полімеру і проводять нановуглецеві наповнювачі, добре відомі як перспективні матеріали для виготовлення хімічних датчиків і інших областей застосування завдяки своїй малій вазі, корозійної стійкості, механічній міцності, універсальності, економічній ефективності і простоті виготовлення [1-10]. Чим краще морфологічний наповнювач, тим дорожче він коштує. Сажа з неякісними графітовими нанотрубками (наприклад, антрацит) значно дешевше, ніж високоякісні ВНП і вуглецеві нанотрубки. Ключовим фактором оцінки якості композиту є дисперсія наповнювача в полімерну фракцію. Частинки з високим аспектним ставленням схильні до агломерації в калюжі, що призводить до швидкого погіршення транспортних властивостей. Створення мережі з високою локальною щільністю частинок наповнювача [11] значно посилює різні властивості [12-14]. Такі КМ широко відомі як сегреговані композити (сегреговані КМ) [12]. Типова структура цих композитів складається з частинок полімеру (поліетилену [12-15], полістиролу [14], фториду полівініліден [16]) і наноуглерода за умови, що розмір полімеру значно перевищує розмір частинок наповнювача. Величезні полімерні зерна покриваються нанонаповнювачів при механічному перемішуванні і подальшому гарячому пресуванні [12-15]. Ці зусилля призводять до формування токопроводящої скелетно-подібної мережі з високою локальною щільністю наповнювача. Створення таких не рівномірно-розподілених мереж в композитах істотно підвищує не тільки механічні (механічне посилення, посилений модуль Юнга [16,17]) і електричні властивості [18,19], але і ЕМІ-екранування [12] і багато інших (див. 17,20,21) і посилання на них). За даними, наведеними в таблиці. Співвідношення між розмірами діелектричних (полімерних) і нановуглецевих частинок варіюються в широкому діапазоні від 5 до 6000 в залежності від типу нановуглецевих наповнювача. Незважаючи на величезну кількість експериментальних досліджень, точний вплив коефіцієнта росачівання композиту залишається суперечливим [12,13,15]. Загально визнано, що вплив повинен бути досить високим для

формування струмопровідної мережі з високою локальною щільністю. У разі низького коефіцієнта деформації / заповнення, полімерні частинки перешкоджають утворенню струмопровідних кластерів і погіршення властивостей переносу електронів у відповідних композитах. Відсутність точних даних про критичні значення необхідні для отримання сегрегованої структури, обмежує подальші експериментальні дослідження. Повідомлялося, що розмір часток полімерів може бути використаний як інструмент налаштування порогу просочування для композитів на основі латексу, наповнених СВ [21]. Однак ті ж результати для сегрегованих КМ з іншими типами наповнювачів (антрацит, CNT або GNP) все ще відсутні.

Іншим відкритим питанням є вплив морфології нановуглецевих наповнювачів на поліпшення властивостей сегрегованих КМ у порівнянні зі звичайними КМ.

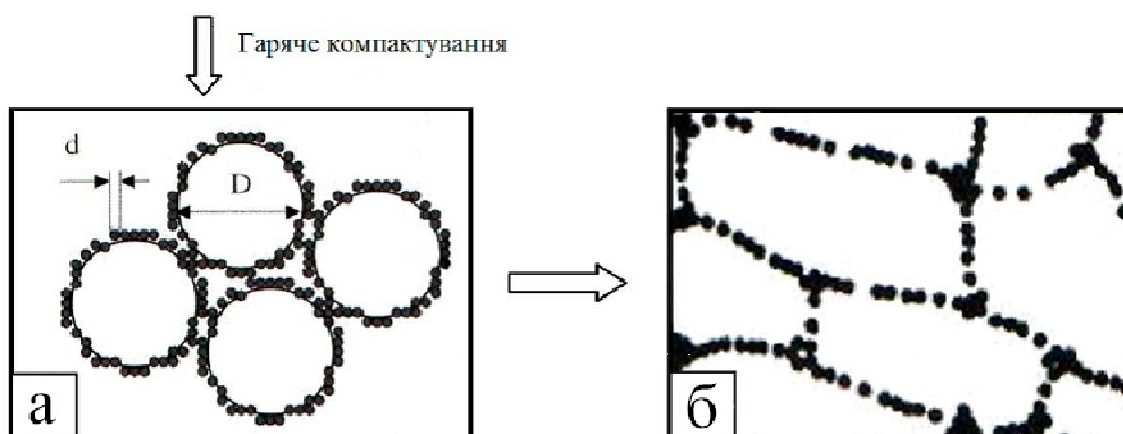
Наявність сегрегованої структури зменшить  $\phi_c$  композиту з будь-яким видом нановуглецевих наповнювачів [11,13,15,21]. Однак вплив співвідношення сторін наповнювача на це збільшення досі невідомо в зв'язку з відсутністю даних чисельного моделювання і труднощами в контролі співвідношення сторін при проведенні експериментальних досліджень [11,21]. Чисельне моделювання сегрегованих КМ значно складніше по порівняно з простими КМ через те, що полімерні частинки повинні бути в десятки раз більше, ніж наповнювальні частки. З огляду на те, що полімерна матриця зазвичай займає більше 70% всього обсягу композиту, необхідно накладати істотні обмеження на імітаційну модель. За даними мікроскопії, повідомлялося, що частинки полімерів можуть бути представлені у вигляді сферичних [17,21] або кубічних [18,22] частинок виключених обсягів.

Основним параметром, що визначає електропровідність КМ, є вміст провідного наповнювача. Явище стрибкоподібного зросту електропровідності КМ при досягненні деякого вмісту наповнювача прийнято називати перколяційним переходом, а вміст наповнювача, при якому відбувається різка зміна електропровідності – критичною концентрацією (перколяційним порогом). До найважливіших факторів, що впливають на значення перколяційного порогу КМ, відносять наступні: морфологія наповнювача та його розподіл в КМ, взаємодії на межі наповнювач/матриця, а також особливості методу виготовлення КМ. Основні



показники наповнювача, які необхідно враховувати при розгляді структури і властивостей композиційного матеріалу, є розмір частинок, їхній розподіл по розмірах, форма частинок і характер їхнього пакування. У цьому плані одним з найважливіших параметрів наповнювача є пакінг-фактор, який дозволяє врахувати форму частинок наповнювача і їхній просторовий розподіл в об'ємі полімерної матриці [23]. Для монодисперсних сферичних частинок при їхньому статистичному розподілі  $F = 0,64$ . Якщо форма частинок відхиляється від сферичної чи утворюється упорядкована структура наповнювача (типу решіткової), величина  $F$  зменшується внаслідок збільшення  $V_n$ , тоді як перехід до полідисперсних частинок збільшує  $F$ , оскільки менші частинки заповнюють об'єм між більшими [23]. Загальноприйнятою для пояснення електропровідності композитів є теорія перколяції для неперервного середовища, в межах якої вважається, що електропровідність КМ стрибкоподібно зростає при формуванні перколяційного кластера з електропровідного наповнювача в діелектричній матриці в області концентрацій  $\varphi_c \div \varphi_c^*$  від величини  $\sigma_r$  до величини  $\sigma_t$ . При цьому утворюється нескінченний провідний кластер з агрегатів частинок наповнювача, розміри яких поступово зростають при збільшенні його вмісту. Таким чином утворюються канали для електронного транспорту. При перевищенні перколяційного порогу електропровідність КМ слабко зростає до певної величини. Перколяційний перехід відносять до фазових переходів другого роду. Зазвичай, в околі перколяційного порогу спостерігається степенева залежність поведінки електричних, механічних, магнітних та теплових характеристик композитів. Однак, це не відповідає значенням, знайденим в багатьох експериментальних роботах [24,25]. Невідповідності теоретичних та експериментальних значень пов'язують з тим, що теорія перколяції в класичному вигляді не враховує анізотропію, що може бути притаманна перколяційним системам, а також особливості структури наповнювача і матриці, характер взаємодії між ними. Величина критичної концентрації  $\varphi^*$  залежить від розмірності системи, розмірів та форми частинок, їх локальної концентрації та розподілу та інших факторів. Наприклад, величина перколяційного порогу для аморфного вуглецю в полімерних матрицях змінюється в інтервалі 5-12 ваг.%. Вважають, що різниця в величинах  $\varphi^*$ , що спостерігається, пов'язана з

