

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.De, 72.80.Tm, 81.05.Lg, 81.05.Qk, 81.05.ue, 83.85.Vb

Электrofизические и термомеханические свойства сегрегированных полимерных систем, содержащих углеродные наполнители

А. В. Маруженко^{1,2}, Е. П. Мамуня¹, S. Pruvost², G. Boiteux³

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

²*Université de Lyon, INSA Lyon,
Ingénierie des Matériaux Polymères,
UMR CNRS 5223,
69 621 Villeurbanne Cedex, France*

³*Université de Lyon, Université Lyon 1,
Ingénierie des Matériaux Polymères,
UMR CNRS 5223,
69 622 Villeurbanne Cedex, France*

Исследованы электрические и механические свойства полимерных композитов с карбоновым микро- (антрацит — А), нано- (графен — Гр) и гибридным наполнителем (графен/антрацит — Гр/А) со статистическим и сегрегированным распределением наполнителя в полимерной матрице. Показано, что величина порога перколяции для сегрегированной системы на порядок ниже, чем в случае статистического распределения, а для систем, содержащих наноразмерный наполнитель, значительно ниже, чем для композита с микронаполнителем. Гибридный наполнитель графен–антрацит (Гр/А) демонстрирует порог перколяции ниже рассчитанного по правилу смеси. Синергизм влияния микро- и нанопополнителей объясняется бриджинг-эффектом, который обусловлен расположением наночастиц в промежутках между микрочастицами наполнителя. Тангенс механических потерь в области температуры плавления образует пик при увеличении концентрации наполнителя в композитах с индивидуальным наполнителем, что можно объяснить возрастанием потерь, связанных с трением частиц. В композиции с гибридным наполнителем этот эффект ослаблен ввиду того, что чередование микро- и наночастиц в стенке каркаса снижает взаимное механическое воздействие соседних частиц.

Досліджено електричні та механічні властивості полімерних композитів з карбоновим мікро- (антрацит — А), нано- (графен — Гр) та гібридним наповнювачем (графен/антрацит — Гр/А) зі статистичним і сег-

регованим розподілом наповнювача у полімерній матриці. Показано, що величина порогу перколяції для сегрегованої системи на порядок нижча, аніж для систем зі статистичним розподілом, а для системи з нанорозмірним наповнювачем — значно нижча, аніж для композиту з мікронаповнювачів. Гібридний наповнювач графен–антрацит (Gr/A) демонструє поріг перколяції нижче розрахованого за правилом суміші. Синергізм впливу мікро- та нанонаповнювачів пояснюється бріджинг-ефектом, який зумовлений розташуванням наночастинок у проміжках між мікрочастинками наповнювача. Тангенс механічних втрат в області температури топлення утворює пік при збільшенні концентрації наповнювача у композитах з індивідуальним наповнювачем, що можна пояснити зростанням втрат, пов'язаних із тертям частинок. У композиції з гібридним наповнювачем цей ефект ослаблений з огляду на те, що чергування мікро- та наночастинок у стінці каркаса зменшує механічний вплив сусідніх частинок.

The electrical and mechanical properties of polymer composites with the carbon micro- (anthracite—A), nano- (graphene—Gr), and hybrid filler (graphene/anthracite—Gr/A) with the statistical and segregated distribution of filler in the polymer matrix are studied. As shown, the value of the percolation threshold for a segregated system is of the order of magnitude lower than for a statistical distribution, and for systems containing nanosize filler, it is much lower than for a composite with microfiller. The hybrid graphene–anthracite filler (Gr/A) shows a percolation threshold below the rule-calculated mixture. Synergism of the influence of the micro- and nanofillers is explained by the bridging effect, which is caused by the arrangement of nanoparticles in the gaps between the microparticles of filler. The tangent of mechanical losses in the region of the melting temperature forms a peak with an increase in the filler concentration in composites with single filler, which can be explained by the increase in losses due to friction of the particles. In systems with the hybrid filler, this effect is less because the mixture of micro- and nanoparticles in the carcass wall reduces the mechanical influence of adjacent particles.

Ключевые слова: полимерные композиты, карбоновые микро- и нанонаполнители, сегрегированные системы, электропроводность, механические потери.

Ключові слова: полімерні композити, карбонові мікро- та нанонаповнювачі, сегреговані системи, електропровідність, механічні втрати.

Key words: polymer composites, carbon micro- and nanofillers, segregated systems, electrical conductivity, mechanical losses.

