

Л.С. Семко, Я.І. Кручек, Ю.А. Шевляков, Л.С. Дзюбенко, П.П. Горбик, О.О. Чуйко  
**Взаємозв'язок між структурою, електрофізичними і сенсорними властивостями композиційних матеріалів на основі полівінілхлориду та терморозширеного графіту**

*Інститут хімії поверхні НАН України, Україна, Київ, 03164, вул. Генерала Наумова, 17  
[user@surfchem.freenet.kiev.ua](mailto:user@surfchem.freenet.kiev.ua)*

Встановлено взаємозв'язок між структурою, електрофізичними і сенсорними властивостями КМ в системі ПВХ – ТРГ. Показано, що ця система має один поріг перколяції. Для прогнозування значень  $\rho_{\text{КМ}}$  від вмісту ТРГ запропоновано вираз, типовий для теорії перколяції. Одержано серію КМ на основі ПВХ і ТРГ з широким спектром електрофізичних властивостей. Електропровідні матеріали з вмістом ТРГ 0,06 – 0,15 об'ємної частки запропоновано для створення сенсорів, чутливих до дії газоподібних сполук.

*Стаття поступила до редакції 10.05.2005; прийнята до друку 15.11.2005.*

Терморозширений графіт (ТРГ) – унікальний вуглецевий компонент для створення композиційних матеріалів (КМ). На відміну від інших форм дисперсного графіту частинки ТРГ мають червеподібну форму та пористу, стильникову структуру поверхні [1, 2]. Завдяки структурним особливостям частинки ТРГ пластичні, тому ТРГ легко переробляється у вироби (пресується, прокатується у фольгу), легко суміщається з полімерами [1 – 7].

З композиційних матеріалів (КМ) на основі полімерів і ТРГ одержують вироби з антистатичними і електричними властивостями (електроди, резистивні елементи нагрівачів), унікальними пружньо-пластичними характеристиками (прокладки, сальники, поглиначі вібрації), спеціальними теплофізичними властивостями (теплозахисні екрани, теплообмінники), різноманітні корозійностійкі деталі для хімічної промисловості [1 – 7]. Останнім часом нами запропоновано застосування КМ, що містять полімери (поліетилен (ПЕ), політетрафторетилен (ПТФЕ), полівінілхлорид (ПВХ)) і ТРГ для створення чутливих елементів (ЧЕ) сенсорів для ідентифікації газоподібних сполук [8 – 12]. Проте, ряд питань, що стосуються структури, електрофізичних та сенсорних властивостей КМ на основі ПВХ і ТРГ на сьогодні не з'ясовані. Не встановлено закономірності впливу ТРГ на процеси склування ПВХ в КМ; не з'ясовано яким чином процеси склування в ПВХ впливають на електрофізичні властивості КМ; не визначено взаємозв'язок між структурою КМ, кластероутворенням його компонентів та

електрофізичними і сенсорними властивостями КМ на основі ПВХ і ТРГ.

Мета роботи: встановити взаємозв'язок між структурою, електрофізичними і сенсорними характеристиками КМ на основі ПВХ і ТРГ, визначити кореляційну залежність питомого об'ємного електричного опору ( $\rho_{\text{КМ}}$ ) від вмісту ТРГ.

Для інтерпретації одержаних результатів в [3] запропонована розроблена нами концепція, що ґрунтується на кластерному підході і використанні явищ перколяції до формування полімерних композиційних систем (ПКС), принципах подібності та самоподібності кластерів, уявленнях про утворення структур фракталів ПКС.

Для одержання КМ, чутливих до адсорбції газоподібних сполук, як електропровідний компонент обрано ТРГ марки ГАРВ-2 (насіпна густина 8 кг/м<sup>3</sup>, середній розмір часток 0,475 мм, питома поверхня 30 м<sup>2</sup>/г), як сполучне – ПВХ промислового виробництва. КМ на основі ПВХ і ТРГ одержували використовуючи попереднє змішування компонентів у вигляді порошків з подальшим пресуванням за традиційною технологією. Концентрацію графіту в отриманих КМ варіювали від 0 до 100 масових % (мас. %), що відповідає вмісту ТРГ від 0 до 1 об'ємної (об.) частки. Товщина зразків складала  $0,5 \pm 0,03$  мм.