особливостями мікроструктури [25]. Поріг протікання для анізотричних частинок (волокна, циліндри, диски) зазвичай набагато нижчий, ніж для частинок сферичної або сфероїдної форми. Розміщення електропровідних наповнювачів (таких як вуглецеві нанотрубки (ВНТ)) в полімерній матриці або в полімерній суміші дає можливість отримати електропровідні полімерні композити [21-26] (ЕПК). Сегреговані полімерні композити (СПК) відрізняються від звичайних наповнених композицій тим, що наповнювач розподілений не статистично, а утворює упорядковану структуру у вигляді каркасу (або решітки) в полімерній матриці. В таких системах вдається досягти значно нижчої величини перколяційного переходу порівняно зі звичайними наповненими полімерами. Такий упорядкований розподіл наповнювача реалізується, наприклад, у полімерних сумішах, коли наповнювач локалізований в одній полімерній фазі або на міжфазній границі. Схема формування полімер-металевих композицій з упорядкованим, сегрегованим розподілом провідного наповнювача представлена на рис. 1.4. На першому етапі формування первісна механічна суміш порошку полімеру з розміром частинок  $D$  і дисперсного провідного наповнювача з розміром частинок  $d$  обробляється таким чином, що створюються "оболонки" з частинок металу навколо випадковим чином розподілених частинок полімеру за умови  $D \gg d$  (рис. 1.4., а). Така підготовлена суміш піддається гарячому компактуванню (пресуванню при температурі розм'якшення полімеру), при цьому початковий розподіл частинок наповнювача залишається практично незмінним на границях між зернами полімеру (рис. 1.4., б). В той же час частинки полімеру деформується під тиском і з'єднуються одна з одною, утворюючи суцільну полімерну матрицю.



**Рис. 1.1.** Схема формування сегрегованої системи полімер-наповнювач методом гарячого компактування: а - механічна суміш полімерного і металевого порошоків за умови  $D \gg d$ , б - структура композиту після компактування [28]

Такий тип системи можна охарактеризувати двома значеннями концентрації наповнювача, середньої концентрації  $\varphi$ , віднесеної до всього об'єму композиту і локальної концентрації частинок  $\varphi_{лок}$  в стінці утвореного каркасу. Очевидно, що  $\varphi_{лок} > \varphi$ . Властивості, які можуть бути пов'язані з відстанню між частинками і наявністю контактів між ними, такі як електро-і теплопровідність, діелектричні характеристики, певні механічні параметри, в основному визначається локальною концентрацією наповнювача і зміщені до менших значень середньої концентрації наповнювача  $\varphi$  (якщо саме вона використовується для характеристикації концентраційної залежності параметрів). Цікаво, що для сегрегованих систем  $\varphi_c$  не залежить від типу полімерної матриці, а визначається співвідношенням розмірів частинок наповнювача та матриці, а також – формою самого наповнювача [29].

В цілому, властивості ЕПК (наприклад, електропровідність) пов'язані з тими чи іншими фізичними властивостями і морфологія досягається під час їх обробки. В деталях, електропровідність залежить від формування в ізолюючому полімері тривимірної провідної мережі вище критичної концентрації наповнювача, званої порогом перколяції [26,27]. Вуглецеві нанотрубки мають виняткові електричні властивості, що дозволяє отримувати типові значення в діапазоні 1-3 об.% [26]. Більш того, для сумішей полімерів, що не змішуються (таких як суміш поліаміду 12 / поліаміду 6 в нашому випадку), морфологія регулюється не тільки термодинамічними і/або кінетичними ефектами, але також і по в'язкості співвідношень полімерів [28]. Теоретично, це морфологія, яка дозволить сформувати сегреговану структуру з більш низьким порогом перколяції [29]. Поріг просочування нанокомпозитів може бути досліджений за допомогою вимірювань електропровідності, а також оцінки їх поведінки. Ці методи в сукупності дозволяють отримати уявлення про нанорозмірну структуру та організацію в полімерних матрицях [26,27,30].

**Реологічні властивості СКМ.** У роботі [31], різні кількості багатостінних вуглецевих нанотрубо(БВН) (між 0,15 і 5,05 об.%) були розсіяні у вигляді суміші

50/50 PA12/PA6. Були оцінені і обговорені електричні та морфологічні властивості нанокомпозитів в залежності від вмісту нанонаповнювача. Морфологія нанокомпозитів показала, що, хоча ЕПК досягли різного ступеня дисперсії в матриці в залежності від вмісту наповнювача, їх переважна локалізація знаходиться на межі поділу між двома поліамідами. Це доводить, що використовувана стратегія змішування (ЕПК дисперсія від ПА12) заохочує формування сегрегованої мережі навіть з низьким вмістом ЕПК. При дотриманні реологічного порогу протікання, графічний перехід від рідини до твердого стану спостерігався в інтервалі від 0.15 до 0.31 об. %. Проте, оцінений поріг реологічної перколяції становить 0.09 об. Поріг реологічного протікання нижче електричного, що дозволяє припустити, що реологічне протікання відбувається з комбінованої мережі нанотрубок з полімером, в той час як електричне протікання в основному пов'язано з мережею, утвореної тільки нанотрубками. Низькі пороги перколяції, отримані для ПА12/ПА6 можуть бути пояснені преференційною локалізацією в інтерфейсі поліамідів так само, як і високе аспектне співвідношення нанотрубок, що зберігаються після екструзії і подальшого формування нанокомпозитів.

**Теплові властивості СПК.** Як відомо, полімерні матеріали мають більше переваг, такі як низька вартість, корозійна стійкість, висока міцність, легка вага, електрична ізоляція, [31] і легка обробка. Проте, низька теплова провідність обмежує більш широке застосування полімеру. Коефіцієнт теплопровідності таких полімерів, як політетрафторетилен [28,29] і нейлон [30] всього 0,27 і 0,25 Вт м<sup>-1</sup> до-1, відповідно. Тому необхідно терміново поліпшити теплопровідність полімерних композитів. Гібридизація полімерів з власними високотемпературними властивостями проводиться неорганічними наповнювачами, що виявилось ефективним рішенням. З огляду на високу теплопровідність різних неорганічних наповнювачів, таких як графіт [31-34] витрачений графіт, [35-38] графен, вуглецева нанотрубка, [32-35] нітрид алюмінію, і кремній карбід, [37,38] вони були введені в полімери для поліпшення теплопровідності полімерних композитів за допомогою багатьох технологій. Наприклад, Парк і ін. [40] виготовили відновлений графеноксид/полістирол, композитні матеріали і коефіцієнт теплопровідності мали поліпшення на 90% при завантаженні наповнювача на 10 вольт. При виготовленні

