Рівненський державний гуманітарний університет
Міністерство освіти і науки України
Інститут хімії високомолекулярних сполук
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛЯШУК ТАРАС ГРИГОРОВИЧ

УДК 53.096:537.226.538.95

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ МОРФОЛОГІЧНОЇ ГЕТЕРОГЕННОСТІ НА РЕЛАКСАЦІЙНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОНАПОВНЕНОГО ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

01.04.19 – фізика полімерів
фізико – математичні науки
Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико – математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ Т.Г. Ляшук

Науковий керівник:
Колупаєв Борис Сергійович
доктор хімічних наук, професор

Рівне – 2020

АНОТАЦІЯ

Ляшук Т.Г. Вплив морфологічної гетерогенності на релаксаційні та теплофізичні властивості нанонаповненого полівінілхлориду. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико – математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.19 „Фізика полімерів". – Рівненський державний гуманітарний університет, Рівне. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2020.

Дисертація присвячена дослідженню впливу морфологічної гетерогенності на релаксаційні та теплофізичні властивості нанокомпозитів на основі полівінілхлориду (ПВХ). Літературний огляд показав, що існує чітка ієрархія морфологічної гетерогенності полімерних систем, джерелами якої, виступають як внутрішні (структурні морфози) так і зовнішні (поля різної фізичної природи) фактори. Загальною характеристикою таких систем є існування кінетичних мікрофаз, які реєструються прямими методами у вигляді власних сигналів в релаксаційно – спектроскопічних дослідженнях. При цьому, до систем з вираженою морфологічною гетерогенністю, окрім кристало – аморфних, зшитих, гетеросополімерів і сумішів, слід віднести і наповнені полімери. Проте питання наявності додаткових мікрофаз, у випадку гнучколанцюгових полімерів, наповнених нанодисперсними металами, залишається практично не з'ясованим, рівно як і поводження їх в зовнішніх полях різної фізичної природи.

В якості досліджуваних композитів виступали наповнені ПВХ – системи, отримані в технологічному режимі температура – тиск ($T = 410\text{K},\ p = 10\text{МПа}$). Для експерименту був вибраний ПВХ, отриманий суспензійним (С5/С65/С70) та латексним (Л5) методами, попередньо очищений переосадженням з розчину, що дозволило позбутися низькомолекулярних домішок, залишків ініціатора, емульгаторів і захисних колоїдів. Наповнювачами ПВХ виступали нанодисперсні порошки металів (мідь [Cu] та ніхром [Ni80Cr20]), об'ємний вміст яких становив $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}50)$об.%. Частинки наповнювача отримували з допомогою

електричного вибуху провідника (ЕВП) та електрохімічним методом (ЕХМ), з використанням ультразвукового поля. Для дослідження будови кристалів і визначення середнього розміру наночастинок використовували метод ренгенофазного аналізу (Дебая, Шеррера). Розрахунки показали, що ефективні геометричні характеристики наночастинок складали: Cu (ЕВП) – (39 ± 7); NiCr (ЕВП) – (37 ± 5) та Cu (ЕХМ) – (34 ± 4) (нм), відповідно.

Методом вольт – амперної характеристики, використовуючи методику трьохелектродної комірки, досліджено і проаналізовано електропровідні властивості досліджуваних систем. Вимірювання проводилися при зміні величини напруженості електричного поля (ЕП) в межах $(0 < E \le 10^5)\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$. При цьому, швидкість нагрівання/охолодження композитів складала 3К/хв, з температурним гістерезисом $\pm 0{,}1\text{K}$, в області $(298 \le T \le 373)\text{K}$ дії температурного поля (ТП). Результати дослідження встановили факт початку зародження перколяції електропровідності $(\sigma = 3{,}43 \cdot 10^{-13}\text{См} \cdot \text{м}^{-1})$ для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $\varphi \ge 0{,}06\text{об.\%Cu}$. При цьому, на ізотермах концентраційної залежності електропровідності спостерігається збільшення величини σ на десятковий порядок по відношенню до вихідного ПВХ. В свою чергу, ізотермічним кривим, притаманна наявність максимуму для композиту з $\varphi = 0{,}08\text{об.\%Cu}$, що характерно для системи з мінімальною ентропією. Пояснення результатів експерименту проведено з використанням поняття структурно – кінетичної активності (СКА, α) нанодисперсного наповнювача, яке прямим чином засвідчує наявність в досліджених системах додаткових носіїв електричного струму. Використовуючи результати експериментальних досліджень з об'ємної дилатометрії гетерогенних полімерних систем (ГПС), обраховано величину СКА, яка, у всій області досліджуваних концентрацій наповнювача, насить нелінійно – спадаючий характер, незалежно від фізико – хімічної природи наповнювача. При цьому, спільним для всіх типів наповнювачів являється те, що по мірі збільшення їх вмісту в ПВХ, розміщення ізотерм залежності $\alpha = f(\varphi)\big|_T$ має тенденцію до зближення. Це вказує на те, що з підвищенням величини φ, роль фізико – хімії