(Получено 30 января 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегрегированные полимерные системы в последнее время при-

влекают большое внимание исследователей в связи с возможностями, которые они открывают для создания СМАРТ материалов [1–3]. Основой этих систем являются полимерная матрица, в которой проводящий наполнитель образует регулярную упорядоченную структуру. Такой тип структурной организации наполнителя обеспечивает высокие электро- и термофизические свойства композитов, при низком содержании наполнителя, что обеспечивает высокую электропроводность при относительно низком пороге перколяции, а также сохранение механических характеристик присущих чистому полимеру.

Переход «диэлектрик–проводник» в полимерах осуществляется за счёт введения в них электропроводящих наполнителей. Для получения широкого диапазона электропроводности используются наполнители с металлическими или карбоновыми частицами разной формы и дисперсности [4–8]. Часто в роли проводящего наполнителя выступают микро/наночастицы карбона, такие как сажа, графен, терморасширенный графит и т.д. [9–11]. Однако, при случайном распределении наполнителя, высокие значения электропроводности требуют относительно высокой концентрации проводящей фазы, что отрицательно сказывается на механических свойствах композита, его перерабатываемости и не всегда экономически выгодно.

Системы со случайным и сегрегированным распределением наночастиц угля в матрице полипропилена сравнили и проанализировали в работе [12]. Результаты измерения электрического сопротивления систем на постоянном токе показали существенное различие порогов перколяции — $\varphi_c = 2,75$ об.% и $\varphi_c = 0,37$ об.% соответственно. Было получено улучшение механических свойств для систем с сегрегированным распределением в сравнении со случайным, особенно при высоких концентрациях наполнителя.

Положительное влияние сегрегированной структуры на механические свойства композита также было зафиксировано в работе [13]. Образцы были приготовлены по латекс технологии и, в результате, представляли сегрегированную систему из натурального каучука и углеродных нанотрубок. Порог перколяции электропроводности системы составлял $\varphi_c = 0,043$ об.%, однако максимальное значение проводимости было менее 10^{-6} См/см при 2 об.% наполнителя. Образцы с 1 об.% нанотрубок показали существенное улучшение, в сравнении с ненаполненными образцами, механических свойств, таких как предел прочности, удлинение при разрыве, модуль упругости и прочность на разрыв.

В работе [14] были исследованы сегрегированные системы на основе полифениленсульфида и углеродных нанотрубок, путём механического смешивания и последующего прессования с максимальной концентрацией наполнителя 10 масс.%. Термоанализ

показал сдвиг температуры кристаллизации наполненных систем к более высоким температурам, что объясняется наличием нуклеатора в виде нанотрубок. Значения электропроводности варьировались от $\sim 10^{-10}$ См/см для ненаполненного образца до $\sim 0,1$ См/см для 10 масс.%, что позволило их испытать в роли нагревательных элементов — максимальная температура нагрева 190°C достигалась за ~ 10 с и могла регулироваться.

Влияние условий формирования сегрегированной структуры было исследовано в работе [15]. Для исследований были подготовлены системы на основе СВМПЭ, наполненного нитридом бора и гибридным наполнителем — нитрид бора–углеродные нанотрубки. Результаты экспериментов показали более высокую теплопроводность сегрегированных систем с гибридным наполнителем, а так же существенное влияние температуры и давления компактирования образцов на тепловые свойства систем.

Целью данной работы являлось исследование электрофизических свойств и термомеханических характеристик композитов с сегрегированной структурой углеродных нано- и микронаполнителей, а также гибридного микро/нано-наполнителя.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Испытуемые системы были наполнены термообработанным антрацитом (А) и графеном (Гр). Антрацит является перспективным наполнителем с возможностью эксфолиации и функционализации исходного материала, приближая его структурные и физические свойства к свойствам графена [16]. Антрацит представлял собой микронаполнитель со средним размером частиц 3 мкм, который термически обрабатывался в инертной атмосфере (N_2) до 2000°C для получения наполнителя с упорядоченной слоистой

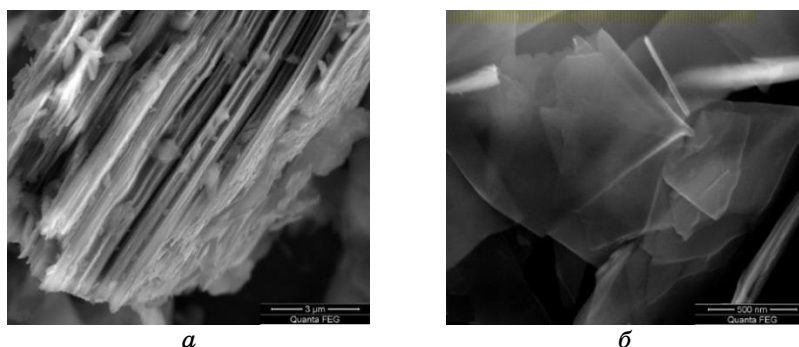


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ термообработанного антрацита (а) и графена (б) [16].¹

структурой — термообработанного антрацита (рис. 1, а). Плотность полученного материала $1,8 \text{ г/см}^3$.