термопровідних полімерних композитних матеріалів, одне з найважливіших питань - як для тонкого розсіювання теплопровідних наповнювачів отримати однорідну мережу, що проводить тепло. Різні методи, такі як метод змішування розплавів [40,41], метод змішування розчинників [42,43], метод змішування на місці і метод сухого змішування [22] були використані для виготовлення електропровідних композитів та термічно провідних композитів. Наприклад, Панг [43] і його колеги сконструювали електропровідний полімерний/графеновий композит з безперервною мережею за допомогою розчинника води/етанолу. Дисперсійний метод. Ту і Йе [43] застосовують деякі методи для виготовлення графітових композитів, супутній коефіцієнт теплопровідності  $1,95 \text{ Вт м}^{-1} \text{ до}^{-1}$  при 34-вольта наповнювача. Суї [44] і його колеги домоглися того, що синергічний ефект нанорозмірного з мікророзмірним в підвищеній теплопровідності має коефіцієнт для полімерних композитів. Однак, всі вище перераховані традиційні методи мають той самий дефект, що і наповнювачі, які все ще випадково розподілені в полімерній матриці. Тому тільки при високому завантаженні наповнювача вводиться в композит, він отримує високий коефіцієнт теплопровідності. Але в той же час, негативні механічні властивості з'являються відповідно. Таким чином, все ще необхідно розробити ефективні способи для виготовлення композитів на полімерній основі з необхідними властивостями, такими як висока теплопровідність і інші механічні характеристики. Нещодавно, повідомили про виробництво термічнопровідного графітового композиту [44] і графітовий композит [45] з роздільною структурою за новою методикою змішування. Завдяки утворенню безперервної теплопровідної мережі, графітовий композит показав високу термостійкість, коефіцієнт провідності  $5,4 \text{ Вт м}^{-1} \text{ до}^{-1}$  при 21,2 Вольт% в графіті. У попередній роботі ПП графіт і частки ультрависокомолекулярного поліетилену/графіту зі структурою смоли ядро і графітова луската оболонка мали бути сфабриковані. Вони були зроблені першими з ВЦЕ (вінілацетат-етилен), смола як сполучна речовина для зв'язку графітових частки на поверхні смоли (ГНПНЧП) частки для зменшення термічного опору на кордоні розділу між наповнювачами і частинками смоли і збільшення площі контакту графітових частинок серед частинок смоли. В роботі [45], щоб розкрити ефекти, гранулометричні склади графітових частинок і смоли частинок на

теплопровідність композитів, графітові частки і полістирол загального призначення (ГНПЗ) частки смоли з різним розміром частинок були обрані для виготовлення ГНПЗ/графітових композитів. Щоб отримати хороший сполучний ефект наповнювачів на поверхні частинки смоли, була обрана стирол-акрилова емульсія щоб бути сполучною ланкою. Результати показали, що бажана сегрегована структура була успішно побудована в ГНПЗ/графітові композити та теплопровідність коефіцієнтів композитів значно покращилися, в той час як вплив розміру частинок смоли і наповнювача по теплопровідності композитів були злегка різними. Виробництво полімерних композитів мають високу електропровідність привернуло увагу в зв'язку з тим, що їх застосування в багатьох областях, включаючи екранування від електростатичних і електромагнітних перешкод (ЕМП), які проводять тонкі плівки, гнучкий електрод в світлодіодах і багато інших [46].

**Екрануючі властивості СКМ.** Ефективність екранування електромагнітних завад (ЕМБ) сильно залежить від електричної провідності матеріалів [47]. Як правило, для отримання провідних полімерних композитів в полімер вводяться провідні наповнювачі [48]. Електропровідність полімерних композитів залежить, головним чином, від власної електропровідності, співвідношення сторін і змісту наповнювачів [47-49]. Графен - це перспективний наповнювач в порівнянні з іншими провідними нанонаповнювачами, який наділяє полімери різноманітними властивостями, як електропровідність, екранування від електромагнітних завад, а також механічне та термічне посилення [48,49]. У порівнянні з іншими вуглецевими наноматеріалами, графен привернув увагу в зв'язку з його винятковим молодим модулем, площею поверхні ( $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ ) і електричною провідністю [49]. Проте, включення ВНП в полімер все ще є складним завданням. Для додання полімерній матриці чудових властивостей ВНП необхідно реалізувати ВНП на основі полімерного композиту з однорідною дисперсією графена в результуючому композиті. Традиційні методи змішування розплавів, змішування розчинів. Вони використовуються для виготовлення полімерних композитів на основі графену [50]. Однак, при використанні композитів підготовлені вищевказаними методами, виняткові властивості графена в повному обсязі. Причина - погана дисперсія графена в полімері через сильної взаємодії між графенових листами, що обмежує

поліпшення властивостей в полімерному композиті. Особливо важко домогтися однорідної дисперсії графена в неполярному полімері, такому як поліпропілен (ПП), через велику різницю в полярності і малою енергією взаємодії [51]. Для подолання цієї проблеми хімічна функціоналізація графена широко використовується [52]. Хоча функціоналізація графена може покращувати розсіюваність, але ушкоджується електронне відмінювання графенових листів, що призводить до погіршення електропровідності композиту [52]. Крім того, різні види дефектів, що виникають в результаті хімічної функціоналізації, обмежують застосування графенових композит [53]. Тому необхідно розробити простий і загальний підхід до підготовки провідить графен / полімерний композит.

Недавній розвиток мережі 3D ГНП всередині полімерного композиту є потенціальною речовиною для запобігання графенової агломерації і забезпечення рівномірного розподілу графена в полімерній матриці [37]. Однак, двоступеневий процес розробки графен-моноліт з наступним вливанням з полімером складний, трудомісткий і важкий до розширення. Побудова тривимірної сегрегованого графенової мережі в полімері забезпечує нову стратегію розробки високопровідних полімерних композитів. 3D сегрегована графенова мережа значно знижує опір контакту між ВНП. У такій тривимірній мережі розташовуються на інтерфейсі між полімерами. Однак, ці провідні мережі страждають від таких недоліків, таких як низькі механічні властивості, погана міжфазна взаємодія між наповнювачем і матрицею, а також недосконала сегрегована графенова мережа [37]. Таким чином, існує великий попит на наявний простий і універсальний підхід до виготовлення компактного тривимірного сегрегованого композиту ГНП/ПП з високою електричною потужністю провідності і хороші механічні властивості. В роботі [59] повідомлялося про простий і масштабний підхід до підготовки ПП-композитів гарячого пресування зі сегрегованою архітектурою шляхом одноетапного виробництва, що є економічним і швидким, в порівнянні з традиційним, процесом. При однаковій напруженості графена електропровідність ПП композитів з сегрегованою графеновою архітектурою в 7 раз вище, ніж у зразків суміші розплавів зі випадково розподіленим графеном [60,61].

## 2. Методика експериментальних досліджень

### 2.1 Методика отримання зразків

ГНП були отримані методом ультразвукового диспергування терморозширеного графіту в середовищі ацетону. Як вихідний матеріал для отримання ГНП використовувався терморозширений графіт (ТРГ) ( $d = 50-300$  мкм,  $h = 5-30$  мкм). Час диспергування терморозширеного графіту складав 3 години.