Характеристику ТРГ визначали як описано в [13]. Для оцінки структури КМ використовували оптичну і електронну мікроскопію при збільшенні в 10 – 120 і 500 – 5000 разів відповідно, аналогічно як в [8]. Для вивчення впливу ТРГ на температуру склування ПВХ застосовували метод диференціального термічного

аналізу (ДТА). Криві ДТА реєстрували на дериватографі марки Q-1500 (МОМ, Будапешт). Швидкість нагрівання складала  $2^{\circ}\text{C}$  за 1 хвилину в інтервалі температур  $20 - 150^{\circ}\text{C}$ . Як еталон використовували  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Питомий об'ємний електричний опір ( $\rho_{\text{KM}}$ ) електропровідних КМ в напрямку паралельному площині зразка визначали за ГОСТ 6433.14-71. Електроопір високоомних зразків вимірювали тераомметром Е6-13А. Чутливість КМ до дії парів газоподібних сполук визначали на спеціальних, розроблених нами макетах. Схожа конструкція сенсорів описана в [8, 9]. Для ідентифікації певної газової сполуки газосенсорний матеріал розташовували між електродами, фіксували в електроізоляційному утримувачі і розміщували в камері (газоконтрольованому об'ємі). Як інформаційні параметри для індикації процесів адсорбції – десорбції газоподібних сполук обрано такі показники:  $R_0$  – початковий електричний опір;  $R_x$  – електричний опір за певного часу;  $\Delta R_x$  – значення зміни електроопору ( $R_x - R_0$ );  $R_{\text{max}}$  – електроопір, що відповідає максимальній адсорбції газової сполуки;  $\Delta R_x/R_0$  – відносна зміна електроопору;  $t$  – час дії газової сполуки;  $d(\Delta R_x/R_0)/dt$  – швидкість зміни відносного електроопору. Перед початком подачі в камеру газової сполуки проводили вимір і компенсацію початкового опору до нульового значення за допомогою моста УПІП-60М (за температури  $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$  і вологості повітря  $65 \pm 5\%$ ). Далі подавали газову сполуку і реєстрували залежність зміни електроопору ( $\Delta R_x$ ) від часу дії газоподібної сполуки ( $t$ ) за допомогою двокоординатного самозаписуючого пристрою. Після досягнення максимального значення адсорбції парів заданої газової сполуки їх видаляли із камери продувом сухого повітря і реєстрували процес десорбції (спад  $\Delta R_x = f(t)$ ). Для визначення впливу насичених парів газоподібних сполук (ацетону, толуолу, етилового спирту та аміаку) на ЧЕ сенсора використовували зразки КМ з різним вмістом ТРГ. В результаті одержано серію кривих адсорбційного відгуку ( $\Delta R_x = f(t)$ ).

## I. Результати та їх обговорення

Одержані дані дослідження структури, електрофізичних і сенсорних властивостей серії КМ в системі ПВХ – ТРГ наведено на рис. 1 – 6. На рис. 1 представлені термограми ненаповненого ПВХ та КМ на його основі з різним вмістом ТРГ. На рис. 2 представлена залежність величини  $\rho_{\text{KM}}$  одержаних КМ від вмісту ( $\Theta$ ) ТРГ. На рис. 3 наведено мікрофотографії макроструктури тонких плівок КМ (10 мкм). Фотографування проведено у світлі, що проходить через зразок. На рис. 4 – залежність електроопору ( $R$ ) від напруги електричного струму ( $U$ ) для зразків КМ з різним вмістом ТРГ. На рис. 5 – залежність електроопору  $R$  від температури ( $T$ ) для зразків (КМ) з різним вмістом ТРГ. На рис. 6 – сенсорні характеристики КМ з різним вмістом ТРГ.

Для дослідження фізичних переходів в полімерах достатньо інформативним є метод ДТА [14]. Як видно з рис. 1 термограма ненаповненого ПВХ характеризується наявністю невеликого згину в області температур  $74 - 84^{\circ}\text{C}$ , що відповідає температурі його склування ( $T_g$ ). Згідно з роботами [14] величина  $T_g$  визначається як температура, за якої відбувається відхилення кривої на термограмі при зростанні температури. В області температури склування, яка визначається появою рухомості сегментів полімерних ланцюгів в аморфних областях полімеру, спостерігається зміна теплоємності, що проявляється на термограмі полімера у вигляді зсува основної термографічної лінії. Отже, перехід, що спостерігається на термограмі є перехід другого роду і відбувається без зміни ентальпії, але з різкою зміною питомої теплоємності. Температура склування залежить від декількох факторів: молекулярної маси полімеру, внутрішніх напружень і, в меншій мірі, від швидкості нагріву. Нами встановлено, що при введенні  $5 - 20\%$  ТРГ температура склування знаходиться в межах  $74^{\circ}\text{C}$ . Процес склування закінчується при  $84 - 88^{\circ}\text{C}$  та майже не залежить від концентрації ТРГ. За умови вмісту  $30 - 50\%$  ТРГ температура склування чітко не проявляється.