Графен фирмы Angstrom Materials (США) имел плотность $1,89 \text{ г/см}^3$, удельную поверхность $400\text{--}800 \text{ м}^2/\text{г}$ и размерность частиц $XU < 10 \text{ мкм}$, $Z < 3$ слоёв. Изображения СЭМ слоёв графена представлены на рис. 1, б.

В качестве полимерной матрицы для сегрегированных систем использовался сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) Hostalen GUR, тип GHR 8110, производства Hoechst AG (Германия). Плотность полимера составляла $0,93 \text{ г/см}^3$ и температура плавления — 135°C . СВМПЭ был фракционирован ситовым методом и для исследований выбрана фракция с размерностью $90\text{--}125 \text{ мкм}$.

Системы с гомогенным распределением наполнителя основывались на полипропилене (ПП) производства Hoechst AG (Германия), основные параметры которого составляли: плотность $0,95 \text{ г/см}^3$, температура плавления 165°C и показатель текучести расплава 7 г/10 мин .

Образцы с сегрегированной структурой были приготовлены методом горячего компактирования (прессования). На первом этапе получали однородную механическую смесь порошка СВМПЭ и карбонового наполнителя. Наполнитель распределяли по поверхности частицы полимера путём тщательного перемешивания компонентов в фарфоровой ступке для получения покрывающего карбонового слоя на поверхности полимерных гранул. На втором этапе смесь помещалась в стальную пресс-форму закрытого типа, разогретую до 160°C , и компактировалась в течение 5 мин при давлении 20 МПа с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Система с гибридным типом наполнителя графен-термообработанный антрацит (Гр/А) готовилась с объёмным соотношением наполнителей $1/3$.

Система со случайным распределением наполнителя, — ПП+А, — готовилась путём гомогенизации наполнителя в расплаве полимера на одношнековом лабораторном экструдере с $L/D = 20$ и температурой головки 180°C . Экструдат дробился на гранулы диаметром $1\text{--}2 \text{ мм}$, из которых прессовали образцы при температуре 180°C и давлении 20 МПа .

Для измерения электрической проводимости, образцы были приготовлены в форме дисков с диаметром 30 мм и толщиной $1,5 \text{ мм}$. Для динамического механического анализа использовали прямоугольные образцы с размерами $30 \times 4,0 \times 1,5 \text{ мм}$.

Электропроводность на постоянном токе измеряли двухэлектродным методом — образец помещали между двумя стальными электродами с напряжением 100 В . Измерения проводили с по-

мощью тераомметра Е6-13 («Радиотехника», Латвия). Значения электропроводности рассчитывали по формуле:

$$s = \frac{1}{R} \frac{h}{S}, \quad (1)$$

где R — экспериментально полученное электрическое сопротивление образца; h — толщина образца; S — площадь образца. Образцы с высокой электропроводностью ($> 10^{-1}$ См/см) измерялись 4-зондовым методом с помощью цифрового мультиметра Rigol DM3058 (Rigol, США).

Степень кристалличности, температуры плавления и кристаллизации были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Q2000 (TA Instruments, США) со скоростью нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Степень кристалличности полимера и композитов на его основе была рассчитана по формуле:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 W} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ΔH_0 — энтальпия чистого кристалла полиэтилена (291 Дж/г [11]); ΔH_m — энтальпия плавления образцов, рассчитанная из кривых ДСК; W — массовая часть полимера в композите.

Динамический механический анализ (ДМА) был выполнен на реометре AR2000 (TA Instruments, США) в торсионном режиме и температурном диапазоне $25\text{--}170^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Частота измерений 1 Гц, деформация кручения не превышала $0,5\%$.

Исследования микроструктуры проводились на оптическом микроскопе Carl Zeiss Primo Star в трансмиссионном режиме на срезах толщиной 20 мкм, подготовленных с помощью микротом.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты оптической микроскопии систем со случайным и сегрегированным распределением наполнителя приведены на рис. 2.