Після того як речовини змішали, ємність із ними була поміщена в ультразвукову ванну Ваку 9050 з частотою ультразвуку, рівною 40 кГц; вихідна потужність ванни (максимальна) складала 50 Вт. Після всіх цих дій дисперговані графітові нанопластинки було просушено за кімнатної температури, доки диспергуюча рідина повністю не випарувалась.

Як полімерна матриця використовувалися: ультрависокомолекулярний поліетилен УВПЕ ( $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ ) з розміром частинок 100 мкм та густиною  $\rho = 0.94$  г/см<sup>3</sup>, температура плавлення  $T_m = 120^\circ\text{C}$  та Нейлон 12 (Nylon 12, поліамід 12) це полімер з формулою -  $[(\text{CH}_2)_{11}\text{C}(\text{O})\text{NH}]_n$ . Температура плавлення нейлону 12 –  $178-180^\circ\text{C}$ , густина –  $1,01$  г / см<sup>3</sup>.

Дослідження морфології та розміру частинок порошків полімерів та композитів проводилося за допомогою оптичного мікроскопа Мікмед-1 з приставкою ETREK РСМ-510.

Для отримання зразків сегрегованих композитів було використано метод гарячого пресування. Суміші полімеру і наповнювача у вигляді порошків було гомогенізовано шляхом ретельного перемішування за допомогою гомогенізатору ІКА ULTRA TURRAX Tube Drive в пробірці з мішалкою (рис. 2.1) при швидкості обертання 3000 об/хв протягом 10, 20, 30 хв для визначення оптимального часу перемішування для створення оболонкового шару з вуглецевого наповнювача на поверхні частинок полімеру. Потім композит поміщали в прес-форму для гарячого пресування (закритого типу) (рис.2.1б), нагрівали до температури  $120^\circ\text{C}$  та спресовували протягом 10 хв при тиску 100 МПа, після чого слідувало охолодження



пристрою до кімнатної температури. Для вимірювань електричних властивостей композитів зразки було спресовано у формі дисків діаметром 15 мм та висотою 1 мм.



а)



б)

Рис. 2.1. Гомогенізатор IKA ULTRA TURRAX Tube Drive –а), установка для гарячого пресування порошкових композитних матеріалів –б)

## 2.2 ВЕКТОРНА ПАНОРАМА AGILENT TECHNOLOGIES N5227A-200

Векторний аналізатор мереж, Keysight Network Analyzer N5227A з сенсором Agilent Dielectric Probe дозволяє проводити високочастотні виміри методом стимулювання-відгук в діапазоні частот падаючого ЕМВ від 300 кГц до 67 ГГц. Векторний аналізатор мереж складається з:

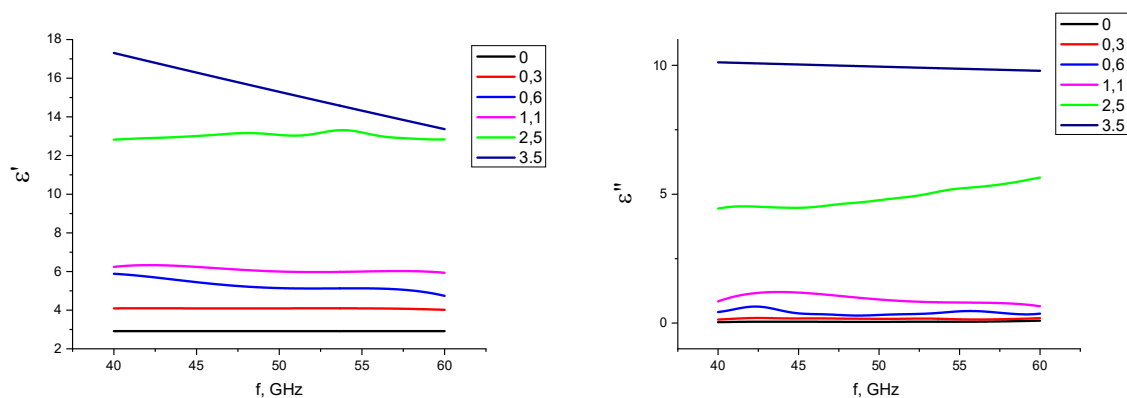
- джерела сигналу;
- приймача відгуку;
- дисплея.

Джерело сигналу генерує сигнал та запускає його в досліджуваний матеріал на певній частоті. Приймач налаштований на цю частоту та фіксує сигнали, що являють собою відбите від матеріалу ЕМВ та ту частку ЕМВ, що пройшла через досліджуваний зразок. Вимірний відгук дає інформацію про амплітуду і фазу сигналу на цій частоті. Далі, джерело сигналу перемикається на наступну частоту і вимірювання повторюються, що дозволяє відобразити електродинамічні властивості

матеріалу як функцію частоти. Вимірювання діелектричної проникності ( $\epsilon_r$ ) досліджуваних композитів проводилося в прямокутному хвилеводі в діапазоні частот 40-60 ГГц. Розміри зразків 4,65 мм × 2,37 мм × 1 мм. Величина діелектричної проникності визначалася з параметрів матриці розсіювання з використанням моделі Ніколсона-Роса.

### 3. Результати експериментальних досліджень

На рис.3.1 наведено частотні залежності для реальної  $\epsilon'$  та уявної  $\epsilon''$  частин діелектричної проникності КМ ГНП-УВПЕ. реальна частина діелектричної проникності КМ з нейлону дещо більше ніж для КМ з ПЕ (приблизно на 1), до того ж частотна залежність більше виражена для КМ з ПЕ. Уявні частини діелектричної проникності при концентраціях менше порогу перколяції майже однакові у обох випадках а потім  $\epsilon''$  для КМ ПЕ починає швидше зростати і при концентраціях вище 2 об% стає вища за  $\epsilon''$  для КМ з нейлоном.



### 3.1 Реальна (а) та уявна (б) частини діелектричної проникності композитів ГНП-Нейлон залежно від частоти для різних значень об'ємних концентрацій ГНП

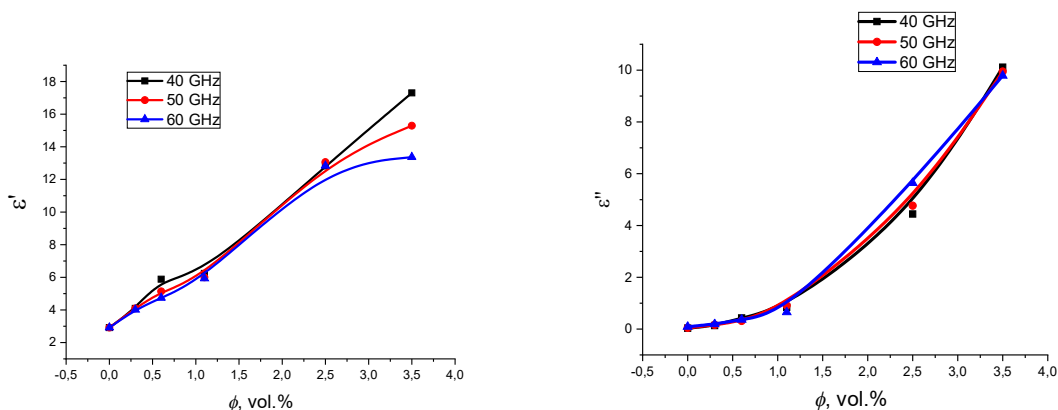
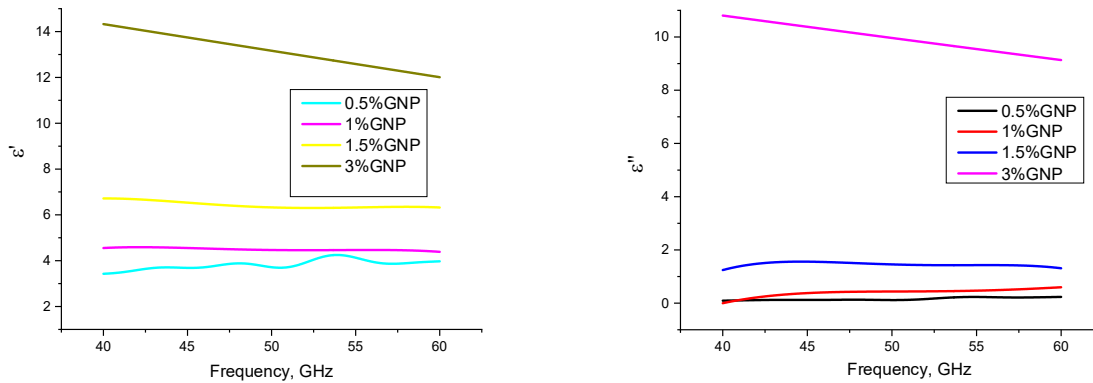