Слід зазначити, що в літературі [14, 15] немає єдиної думки стосовно значень  $T_g$  ПВХ. Так, за даними Ки [14]  $T_g$  непластифікованого ПВХ лежить в області  $82 - 88^{\circ}\text{C}$ . Згідно з результатом досліджень Сомера і Редіші температурної залежності динамічних і діелектричних властивостей зразків ПВХ температура склування відповідає  $74^{\circ}\text{C}$  [15], що добре узгоджується з одержаними нами даними. Вплив процесів склування на температурні залежності питомого електроопору  $\rho_{\text{KM}}$  буде показано нами в подальшому.

Розглянемо вплив процесів кластероутворення компонентів на макроструктуру та електрофізичні властивості одержаних КМ. Як видно з рис. 2 залежність значень  $\rho_{\text{KM}}$  зразків КМ від вмісту ТРГ має стрибкоподібний характер. Згідно з одержаними нами даними система ПВХ – ТРГ має один поріг перколяції  $\Theta = \Theta_c = 0,04$  об'ємної частки ТРГ. Утворення неперервного нескінченного кластера (ННК) ТРГ поблизу порога перколяції ( $\Theta \geq \Theta_c$ ) викликає стрибкоподібне зменшення значень  $\rho_{\text{KM}}$  на декілька порядків. Це явище за ефектом дії подібне до фазового переходу другого роду, хоч фазових змін в ТРГ не відбувається, а лише утворюється його неперервна структура. Як видно з рис. 3 за концентрації ТРГ  $0 \leq \Theta \leq \Theta_c$  структура КМ системи ПВХ – ТРГ являє собою матрицю з кластерів полімеру з включеннями ТРГ (рис. 3а). За умови  $\Theta \geq \Theta_c$  утворення ННК з ТРГ супроводжується зникненням ННК з ПВХ і при вмісті ТРГ  $\Theta_c < \Theta < 1$  існує лише ННК ТРГ і ізольовані кластери полімеру (рис. 3б).

Для створення електропровідних газосенсорних матеріалів важливо визначити найбільш ймовірні механізми переносу електричних зарядів в системі

ПВХ – ТРГ. Для цього проаналізовані вольт-амперні характеристики і залежності електроопору ( $R$ ) від напруги електричного поля ( $U$ ) для цих систем. Встановлено, що за умови вмісту ТРГ 7–10 масових % ( $\Theta = 0,05 - 0,07$  об'ємної частки) залежності  $R(U)$  зразків КМ мають низпадаючий характер, що свідчить про можливість тунелювання електронів через зазор між частками ТРГ (рис. 4) [8]. За умови збільшення вмісту ТРГ ( $\Theta > 0,1$  об'ємної частки) залежність  $R(U)$  має лінійний характер. Це пояснюється тим, що електропровідність в зразках КМ з таким вмістом ТРГ здійснюється за рахунок безпосереднього контакту між частками ТРГ.

Для КМ, що містять 15 масових % (0,106 об'ємної частки) ТРГ і більше, на користь такого механізму електропровідності свідчить той факт, що на залежностях  $R = f(T)$  спостерігається від'ємний температурний коефіцієнт електроопору (рис. 5) аналогічно, як і для зразка ТРГ (без полімеру). Тим не менш, в області вмісту ТРГ 7–10 масових % можливе існування двох механізмів провідності носіїв електричних зарядів в КМ як через безпосередній контакт між частками, так і по тунельному механізму. Таким чином, механізм провідності в КМ залежить від вмісту компонентів. Аналогічний висновок зроблений в роботах [4–6, 13] на основі даних досліджень електрофізичних властивостей КМ в інших системах полімер – ТРГ.

На відміну від КМ, що містять 10–15 % ТРГ, для зразків з концентрацією графіту 7–10 % завжди спостерігається позитивний температурний коефіцієнт електроопору (рис. 5). Це явище пов'язано з тим, що ПВХ має температуру склування  $74^\circ\text{C}$  (за даними диференційного термічного аналізу). За умови підвищення температури збільшується зазор між частками ТРГ і, як наслідок, збільшується значення  $R$ . Про процеси перебудови в структурі КМ свідчить наявність гістерезису на кривих залежностей  $R(T)$  за умови багаторазового циклювання зразків КМ. Форма кривих гістерезису залежить від вмісту ТРГ в КМ та граничної температури, до якої нагрівали зразок. Так, за умови вмісту 10 % ТРГ в КМ відбувається збільшення електроопору в процесі термоциклювання, але вже після другого циклу значення початкового електроопору зразка КМ стабілізується. Після наступної стадії циклювання (нагрів до  $80^\circ\text{C}$ , вище за температуру склування) значення  $R_0$  залишається незмінним. Факт можливої зміни електроопору в процесі нагріву необхідно завжди враховувати при підготовці до дослідження газосенсорних КМ. Тому перед визначенням газосенсорних характеристик ми завжди проводили багаторазове циклювання для стабілізації вихідних характеристик матеріалів, чутливих до дії газоподібних сполук.