На рисунке 2, *a* приведена микроскопия системы ПП + А со статистическим распределением наполнителя (концентрация 2 об. %). На рисунке видно гомогенное распределение наполнителя с отсутствием проводящих кластеров. В сегрегированных системах частицы наполнителя локализованы на границах полимерных гранул. При малом содержании наполнителя частицы наполнителя находятся на большом расстоянии друг от друга и их распределение близко к статистическому. При увеличении содержания наполнителя, когда частицы наполнителя покрывают

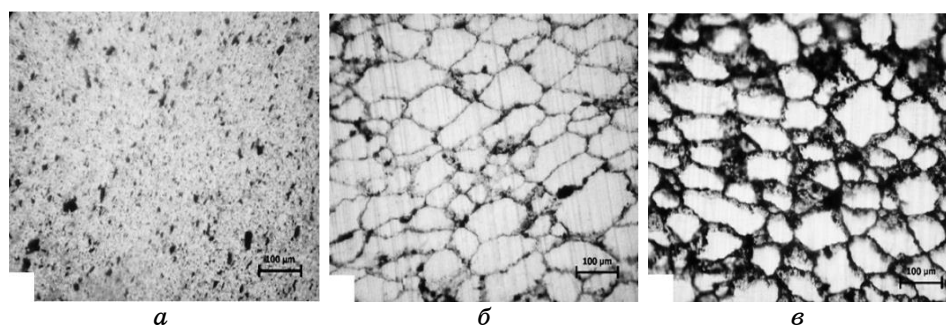


Рис. 2. Результаты оптической микроскопии образцов с гомогенным распределением наполнителя — ПП + 2 об.% А (*a*) и сегрегированным — СВМПЭ + 1 об.% А (*b*) и СВМПЭ + 3 об.% А (*в*).²

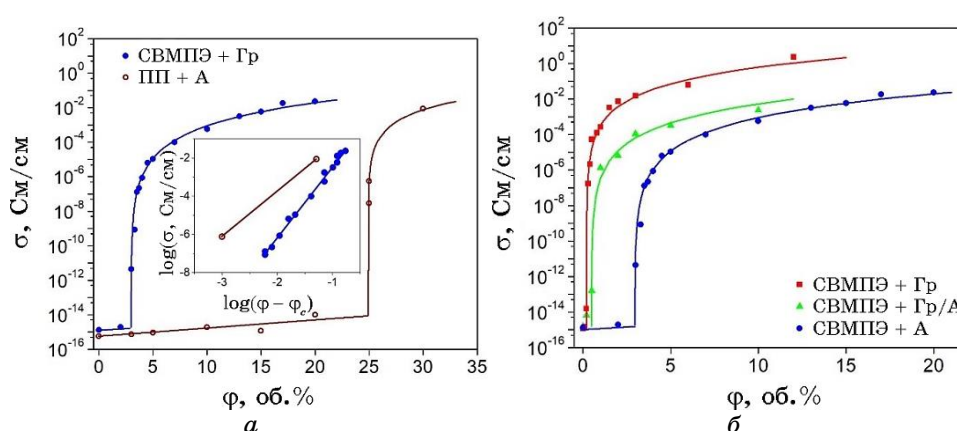


Рис. 3. (*a*) Зависимость электропроводности от концентрации для систем с сегрегированной структурой СВМПЭ + А и с гомогенным (статистическим) распределением наполнителя ПП + А; (*б*) сравнение концентрационных зависимостей электропроводности для сегрегированных систем с гибридным наполнителем.³

полимерные гранулы в один слой, образуется проводящий каркас и в композите возникает электропроводность (рис. 2, б). При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя на границе между гранулами полимера (рис. 2, в), стенки каркаса утолщаются, что приводит к росту проводимости композита.

Электропроводность систем σ , как функция объёмной концентрации наполнителя ϕ , приведена на рис. 3. Электропроводность всех систем резко увеличивается на порядки при достижении порога перколяции ϕ_c , т.е. концентрации, при которой формируется как минимум один проводящий кластер [17].