Рис.3.2 Реальна (а) та уявна (б) частини діелектричної проникності композитів ГНП-Нейлон залежно від концентрації наповнювача для різних частот

Діелектрична проникність КМ ГНП-Нейлон також як і у випадку КМ ГНП-УВПЕ не має перколяційної, вона монотонно зростає з ростом концентрації. Уявна частина  $\epsilon''$  майже не залежить від частоти, а реальна має спадаючу залежність в обох випадках при концентраціях більших за 3об.%ГНП.



3.3 Реальна (а) та уявна (б) частини діелектричної проникності композитів ГНП-УВПЕ залежно від частоти для різних значень об'ємних концентрацій ГНП

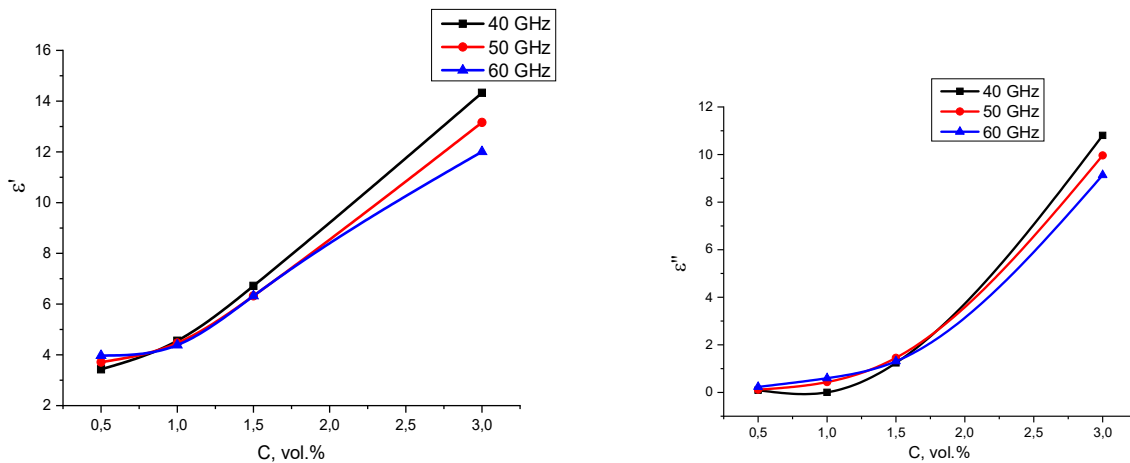


Рис.3.4 Реальна (а) та уявна (б) частини діелектричної проникності композитів ГНП-УВПЕ залежно від концентрації наповнювача для різних частот

Концентраційна залежність діелектричної проникності обох композитів ГНП-Нейлон та ГНП-УВПЕ не має перколяційної поведінки, вона монотонно зростає з ростом

концентрації. Уявна частина  $\epsilon$  майже не залежить від частоти, а реальна має спадаючу залежність в обох випадках при концентраціях більших за 3об.%ГНП.

Для повного комплексного аналізу взаємодії електромагнітного випромінювання із зразками композитів із відокремленою структурою вуглецевого кластера експериментально досліджено коефіцієнти пропускання, відбиття та поглинання електромагнітного випромінювання в діапазоні 40-60 ГГц для наступних Системи: ГНП-нейлон і ГНП-УВМРЕ. Результати показані на мал.3.5. Видно, що криві частотних залежностей коефіцієнтів змінюються майже монотонно і плавно зростають із збільшенням частоти.

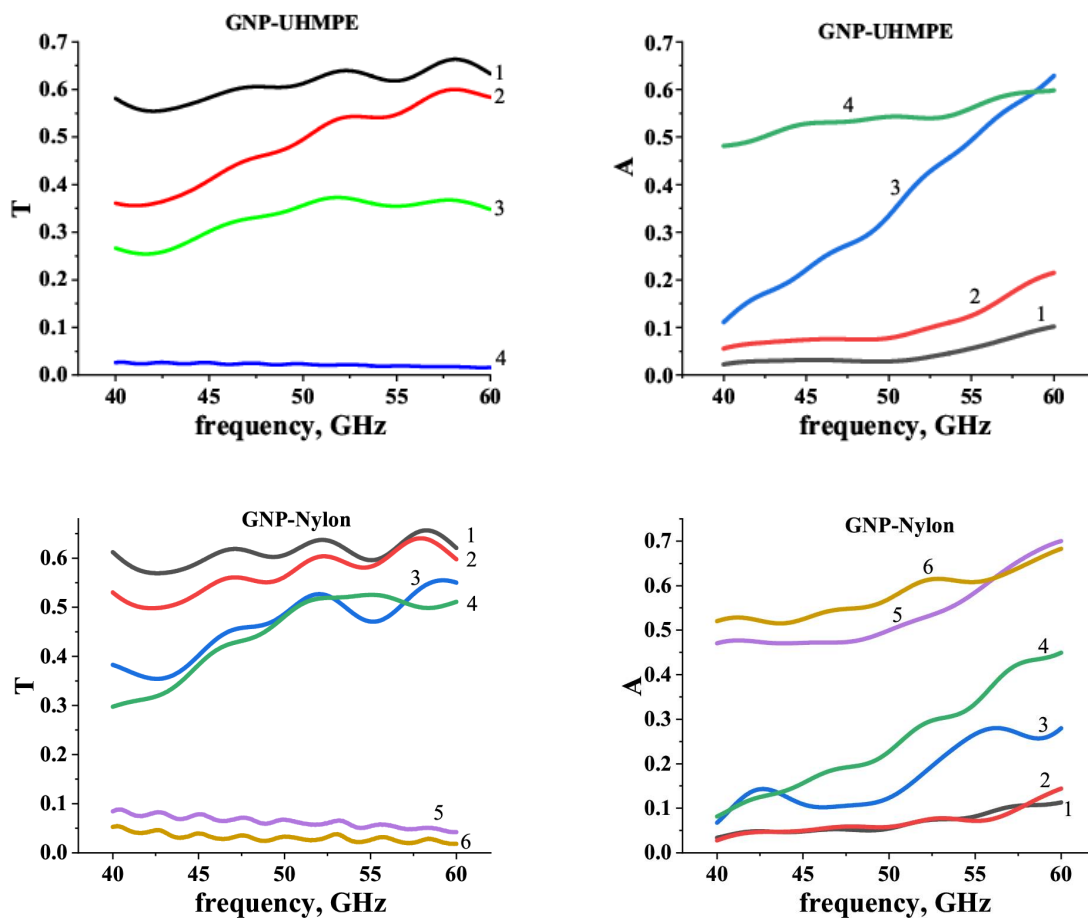


Рис.3.5 Частотні залежності T пропускання та коефіцієнтів поглинання A композитів NP-UHMPE (а, б)( 1 – 0,5 vol.%GNP, 2 – 1 vol.%GNP, 3 – 1,5 vol.%GNP, 4 – 3 vol.%GNP) and GNP - Nylon (в, г)( 1 – 0 vol.%GNP, 2 – 0,3 vol.%GNP, 3 – 0,6 vol.%GNP, 4 – 1,1 vol.%GNP, 5 – 2,5 vol.%GNP, 6 – 3,5 vol.%GNP)