На основі аналізу характеру залежностей  $\rho_{\text{КМ}}(\Theta)$  зразків КМ в системі ПВХ – ТРГ з позиції теорії перколяції [3–6, 16, 17] нами встановлено, що в області вмісту ТРГ  $\Theta_c < \Theta < 1$  справедливий вираз вигляду:

$$\rho_{\text{КМ}}(\Theta) \sim \rho_2 (\Theta - \Theta_c)^{-t}, \quad (1)$$

$$\rho_{\text{КМ}}(\Theta) = \rho_2^a (\Theta - \Theta_c)^{-t}, \quad (2)$$

де  $\rho_2$  – питомий об'ємний електричний опір електропровідного компонента (ТРГ),  $\Theta$  – довільно обрана концентрація,  $\Theta_c$  – критична концентрація за якою виникає електропровідність в зразку КМ,  $t$  – критичний індекс,  $a$  – коефіцієнт, що наближується до 1.

З одержаних даних визначено, що  $t = 1,54 \pm 0,04$ . Таке значення критичного індексу характерне для систем з одним порогом перколяції і знаходиться в межах від 1,5 до 1,8 для моделей тривимірних ґраток [16, 17] і модельних систем полімер – електропровідний компонент, досліджених різними авторами [3–7, 16, 17]. Відхилення експериментальних даних від значень  $\rho_{\text{КМ}}$ , одержаних за виразом (2), не перевищує 7 %, тому вираз (2) запропоновано для прогнозування величини електричного опору для систем полімер – ТРГ з одним порогом перколяції.

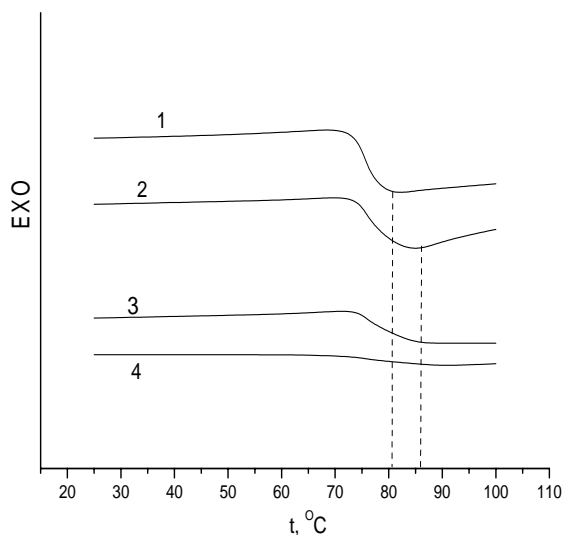
В подальшому одержані електропровідні КМ використано для чутливих елементів (ЧЕ) сенсорів для ідентифікації газоподібних сполук (ацетону, толуолу, етилового спирту та аміаку). Інформацію стосовно матеріалів, чутливих до дії газоподібних сполук, способів їх одержання, конструкцій сучасних сенсорів наведено в [8–12, 18, 19]. В роботах [8–11] нами показано, що перспективними газосенсорними матеріалами є КМ на основі полімерів і ТРГ.

Розглянемо вплив газоподібних сполук на електричні характеристики КМ на основі ПВХ і ТРГ. Я видно з рис. 6 одержані КМ відрізняються індивідуальною вибірковою здатністю до різних сполук. Кожна крива залежності електричного опору від часу ( $\Delta R_x = f(t)$ , або  $\Delta R_x/R_0 = f(t)$ ), що відповідає процесам адсорбції-десорбції газоподібних сполук, характерна тільки для даної сполуки і відрізняється від інших сполук такими параметрами: часом, необхідним для адсорбційного відгуку ( $t_0$ ), швидкістю зростання електроопору, часом для досягнення рівноважного значення  $R_x = R_{\text{max}}$  (насичення), значенням  $R_{\text{max}}$  (величина еквівалентна адсорбції при насиченні), часом десорбції та іншими характеристиками.

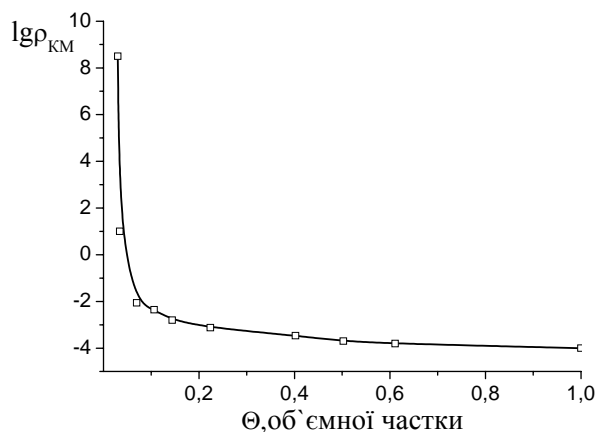
Аналіз сенсорних характеристик КМ на основі ПВХ і ТРГ свідчить, що цей КМ найбільш чутливий до дії ацетону. При цьому за умови однакового часу дії парів (наприклад 2 хв.) цих сполук значення  $\Delta R_x/R_0$  зменшується в такому порядку для ряду парів розчинників: ацетон  $\rightarrow$  толуол  $\rightarrow$  етиловий спирт  $\rightarrow$  аміак.