ТАБЛИЦА 1. Параметры перколяционного уравнения (3).⁴

Композит	σ_0 , См/см	φ_c , об. %	t
ПП + А	$9,6 \cdot 10^0$	24,8	2,4
СВМПЭ + А	$9,6 \cdot 10^0$	2,95	3,5
СВМПЭ + Гр	$6,6 \cdot 10^2$	0,21	3,0
СВМПЭ + Гр/А	$1,3 \cdot 10^1$	0,49	3,3

Поведение электропроводности систем выше порога перколяции хорошо описывается известной перколяционной моделью [18]:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (3)$$

где φ — объёмная концентрация наполнителя; φ_c — порог перколяции системы; σ_0 — параметр электропроводности системы, определяемый величиной электропроводности наполнителя; t — критический индекс. Последние три параметра модели определялись с помощью фиттинга экспериментальных результатов на графике в двойных логарифмических координатах $\lg \sigma \sim \lg(\varphi - \varphi_c)$. Пример фиттинга данных изображён на врезке к рис. 3, а. Перколяционные параметры систем приведены в таблице 1.

Рисунок 3, а демонстрирует существенное отличие поведения электропроводности систем с гомогенным распределением частиц (ПП + А) и с сегрегированной структурой (СВМПЭ + А). Данные таблицы 1 показывают значение порога перколяции сегрегированной системы на порядок ниже, чем для композита с однородным распределением наполнителя. Такой эффект объясняется особенностями сегрегированной структуры композита, в котором весь наполнитель располагается на границах между полимерными гранулами, что приводит к образованию проводящего каркаса, в котором локальная концентрация наполнителя φ_{loc} значительно превышает среднюю концентрацию φ , отнесённую ко всему объёму образца: $\varphi_{loc} > \varphi$ [7, 19].

Критический индекс t сегрегированной системы превышает теоретическое значение $t \approx 2$. Теоретическое обоснование влияния распределения наполнителя на величину критического индекса было описано в работе [20] и неоднократно подтверждалось экспериментальными данными [21, 22]. В работе [23] высокие значения критического индекса t объясняются эволюцией сетки проводящей фазы, формой наполнителя и, как в нашем случае, его нестатистическим распределением. Также на значения t влияет взаимодействие частиц наполнителя с полимером и контактные сопротивления между проводящими частицами [24].

На рисунке 3, б приведены сравнительные результаты электропроводности систем с микронаполнителем СВМПЭ + А, нанонаполнителем СВМПЭ + Гр и гибридным наполнителем СВМПЭ + Гр/А с соотношением микро/микронаполнителей 1 к 3. Самый низкий порог перколяции наблюдался у системы с нанонаполнителем СВМПЭ + Гр — 0,21 об.%, самый высокий — 2,95 об.% у системы с микронаполнителем СВМПЭ + А. У композитов с гибридным наполнителем порог перколяции составляет 0,49 об.%, притом, что теоретическое значение, полученное по правилу смеси, составляет 2,3 об.%. Такое сильное снижение реального значения порога перколяции по сравнению с расчётным является следствием эффекта синергизма при комбинации микро/нанонаполнителя [25].

Этот синергизм может быть объяснён бриджинг-эффектом, при котором частицы наполнителя наноразмеров распределяются в промежутках между микрочастицами и соединяют их, чем обеспечивают перенос заряда при концентрации наполнителя, существенно меньше расчётной, которая подразумевает статистическое распределение обоих типов наполнителя. Похожие синергические эффекты были получены также при смешивании карбоновых наполнителей наноразмерного типа, таких как графен, нанотрубки и наночастицы сажи [26, 27].

Результаты исследования термических свойств композитов с гибридным типом наполнителя методом дифференциальной сканирующей калориметрии приведены на рис. 4. Из полученных термограмм, определяли значения температуры кристаллизации, плавления и рассчитывали степень кристалличности полимерной фазы в композитах по формуле (2). Перечисленные параметры

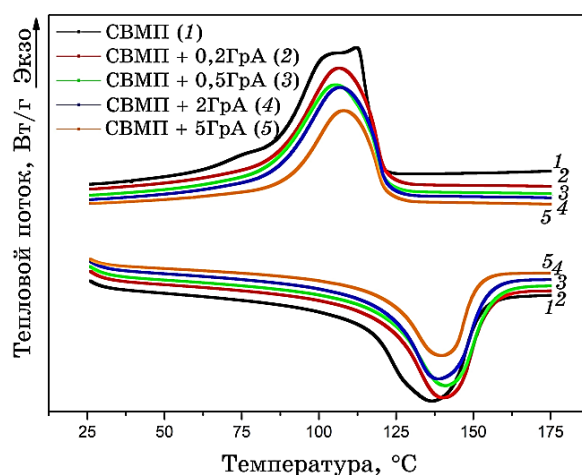


Рис. 4. Термограммы плавления и кристаллизации полимерных композитов с гибридным наполнителем.⁵