Для аналізу ефективності поглинання ЕМВ у КМ з розділеним розподілом наповнювачів зручно використовувати зменшений індекс поглинання, який

визначається як  $A_{eff} = A/(1-R)$ . На рис. 5 наведено частотні залежності індексу  $A_{eff}$  та зміни  $A_{eff}$  від вмісту ВНП для композитів з ГНП-УВМПЕ як полімерів.

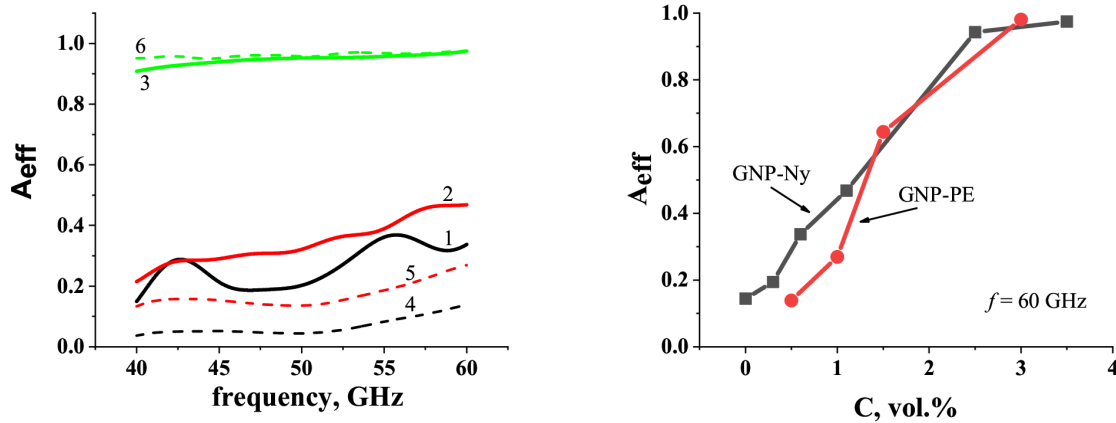


Рис.3.6 Ефективний індекс поглинання розділених композитів залежно від частоти ЕМВ (а) і вмісту ВНП на частоті 60 ГГц (б) 1 – 0,6ГНП-*Ny*, 2 – 1,1ГНП--*Ny*, 3 – 3,5ГНП--*Ny*, 4 – 0, 5ГНП, 5 – 1ГНП-, 6 – 3ГНП

На рисунку видно, що ефективний коефіцієнт поглинання КМ з нейлоном вищий, ніж у КМ на основі поліетилену при концентраціях ВНП, нижчих за поріг перколяції. Зі збільшенням вмісту ВНП значення  $A_{eff}$  обох типів композитів збігаються. При подальшому збільшенні концентрації вмісту ВНП в КМ з УВМПЕ поглинання буде вищим, ніж у КМ з нейлоном. Це пов'язано з більшим значенням  $\epsilon''$  СМ ГНП-УВМПЕ і, можливо, з більшим розміром діелектричних глобул.

## ВИСНОВКИ:

1. Виготовлено серію зразків полімерних композитів на основі ВНП та двох типів полімеру: нейлону та НПВП(Надмолекулярний поліетилен високої щільності) з концентраціями від 0,5 до 5 об.% ВНП.
2. Експериментально досліджено частотні та концентраційні залежності екрануючі та електродинамічні властивості (коефіцієнтів пропускання та поглинання, реальної та уявних частин діелектричної проникності) сегрегованих КМ на основі ГНП ( ГНП-Нейлон та ГНП-УВПЕ) в діапазоні частот 40-60 ГГц
3. Проаналізовано концентраційні залежності діелектричної проникності полімерних композитів із сегрегованою структурою ГНП на основі полімерів Нейлон та УВПЕ.
4. Показано, що однорідність розподілу за розмірами полімеру має сильний вплив на поріг перколяції. Також показано, що залежності діелектричної проникності від концентрації наповнювача досліджуваних композитів не мають перколяційної поведінки і практично не залежать від частоти ЕМІ та радіусу полімерних глобул.
5. Поглинання ЕМВ досліджуваними композитами збільшується зі збільшенням концентрації наповнювача. Для таких систем спостерігається високий рівень поглинання ЕМВ при низьких концентраціях провідного наповнювача у високочастотному діапазоні. Рівномірність гранулометричного складу позитивно впливає на збільшення поглинання електромагнітних хвиль в матеріалі, що є підтверджується вищими характеристиками поглинання в композитах на основі нейлону в порівнянні з композитами з поліетиленом.

## Літературні джерела

- [1] Zheng Y, Li Y, Dai K, Wang Y, Zheng G, Liu C and Shen C 2018 A highly stretchable and stable strain sensor based on hybrid carbon nanofillers/polydimethylsiloxane conductive composites for large human motions monitoring *Compos. Sci. Technol.* 156 276–86
- [2] Safdari M and Al-Haik M S 2018 A Review on Polymeric Nanocomposites (Elsevier Inc.)
- [3] Liu S, Chevali V S, Xu Z, Hui D and Wang H 2018 A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials *Compos. Part B Eng.* 136 197–214
- [4] Al-Saleh M H 2019 Carbon-based polymer nanocomposites as dielectric energy storage materials *Nanotechnology* 30
- [5] Cao G, Hao C, Gao X, Lu J, Xue W, Meng Y, Cheng C and Tian Y 2019 Carbon nanotubes with carbon blacks as cofillers to improve conductivity and stability *ACS Omega* 4 4169–75
- [6] Caradonna A, Badini C, Padovano E, Veca A, De Meo E and Pietrolungo M 2019 Laser Treatments for Improving Electrical Conductivity and Piezoresistive Behavior of Polymer–Carbon Nanofiller Composites *Micromachines* 10 63
- [7] Dios J R, García-Astrain C, Costa P, Viana J C and Lanceros-Méndez S 2019 Carbonaceous Filler Type and Content Dependence of the Physical-Chemical and Electromechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Polymer Composites *Materials (Basel)*. 12 1405
- [8] Li Y, Huang X, Zeng L, Li R, Tian H, Fu X, Wang Y and Zhong W H 2019 A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites *J. Mater. Sci.* 54 1036–76
- [9] Perets Y, Aleksandrovykh L, Melnychenko M, Lazarenko O, Vovchenko L and Matzui L 2017 The Electrical Properties of Hybrid Composites Based on Multiwall Carbon Nanotubes with Graphite Nanoplatelets *Nanoscale Res. Lett.* 12 406
- [10] Yakovenko O, Matzui L, Danylova G, Zadorozhnyi V, Vovchenko L, Perets Y and Lazarenko O 2017 Electrical Properties of Composite Materials with Electric Field-Assisted Alignment of Nanocarbon Fillers *Nanoscale Res. Lett.* 12 471
- [11] Pang H, Xu L, Yan D X and Li Z M 2014 Conductive polymer composites with segregated structures *Prog. Polym. Sci.* 39 1908–33