При дослідженні залежності величини  $\Delta R_x/R_0$  від вмісту ТРГ спостерігається така закономірність: збільшення вмісту ТРГ в області  $\Theta_c \leq \Theta < 1$  призводить до зниження значень  $\Delta R_x/R_0$  при адсорбції всіх розглянутих газоподібних речовин. Отже, найбільша чутливість сенсорних КМ спостерігається поблизу порога перколяції  $\Theta_c$ .

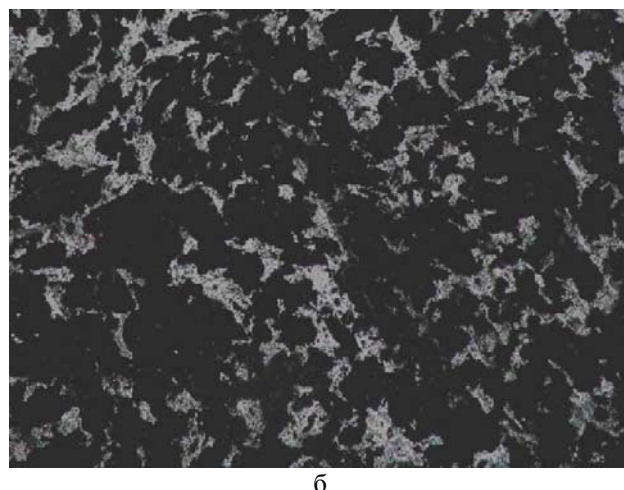
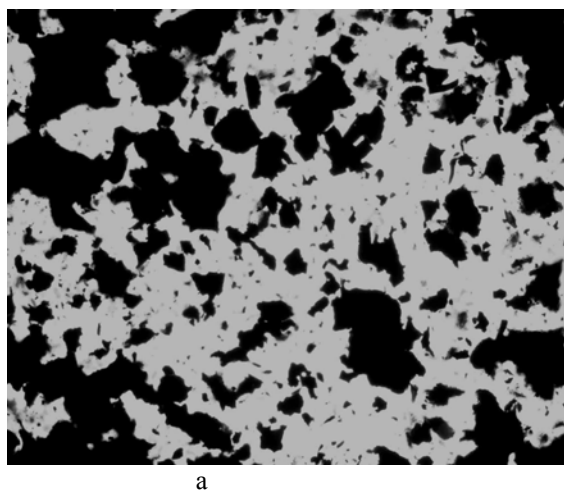
Аналіз кривих адсорбційного відгуку свідчить про оборотність процесів адсорбції – десорбції газоподібних сполук на поверхні КМ, що є ознакою фізичної адсорбції цих сполук [20]. Оскільки при



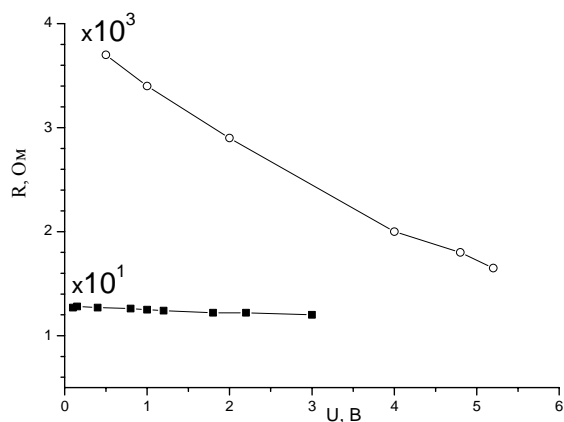
**Рис. 1.** Термограми ненаповненого ПВХ (1) та КМ на його основі, що містять 10 (2), 15 (3) та 50 (4) масових % ТРГ.