ТАБЛИЦА 2. Параметры сегрегированных систем, рассчитанные из термограмм. Концентрации наполнителей приведены в объёмных процентах.⁶

Композит	$\chi_c, \%$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
СВМПЭ	36,6	111,9	137,3
СВМПЭ + 2А	36,3	103,5	137,2
СВМПЭ + 5А	38,1	104,3	138,4
СВМПЭ + 10А	36,8	108,2	136,8
СВМПЭ + 15А	35,0	109,4	138,1
СВМПЭ + 20А	37,6	112,8	136,2
СВМПЭ + 0,2Гр	41,2	109,9	133,3
СВМПЭ + 1Гр	40,7	105,9	137,3
СВМПЭ + 2Гр	40,0	107,4	137,6
СВМПЭ + 0,2(Гр/А)	37,4	113,5	134,6
СВМПЭ + 0,5(Гр/А)	35,6	106,8	136,4
СВМПЭ + 2(Гр/А)	34,9	106,7	136,6
СВМПЭ + 5(Гр/А)	32,6	105,7	138,2

приведены в табл. 2.

Температура плавления $T_{пл}$ для всех систем практически неизменна, что свидетельствует об отсутствии влияния карбоновых микро- и нанонаполнителей на процесс плавления полимера. Однако было найдено существенное влияние концентрации наполнителя и его размера на поведение температуры кристаллизации $T_{кр}$. Системы демонстрируют существенное снижение $T_{кр}$ при введении небольшого объёма наполнителя (для композитов с графеном этот объем составлял 1 об.%) и её последующее повышение с увеличением содержания наполнителя. В последнем случае наполнитель выступает в роли нуклеатора и способствует кристаллизации полимерной фазы.

Кривые ДМА (зависимость модуля сдвига G' и потерь G'' от температуры) для композита с гибридным наполнителем показаны на рис. 5, а. Кривые имеют типичную форму с резким уменьшением интенсивности в области предплавления [28, 29].

На рисунках 5, б, в, г показаны зависимости тангенса механических потерь $\tan(\delta)$ от температуры для гибридной системы (рис. 5, в) и композитов СВМПЭ + А (рис. 5, б) и СВМПЭ + Гр (рис. 5, г). В области 70°C тангенс механических потерь для всех систем демонстрирует переход, соответствующий α -релаксации [30–32], которую традиционно объясняют увеличением мобильности ламелей полимера. Эксперимент показал, что температура данного перехода не зависит от размера наполнителя, или его концентрации,

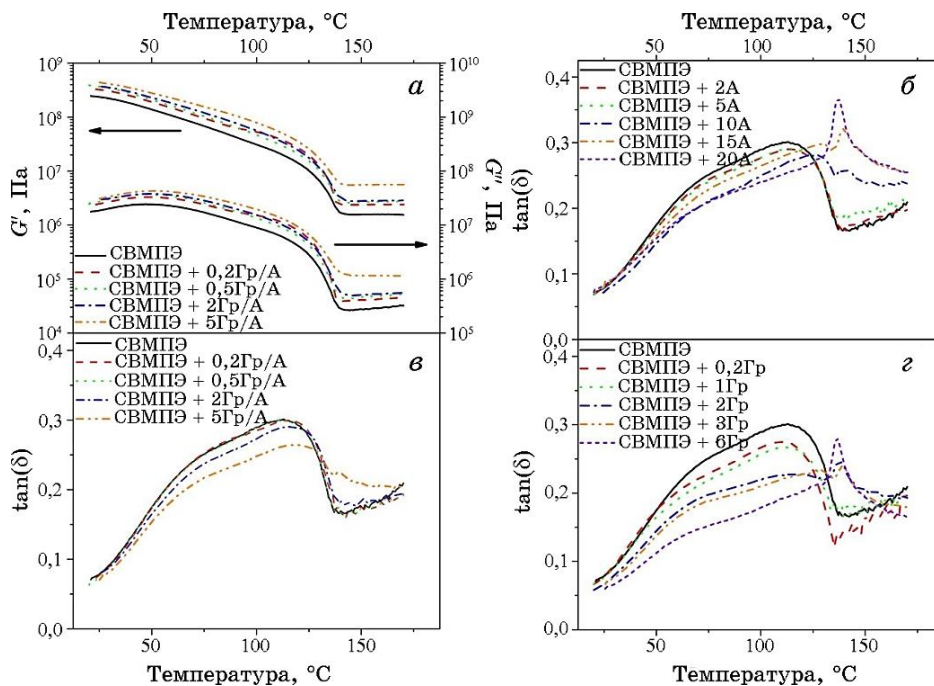


Рис. 5. Результаты динамического механического анализа сегрегированных систем с разными типами карбоновых наполнителей. Динамический модуль сдвига G' и потерь G'' (рис. 5, а) для системы с гибридным наполнителем и тангенс механических потерь $\tan(\delta)$ (Рис. 5, б, в, г) всех испытуемых систем.⁷

что соответствует отсутствию изменений температуры плавления у композитов.