- [12] Cui C hua, Yan D xiang, Pang H, Jia L chuan, Bao Y, Jiang X and Li Z ming 2016 Towards efficient electromagnetic interference shielding performance for polyethylene composites by structuring segregated carbon black/graphite networks Chinese J. Polym. Sci. (English Ed. 34 1490–9
- [13] Du J, Zhao L, Zeng Y, Zhang L, Li F, Liu P and Liu C 2011 Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure Carbon N. Y. 49 1094–100
- [14] Gong T, Peng S P, Bao R Y, Yang W, Xie B H and Yang M B 2016 Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure Compos. Part B Eng. 99 348–57
- [15] Mierczynska A, Friedrich J, Maneck H, Boiteux G and Jeszka J K 2004 Central European Science Journals Segregated network polymer / carbon nanotubes composites Cent. Eur. J. Chem. 2 363 370
- [16] Li M, Gao C, Hu H and Zhao Z 2013 Electrical conductivity of thermally reduced graphene oxide/polymer composites with a segregated structure Carbon N. Y. 65 371–3
- [17] Kinloch I A, Suhr J, Lou J, Young R J and Ajayan P M 2018 Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook Science (80-. ). 362 547–53
- [18] Sun Z F, Ren P G, Zhang Z W and Ren F 2019 Synergistic effects of conductive carbon nanofillers based on the ultrahigh-molecular-weight polyethylene with uniform and segregated structures J. Appl. Polym. Sci. 136 1–8
- [19] Xiang D, Wang L, Tang Y, Zhao C, Harkin-Jones E and Li Y 2018 Effect of phase transitions on the electrical properties of polymer/carbon nanotube and polymer/graphene nanoplatelet composites with different conductive network structures Polym. Int. 67 227–35
- [20] Pang H, Bao Y, Xu L, Yan D X, Zhang W Q, Wang J H and Li Z M 2013 Double-segregated carbon nanotube-polymer conductive composites as candidates for liquid sensing materials J. Mater. Chem. A 1 4177–81
- [21] Moriarty G P, Whittemore J H, Sun K A, Rawlins J W and Grunlan J C 2011 Influence of polymer particle size on the percolation threshold of electrically conductive latex-based composites J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 49 1547–1554
- [22] Yan D X, Pang H, Li B, Vajtai R, Xu L, Ren P G, Wang J H and Li Z M 2015 Structured reduced graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding Adv. Funct. Mater. 25 559–66
- [23] Мамуня, Є. П. Електроактивні полімерні матеріали [Текст]: монографія / Є. П. Мамуня, М. В. Юрженко, Є. В. Лебедєв, В. В. Левченко, О. К. Матковська, О. В. Черваков, О. С. Свєрдліковська. – К.: Альфа Реклама,
- [24] Mamunya YeP, Muzychenko YuV, Pissis P, Lebedev EV, Shut MI. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron. Polym Eng Sci. 2002 Jan;42(1):90-100.



- [25] Mamunya Ye. P. Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black / Ye. P. Mamunya // *J. Macromol. Sci.—Phys. B.* – 1999. – V.38. – P.615-622.
- [26] Li, X.; Shao, L.; Song, N.; Shi, L., Ding, P. Enhanced Thermal-Conductive and Anti-Dripping Properties of Polyamide Composites by 3D Graphene Structures at Low Filler Content. *Composites, Part A* **2016**, 88, 305–314. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.06.007
- [27] Goyal, V.; Sumant, A. V.; Teweldebrhan, D.; Balandin, A. A. Direct Low-Temperature Integration of Nanocrystalline Diamond with GaN Substrates for Improved Thermal Management of High-Power Electronics. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 1525–1530. DOI: 10.1002/adfm.201102786
- [28] Guan, F. L.; Gui, C. X.; Zhang, H. B.; Jiang, Z. G.; Jiang, Y.; Yu, Z. Z. Enhanced Thermal Conductivity and Satisfactory Flame Retardancy of Epoxy/Alumina Composites by Combination with Graphene Nanoplatelets and Magnesium Hydroxide. *Composites, Part B* **2016**, 98, 134–140. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.04.062
- [29] Park, J. S.; An, Y. J.; Shin, K.; Han, J. H.; Lee, C. S. Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy/Three- Dimensional Carbon Hybrid Filler Composites for Effective Heat Dissipation. *RSC Adv.* **2015**, 5, 46989–46996. DOI: 10.1039/c5ra05817a
- [30] Ghunem, R. A. Using the Inclined-Plane Test to Evaluate the Resistance of Outdoor Polymer Insulating Materials to Electrical Tracking and Erosion. *IEEE Electr. Insul. Mag.* **2015**, 31, 16–22. DOI: 10.1109/mei.2015.7214441
- [31] Maiti, P. K. Polymer-Insulating Material for Rated Electrical Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 117, 2310–2315. DOI: 10.1002/app.32071
- [32] Knoerzer, K.; Buckow, R.; Versteeg, C. J. Adiabatic Compression Heating Coefficients for High-Pressure Processing—A Study of Some Insulating Polymer Materials. *J. Food Eng.* **2010**, 98, 110–119. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.12.016
- [33] Liao, H. T.; Tzeng, C. J.; Yang, Y. K.; Li, Y. C.; Tsai, C. H. Using a d-Optimal Mixture Design to Study the Thermal Properties of Short Glass Fiber- and Polytetrafluoroethylene-Reinforced Polycarbonate Composites. *Neural Comput. Appl.* **2014**, 24, 833–844. DOI: 10.1007/s00521-012-1299-1
- [34] Sadeghifar, H.; Djilali, N.; Bahrami, M. Effect of Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Micro Porous Layer(MPL) on Thermal Conductivity of Fuel Cell Gas Diffusion Layers: Modeling and Experiments. *J. Power Sources* **2014**, 248, 632–641. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.136