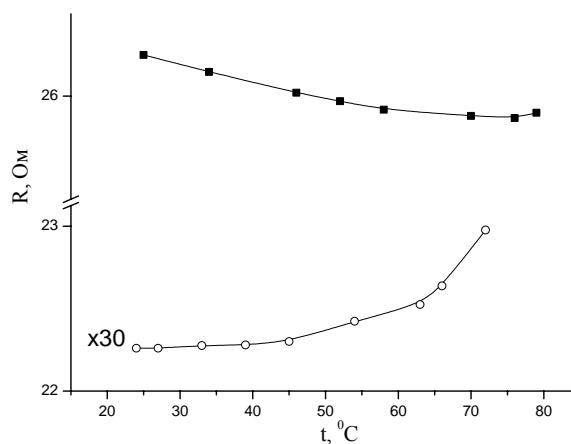
**Рис. 2** Залежність логарифма питомого об'ємного електричного опору ( $\lg \rho_{\text{KM}}$ ) від вмісту ТРГ ( $\Theta$ , об'ємної частки) для провздовжнього напрямку зразків КМ систем ПВХ–ТРГ



**Рис. 3.** Оптичні мікрофотографії тонких плівок зразків КМ, що містять 0,015 (а) та 0,106 (б) об'ємної частки ТРГ (збільшення – 100:1).



**Рис. 4** Залежність електроопору зразків КМ на основі ПВХ і ТРГ від напруги електричного поля. Вміст ТРГ в КМ 0,069 (○) та 0,106 (■) об'ємної частки.



**Рис. 5.** Залежність електроопору зразків КМ на основі ПВХ і ТРГ від температури. Вміст ТРГ в КМ 0,069 (○) та 0,106 (■) об'ємної частки.

зміні вмісту ТРГ в КМ відбувається зміна вигляду кривих адсорбційного відгуку, значень  $\Delta R_{\text{MAX}}/R_0$  та інших сенсорних характеристик, то можна припустити, що газоподібні сполуки адсорбуються не тільки на електропровідному компоненті (ТРГ), але й на ПВХ.

Розглянемо основні причини зміни електроопору в досліджених КМ при дії на них газоподібних сполук. Електроопір електропровідного зразка КМ в області вмісту ТРГ  $\Theta_c \leq \Theta < 1$  можна представити в такому вигляді:

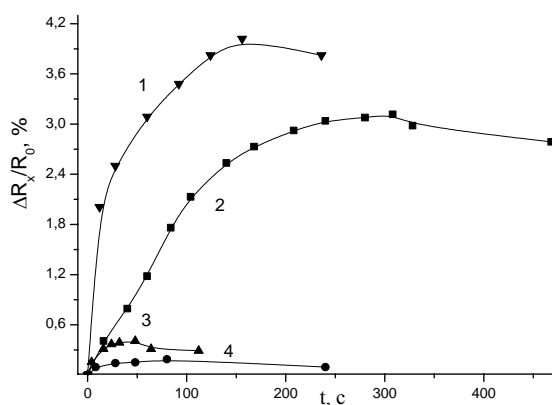
$$R_{\text{KM}} = R_1 + R_2 + R_3, \quad (3)$$

де  $R_1$  – сумарний електроопір часток ТРГ,  $R_2$  – опір, зумовлений безпосереднім контактом часток ТРГ між собою,  $R_3$  – опір, який виникає при протіканні електричного струму через зазор між часточками ТРГ.

Згідно з експериментальними даними в області концентрацій ТРГ  $\Theta \gg \Theta_c$  значення електроопору зразка КМ  $R_{\text{KM}} \sim R_1$ . В цьому випадку чутливість КМ до дії газоподібних сполук буде визначатися переважно взаємодією газоподібних сполук з ланками ТРГ, розташованими на поверхні КМ. В[5] показано, що електропровідність в ТРГ здійснюється за рахунок електронів та дірок. Тому адсорбційна взаємодія викликає зміну кількості носіїв електричних зарядів на поверхні ТРГ та їх рухомості за рахунок відтяжки електронів з поверхні або зміни співвідношення концентрації електронів і дірок. В наслідок цього відбувається зміна концентрації носіїв електричних зарядів в одиниці об'єму ТРГ, що приводить до зміни електроопору зразка КМ. Слід зазначити, що при великому вмісті ТРГ в КМ зразки мають низький питомий електроопір ( $\rho_{\text{KM}} \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ) і зміна електроопору за рахунок взаємодії газоподібних молекул з ТРГ є невеликою. Тому чутливість КМ в області концентрацій ТРГ  $\Theta \gg \Theta_c$  при дії газоподібних КМ – низька.

Найвища чутливість КМ спостерігається в області концентрацій  $\Theta_c \leq \Theta \ll 1$  (поблизу порога перколяції), коли  $R_{\text{KM}} \gg R_1$  і  $R_{\text{KM}} \sim R_2 + R_3$ . Дійсно, найбільш суттєво величина контактного електроопору  $R_1$  і зазор між фрактальними структурами ТРГ при дії газоподібних речовин може змінюватися, коли утворюється ННК з ТРГ, що проходить через увесь зразок КМ, тобто поблизу порогу перколяції. Цей факт пояснює суттєве збільшення швидкості наростання електричного опору поблизу порогу перколяції ( $\Theta \geq \Theta_c$ ) зразків КМ при дії газоподібних сполук. Проте різноманітні газоподібні сполуки можуть по-різному діяти як на полімер, так і на електропровідний компонент в залежності від характеристик компонентів КМ, їх хімічної природи та хімічного складу газової сполуки. Важливу роль відіграє хімія і фізика поверхонь КМ [8 – 12, 20].