Как видно, при температуре плавления в композитах с индивидуальными наполнителями наблюдается появления пика потерь с увеличением содержания наполнителя. Этот эффект объясняется появлением трения между частицами при их большой концентрации [33]. В то же время, композиция с гибридным наполнителем показывает отсутствие такого эффекта при содержании 5% наполнителя, тогда как в композите СВМПЭ + Gr пик возникает при 2% графена. Очевидно, чередование микро- и наночастиц в стенке каркаса снижает взаимное механическое воздействие соседних частиц.

4. ВЫВОДЫ

Формирование сегрегированной структуры, в которой наполнитель локализован на поверхности гранул полимера, приводит к

образованию объёмного проводящего каркаса в объеме полимерной матрицы и значительно снижает порог перколяции систем, что объясняется высокой локальной концентрацией наполнителя в стенке проводящего каркаса.

Показано, что величина порога перколяции для сегрегированной системы СВМПЭ + А на порядок ниже, чем в случае статистического распределения, а для систем, содержащих наноразмерный наполнитель, значительно ниже, чем для композита с микронаполнителем.

Гибридный наполнитель графен-антрацит (Гр/А) демонстрирует порог перколяции ниже рассчитанного по правилу смеси. Синергизм влияния микро- и нанонаполнителя объясняется бриджинг-эффектом, который обусловлен расположением наночастиц в промежутках между микрочастицами наполнителя.

Тангенс механических потерь в области температуры плавления образует пик при увеличении концентрации наполнителя в композитах с индивидуальным наполнителем, что можно объяснить возрастанием потерь, связанных с трением частиц. В композиции с гибридным наполнителем этот эффект ослаблен ввиду того, что чередование микро- и наночастиц в стенке каркаса снижает взаимное механическое воздействие соседних частиц.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. Huan, Z. Yi-Chuan, C. Tao, Z. Bao-Qing, and L. Zhong-Ming, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, No. 25: 1907 (2010).
2. M. Knite, K. Ozols, J. Zavickis, V. Tupureina, I. Klemenoks, and R. Orlovs, *J. Nanosci. and Nanotech.*, **9**, No. 6: 3587 (2009).
3. A. C. Clark, S. P. Ho, and M. LaBerge, *Tribol. Int.*, **39**, No. 11: 1327 (2006).
4. Ye. Mamunya, E. Privalko, Ye. Lebedev, V. Privalko, F. Balta Calleja, and P. Pissis, *Macromol. Symp.*, **169**, No. 1: 297 (2001).
5. G. Gelves, M. Al-Saleh, and U. Sundararaj, *J. Mater. Chem.*, **21**, No. 3: 829 (2011).
6. T. Deplancke, O. Lame, S. Barrau, K. Ravi, and F. Dalmas, *Polymer*, **111**: 204 (2017).
7. R. P. Kusy, *J. Appl. Phys.*, **48**, No. 12: 5301 (1977).
8. S. Miriyala, Y. Kim, L. Liu, and J. Grunlan, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**: 2399 (2008).
9. H. Hu, G. Zhang, L. Xiao, H. Wang, Q. Zhang, and Z. Zhao, *Carbon*, **50**, No. 12: 4596 (2012).
10. J. Gao, Z. Li, Q. Meng, and Q. Yang, *Mater. Lett.*, **62**, No. 20: 3530 (2008).
11. J. Thomassin, C. Jérôme, T. Pardoën, C. Bailly, I. Huynen, and C. Detrembleur, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.*, **74**, No. 7: 211 (2013).
12. T. Gong, S. P. Peng, R. Y. Bao, W. Yang, B. H. Xie, and M. B. Yang, *Compos. Part B: Eng.*, **99**: 348 (2016).
13. N. George, P. K. Bipinbal, B. Bhadrán, A. Mathiazhagan, and R. Joseph, *Polymer*, **112**: 264 (2017).