- [35] Ahn, K.; Kim, K.; Kim, M.; Kim, J. Fabrication of Silicon Carbonitride-Covered Boron Nitride/Nylon 6, 6 Composite for Enhanced Thermal Conductivity by Melt Process. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 2187–2195. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.018
- [36] Pincemin, S.; Olives, R.; Py, X.; Christ, M. Highly Conductive Composites Made of Phase Change Materials and Graphite for Thermal Storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 603–613. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.11.010
- [37] Hsieh, C. T.; Chen, Y. F.; Lee, C. E.; Chiang, Y. M.; Teng, H. Thermal Transport in Stereo Carbon Framework using Graphite Nanospheres and Graphene Nanosheets. *Carbon* **2016**, *106*, 132–141. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.082
- [38] Panda, J. N.; Bijwe, J.; Pandey, R. K. Role of Treatment to Graphite Particles to Increase the Thermal Conductivity in Controlling Tribo-Performance of Polymer Composites. *Wear* **2016**, *360*, 87–96. DOI: 10.1016/j.wear.2016.04.018
- [39] Nasir, A.; Kausar, A.; Younus, A. Physical Features, Fabrication and Current Relevance. *Poly.-Plast. Technol. Eng.* **2015**, *54*, 750–770. DOI: 10.1080/03602559.2014.979503
- [40] Fang, G.; Li, H.; Chen, Z.; Liu, X. Preparation and Characterization of Stearic Acid/Expanded Graphite Composites as Thermal Energy Storage Materials. *Energy* **2010**, *35*, 4622–4626. DOI: 10.1016/j.energy.2010.09.046
- [41] Murariu, M.; Dechief, A. L.; Bonnaud, L.; Gallos, A.; Fontaine, G.; Bourbigot, S.; Dubois, P. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, *95*, 889–900.
- [42] Zhang, P.; Hu, Y.; Song, L.; Ni, J.; Xing, W.; Wang, J. Effect of Expanded Graphite on Properties of High-Density Polyethylene/Paraffin Composite with Intumescent Flame Retardant as a Shape-Stabilized Phase Change Material. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 360–365. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.10.014
- [43] Wang, L. W.; Tamainot-Telto, Z.; Metcalf, S. J.; Critoph, R. E.; Wang, R. Z. Anisotropic Thermal Conductivity and Permeability of Compacted Expanded Natural Graphite. *Appl. Therm. Eng.* **2010**, *30*, 1805–1811. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2010.04.014
- [44] Teng, C. C.; Ma, C. C. M.; Lu, C. H.; Yang, S. Y.; Lee, S. H.; Hsiao, M. C.; Lee, T. M. Thermal Conductivity and Structure of Non-Covalent Functionalized Graphene/ Epoxy Composites. *Carbon* **2011**, *49*, 5107–5116. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.06.095
- [45] Chen, S.; Wu, Q.; Mishra, C.; Kang, J.; Zhang, H.; Cho, K.; Ruoff, R. S. Thermal Conductivity of Isotopically Modified Graphene. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 203–207. DOI: 10.1038/nmat3207

- [46] Song, S. H.; Park, K. H.; Kim, B. H.; Choi, Y. W.; Jun, G. H.; Lee, D. J.; Jeon, S. Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy–Graphene Composites by Using Non-Oxidized Graphene Flakes with Non-Covalent Functionalization. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 732–737. DOI: 10.1002/adma.201202736
- [47] Yavari, F.; Fard, H. R.; Pashayi, K.; Rafiee, M. A.; Zamiri, A.; Yu, Z.; Koratkar, N. Enhanced Thermal Conductivity in a Nanostructured Phase Change Composite Due to Low Concentration Graphene Additives. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8753–8758. DOI: 10.1021/jp200838s
- [48] Zhou, T.; Wang, X.; Liu, X.; Xiong, D. Improved Thermal Conductivity of Epoxy Composites using a Hybrid Multi- Walled Carbon Nanotube/Micro-SiC Filler. *Carbon* **2010**, *48*, 1171–1176. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.040
- [49] Im, H.; Kim, J. Thermal Conductivity of a Graphene Oxide–Carbon Nanotube Hybrid/Epoxy Composite. *Carbon* **2012**, *50*, 5429–5440. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.07.029
- [50] Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Carbon Nanotube–Polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties. *Progress Polym. Sci.* **2010**, *35*, 357–401. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003
- [51] Yang, S. Y.; Ma, C. C. M.; Teng, C. C.; Huang, Y. W.; Liao, S. H.; Huang, Y. L.; Chiou, K. C. Effect of Functionalized Carbon Nanotubes on the Thermal Conductivity of Epoxy Composites. *Carbon* **2010**, *48*, 592–603. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.047
- [52] Marconnet, A. M.; Yamamoto, N.; Panzer, M. A.; Wardle, B. L.; Goodson, K. E. Thermal Conduction in Aligned Carbon Nanotube–Polymer Nanocomposites with High Packing Density. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4818–4825. DOI: 10.1021/nn200847u
- [53] Yu, W.; Xie, H.; Li, Y.; Chen, L. Experimental Investigation on Thermal Conductivity and Viscosity of Aluminum Nitride Nanofluid. *Particuology* **2011**, *9*, 187–191. DOI: 10.1016/j.partic.2010.05.014
- [54] Hong, J. P.; Yoon, S. W.; Hwang, T.; Oh, J. S.; Hong, S. C.; Lee, Y.; Nam, J. D. High Thermal Conductivity Epoxy Composites with Bimodal Distribution of Aluminum Nitride and Boron Nitride Fillers. *Thermochim. Acta* **2012**, *537*, 70–75. DOI: 10.1016/j.tca.2012.03.002
- [55] Dai, W.; Yu, J.; Wang, Y.; Song, Y.; Alam, F. E.; Nishimura, K.; Jiang, N. J. Enhanced Thermal Conductivity for Polyimide Composites with a Three-Dimensional Silicon Carbide Nanowire@ Graphene Sheets Filler. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4884–4891.

DOI: 10.1039/c4ta06417h

[56] Kim, Y. W.; Lim, K. Y.; Seo, W. S. J. Microstructure and Thermal Conductivity of Silicon Carbide with Yttria and Scandia. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 923–928.

DOI: 10.1111/jace.12737

[57] Park, W.; Hu, J.; Jauregui, L. A.; Ruan, X.; Chen, Y. P. Electrical and Thermal Conductivities of Reduced Graphene Oxide/Polystyrene Composites. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*(11), 113101. DOI: 10.1063/1.4869026

[58] Du, F.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. J. Coagulation Method for Preparing Single-Walled Carbon Nanotube/Poly (Methyl Methacrylate) Composites and their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability. *J. Polym.Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 3333–3338. DOI: 10.1002/polb.10701

[59] Evgin, T.; Koca, H. D.; Horny, N.; Turgut, A.; Tavman, I. H.; Chirtoc, M.; Novak, I. Effect of Aspect Ratio on Thermal Conductivity of High Density Polyethylene/ Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites. *Composites, Part A* **2016**, *82*, 208–213. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.12.013

10 C. GAO ET AL.  
Downloaded by [University of Florida] at 10:18 31 October 2017

[60] Khodayari, F.; Jamshidi, M. Influence of MWCTs and Nanometal Oxide/MWCTs Hybrids on the Thermal Conduction of their Acrylic-Based Nanocomposites. *Iran. Polym. J.* **2016**, *25*, 243–250. DOI: 10.1007/s13726-016-0417-9

[61] Feng, C. P.; Chen, L.; Wei, F.; Ni, H. Y.; Chen, J.; Yang, W. Highly Thermally Conductive UHMWPE/Graphite Composites with Segregated Structures. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 65709–65713. DOI: 10.1039/c6ra13921c

[62] Pang, H.; Chen, T.; Zhang, G.; Zeng, B.; Li, Z. M. An Electrically Conducting Polymer/Graphene Composite with a Very Low Percolation Threshold. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 2226–2229. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.07.001

[63] Tu, H.; Ye, L. Thermal Conductive PS/Graphite Composites. *Polym. Adv. Technol.* **2009**, *20*(1), 21–27. DOI: 10.1002/pat.1236

[64] Cui, X.; Ding, P.; Zhuang, N.; Shi, L.; Song, N.; Tang, S. Thermal Conductive and Mechanical Properties of Polymeric Composites based on Solution-Exfoliated Boron Nitride and Graphene Nanosheets: A Morphology-Promoted Synergistic Effect. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*(34), 19068–19075. DOI: 10.1021/acsami.5b04444