Що стосується селективної здатності КМ при дії газоподібних сполук, то вона в значній мірі залежить від спорідненості цих сполук до полімеру або електропровідного компонента. Відомо [8], що ацетон і толуол мають високу спорідненість до ПВХ і



**Рис. 6** Залежність відносного електричного опору ( $\Delta R_x/R_0$ ) від часу впливу насичених парів різних газоподібних сполук для КМ на основі ПВХ і ТРГ. Вміст ТРГ 10 мас. % ( $\Theta = 0,068$  об'ємної частки). Газоподібні сполуки: 1 – ацетон; 2 – толуол; 3 – етанол; 4 – аміак. ↓ – початок процесу десорбції.

ПВХ нестійкий до дії цих розчинників. Проте даний полімер стійкий до водного розчину аміаку і етилового спирту.

Отже найбільш ймовірно, що більша чутливість КМ до дії парів ацетону, що спостерігається при малому вмісті ТРГ, пов'язана саме з великою спорідненістю ПВХ і ацетону і зумовлена адсорбцією, викликаною взаємодією типу диполь-диполь ацетону і молекулярних ланцюгів в ПВХ.

Оскільки ПВХ є електроізолятором, то адсорбційна взаємодія з кластерами ПВХ, розташованими на поверхні КМ, не може безпосередньо змінити електроопір зразка. Тим не менш, можна припустити, що ця взаємодія зприничує невеликий тепловий ефект і теплове розширення приповерхневого шару полімеру. Завдяки вищезазначеному ефекту збільшується зазор між фрактальними структурами та зменшується площа контактної плями між частинками ТРГ. В результаті цього явища буде спостерігатися збільшення контактної опору  $R_1$  і  $R_2$  та значень  $R_{\text{KM}}$ .

Отже, загальний відгук ЧЕ сенсора при дії газоподібних сполук залежить від сумарного вкладу всіх компонентів, що входять в КМ, їх вмісту, співвідношення, хімічної природи, а також хімічного складу газоподібних сполук.

Таким чином, нами одержана серія КМ на основі ПВХ і ТРГ. Ці матеріали мають широкий спектр електрофізичних властивостей ( $\rho_{\text{KM}}$  може змінюватися від  $10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  до  $10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ). Електропровідні матеріали, що мають  $\rho_{\text{KM}}$  в межах  $10^2 - 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  запропоновано для створення газосенсорних матеріалів. Вони мають час початкового відгуку менше 1 с, малий час адсорбції – десорбції за умови багаторазової експлуатації за нормальних температур (+10...+30 °C) та відбірку

сенсорна здатність до певних сполук.

## Висновки

1. Одержано серію КМ на основі ПВХ і ТРГ з широким спектром електрофізичних властивостей.
2. Встановлено взаємозв'язок між структурою, електрофізичними і сенсорними властивостями КМ в системі ПВХ – ТРГ. Показано, що ця система має один поріг перколяції.
3. Для прогнозування значень  $\rho_{\text{КМ}}$  від вмісту ТРГ запропоновано степеневий вираз, типовий для теорії перколяції.

Електропровідні матеріали з вмістом ТРГ 0,06 – 0,15 об'ємної частки запропоновано для створення сенсорів, чутливих до дії газоподібних сполук.

**Семко Л.С.** – д.т.н., Інститут хімії поверхні НАН України;  
**Кручек Я.І.** – аспірант, ІХП НАНУ  
**Шевляков Ю.А.** – к.фіз.-мат.н., с.н.с., ІХП НАНУ  
**Дзюбенко Л.С.** – к.х.н., с.н.с. ІХП НАНУ  
**Горбик П.П.** – д.фіз.-мат.н., пров. н.с. ІХП НАНУ  
**Чуйко О.О.** – д.х.н., академік НАНУ