14. T. J. Yoo, E. B. Hwang, and Y. G. Jeong, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **91**: 77 (2016).
15. P. G. Ren, S. Y. Hou, F. Ren, Z. P. Zhang, Z. F. Sun, and L. Xu, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **90**: 13 (2016).
16. S. Pusz, U. Szeluga, B. Nagel, S. Czajkowska, H. Galina, and J. Strzezik, *Polym. Compos.*, **36**: 336 (2014).
17. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko, E. Lebedev, V. Levchenko, O. Chervakov, O. Matkovska, and O. Sverdlikovska, *Electroactive Polymer Materials* (Kyiv: Alpha-Reklama: 2013) (in Ukrainian); Є. П. Мамуня, М. В. Юрженко, Є. В. Лебедєв, В. В. Левченко, О. В. Черваков, О. К. Матковська, О. С. Сverdlikovska, *Електроактивні полімерні матеріали* (Київ: Альфа-Реклама: 2013).
18. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London: CRC Press: 1994).
19. N. Lebovka, M. Lisunova, Y. P. Mamunya, and N. Vygornitskii, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, No. 10: 2264 (2006).
20. P. M. Kogut and J. P. Straley, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**, No. 11: 2151 (1979).
21. Y. Mamunya, A. Boudenne, N. Lebovka, L. Ibos, Y. Candau, and M. Lisunova, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, No. 9: 1981 (2008).
22. D. S. McLachlan, C. Chiteme, W. D. Heiss, and J. Wu, *Phys. B: Condens. Matter*, **338**, Nos. 1–4: 261 (2003).
23. V. Levchenko, Y. Mamunya, G. Boiteux, M. Lebovka, P. Alcouffe, G. Seytre, and E. Lebedev, *Eur. Polym. J.*, **47**, No. 7: 1351 (2011).
24. E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, and E. V. Lebedev, *Polym. Compos.*, **16**, No. 4: 319 (1995).
25. U. Szeluga, B. Kumanek, and B. Trzebicka, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **73**: 204 (2015).
26. P. C. Ma, M. Y. Liu, H. Zhang, S. Q. Wang, R. Wang, K. Wang, Y. K. Wong, B. Z. Tang, S. H. Hong, K. W. Paik, and J. K. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, No. 5: 1090 (2009).
27. M. H. Al-Saleh, *Synth. Met.*, **209**: 41 (2015).
28. D. I. Chukov, A. A. Stepashkin, A. V. Maksimkin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, K. V. Kuskov, and V. I. Bugakov, *Compos. Part B*, **76**: 79 (2015).
29. A. Mierczynska, M. Mayne-L'Hermite, G. Boiteux, and J. K. Jeszka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**: 158 (2007).
30. M. A. Pegoretti, C. Migliaresi, and G. Marom, *Compos. Sci. Technol.*, **60**: 1181 (2000).
31. Z. You and D. Li, *Mater. Lett.*, **112**: 197 (2013).
32. R. F. Landel and L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites. Second Edition* (Boca Raton, Florida: CRC Press: 1993).

¹*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 48, Kharkivske Shose, UA-02160 Kyiv, Ukraine*

²*Université de Lyon, INSA Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223, 69 621 Villeurbanne Cedex, France*

³*Université de Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères,*

UMR CNRS 5223,
69 622 Villeurbanne Cedex, France

- ¹ **Fig. 1.** SEM images of the thermally treated anthracite (*a*) and graphene (*б*) [16].
- ² **Fig. 2.** Results of the optical microscopy of the samples with random filler distribution PP + 3 vol.% A (*a*) and segregated UHMWPE + 1 vol.% A (*б*) and UHMWPE + 3 vol.% A (*в*).
- ³ **Fig. 3.** (*a*) The electrical conductivity versus conductive filler content for the system with segregated structure UHMWPE + A and random filler distribution PP + A; (*б*) comparison of concentration dependences of electrical conductivity for segregated systems.
- ⁴ **TABLE 1.** Percolation equation parameters (3).
- ⁵ **Fig. 4.** Thermograms of the melting and crystallization processes for polymer composites with hybrid filler.
- ⁶ **Table 2.** Parameters of the segregated systems, calculated from the thermograms. Filler concentrations are given in volume-percentages.
- ⁷ **Fig. 5.** Results of the dynamic-mechanical analysis of segregated systems filled with different types of carbon fillers. Dynamic shear modulus G' and shear loss modulus G'' (Fig. 5, *a*) for the system with hybrid filler and mechanical loss coefficient $\tan(\delta)$ (Fig. 5, *б, в, з*) for all investigated systems.