- [1] Л.С. Семко. Одержання та застосування композиційних матеріалів на основі полімерів та терморозширеного графіту // *Хімічна промисловість України*, (4), сс. 50-53 (1997).
- [2] И.Г. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай. *Физико-химические свойства графита и его соединений*. Наукова думка, Киев. 200 с. (1990).
- [3] Л.С. Семко Сучасні підходи до створення макроструктури полімерних композиційних систем // *Хімічна промисловість України*, (4), С. 4650 (1997).
- [4] Л.С. Семко, И.Г. Черныш, Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй. Электрофизические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // *Пластические массы*. (8), С. 20 (1991).
- [5] Л.Л. Вовченко, Л.С. Семко, И.Г. Черныш, Л.Ю. Мацуй. Термо-ЭДС композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // *Неорганические материалы*. **26**(7), сс. 428-432 (1993).
- [6] L.S. Semko, R.E. Popov, V.L. Kochetov. Badanie wlasciwosci kompozytow z polipropilenu i grafitu termorozszerzalnego. Cz. 1. Wplyw procesu tworzenia klasterow skladnikow na wlasciwosci elektryczne kompozytow // *Polimery*. **42**(4). pp. 244-250 (1997).
- [7] Л.С. Семко, И.Г. Черныш, Н.И. Свинцицкий. Динамические механические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // *Проблемы прочности*. (7). сс. 84-91 (1994).
- [8] Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, Я.І. Кручек, О.О. Чуйко, П.П. Горбик. Вплив газоподібних сполук на електричні властивості вуглецьнаповнених полімерних композиційних матеріалів // *Доповіді НАН України*. (6). сс. 100-106 (2004).
- [9] Я.І. Кручек, Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, І.І. Гаращенко. Електрофізичні і сенсорні властивості композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену і графітів // *Хімія, фізика та технологія поверхні. Сб. наук.праць*. (Вип. 10). вид.: «КМ Академія», Київ. сс. 156-160 (2004).
- [10] Л.С. Семко, В.М. Огенько, Ю.А. Шевляков. Полимерные композиционные материалы для сенсоров газообразных соединений // *Book of abstracts of International conference: Functionalized materials: synthesis, properties and application*. – Kyiv, Ukraine, 24 – 29 September, 2002. ed. V.Zaitsev, Kyiv. pp. 287-288 (2002).
- [11] Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, Я.І. Кручек, И.И. Гаращенко. Особенности структурной релаксации в сенсорных системах, чувствительных к адсорбции газообразных соединений // *Materials of International Scientific-Practical Conference "Structural Relaxation in Solids" (Ukraine, Vinnitsa, May 13 – 15)*. Dov. Vinnitsa, Vinnitsa. pp. 210-212 (2003).
- [12] Я.І. Кручек, Л.С. Семко, Ю.А. Шевляков, І.І. Гаращенко Вплив особливостей поверхні графітів на електрофізичні і сенсорні властивості полімерних композиційних систем // *Тези доповідей Всеукраїнської конф. молодих вчених з актуальних питань хімії (Київ, 26-30 травня 2003 р.)*. Київ. С. 80 (2003).
- [13] Л.С. Семко, И.Г. Черныш, Р.Е. Попов, В.Ф. Грищенко. Вплив деяких характеристик терморозширеного графіту на електричні властивості композиційних матеріалів на його основі // *Хімічна промисловість України*. (5). сс. 5-10 (1995).
- [14] Б. Ки. *Новейшие методы исследования*. Мир, М. 571 с. (1966).
- [15] Бойер. *Переходы и релаксационные явления в полимерах* Пер. с англ. Мир, М. 384 с. (1968).
- [16] А.Л. Эфрос. *Физика и геометрия беспорядка*. Наука, М. 176 с. (1982).
- [17] В.Е. Харитонов. *Диэлектрические материалы с неоднородной структурой*. Радио и связь, М. 127 с. (1983).
- [18] П.М.Таланчук, С.П.Голубков, В.П. Маслов и др. *Сенсоры в контрольно-измерительной технике*. Техника, Киев. 175 с. (1991).
- [19] Б.Ш. Галямов, С.А. Завьялов, Л.Ю. Куприянов // *Журнал физической химии*. **74**. С. 459 (2000).
- [20] М. Джейкок, Дж. Парфит *Химия поверхности раздела фаз / Пер. с англ.* Мир, М. 269 с. (1984).

L.S. Semko, Ya.I. Kruchek, Yu.A. Shevlyakov, L.S. Dzyubenko, P.P. Gorbik, O.O. Chuiko

## **Intercoupling between structure, electro-physical and sensory properties of the composition materials based on polyvinylchloride and thermo expanded graphite**

*Institute of surface chemistry, National Academy of Science of Ukraine*  
[user@surfchem.freenet.kiev.ua](mailto:user@surfchem.freenet.kiev.ua)

The intercoupling between structure, electro-physical and sensory properties of the composition materials (CM) based on polyvinylchloride (PVC) and thermoexpanded graphite (TEG) are determined. This system has only one percolation threshold. For prediction of the resistance values dependence on TEG concentration, a typical for the percolation theory equation is proposed. A series of CM based on PVC and TEG with wide electro-physical properties are produced. For the sensors producing, electro conducting materials with the TEG contains 0.06 – 0.15 volume part are proposed.