поверхні наноінгредієнтів поступово нівелюється, а основний вплив на поведінку композиту є їх кількісний вміст. При цьому, на основі проведених досліджень температурної залежності величини питомої об'ємної електропровідності, зроблено аналіз щодо характеру змін кінетики структуроутворень полімерних композитних матеріалів (ПКМ). Показано, що між характером зміни електропровідності ПВХ – систем та залежністю $\alpha = f(T)\big|_{\varphi}$ існує взаємозв'язок. Шляхом циклічного нагрівання – охолодження полімерних металонанокомпозитів (ПМНК), зафіксовано явище температурного $([298 \le T \le 373]\text{K})$ гістерезису $\sigma = f(T)\big|_{\varphi}$, природа якого, носить релаксаційний характер. Показано, що послідовні термоцикли процесу, зумовлюють зменшення величини площ петлі гістерезису композитів, що вказує на досягнення системами квазірівноважного стану. В арреніусівському наближенні проаналізована зміна величини енергії активації (E_A) електропровідності композитів, в залежності від дії зовнішніх факторів. Проведені розрахунки показали, що при збільшенні дії ТП, величина E_A нелінійно змінюється. Це вказує на реалізацію процесу провідності ПКМ, різними типами елементів структури. Так, для системи $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ при $T = 333\text{K},$ величина енергії активації мінімальна і становить $3{,}49 \cdot 10^{-2}\text{еВ}$. В основу теоретичної моделі процесу проходження електричного струму в ПКМ, поклали принцип структурної далекодії, де межовий шар (МШ) відіграє роль третьої фази, як джерело морфологічної гетерогенності композитів „полімер – МШ – наповнювач”. Аналітичний опис процесів релаксації, проведено методом електро – механічної аналогії Алфрея – Максвелла. При цьому, фазові компоненти ПКМ характеризували ефективними значеннями відповідних характеристик (геометричні розміри полімерного прошарку, МШ та відстань між наночастинками). Показано, що концентраційні залежності таких характеристик носять нелінійно – спадаючий характер, вказуючи на топологію фаз наночастинок і структуроутворень ПВХ, що дає власні сигнали при різних методах дослідження композиту. В свою чергу, обрахунок часів релаксації (τ) електропровідності систем, вказує на її нелінійний характер. Порівняльний аналіз результатів

теоретичних розрахунків електрофізичних характеристик ГПС та експериментальних досліджень, вказує на їх узгодженість. Встановлено, що нещільністю пакування структурних елементів композитів виступає свідченням наявності в них наночастинок ПВХ, ефективний розмір яких складає 18,4нм.

З використанням методу діелектричної спектроскопії (міст змінного струму Р5083), досліджено та проаналізовано діелектричні (дійсна ε' та уявна ε'' складові діелектричної проникності, тангенс кута діелектричних втрат $tg\delta$) властивості досліджуваних систем. Вимірювання проводили в діапазоні частот $(1 \le \nu \le 100)$кГц дії ЕП. Показано, що при $T = 298$K для композитів типу $\text{ПВХ}(\text{С65}) + (\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}], \text{NiCr}[\text{ЕВП}])$ залежність $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$ носить нелінійно – зростаючий характер. В результаті проведення дилатометричних досліджень, встановлено, що дані зміни корелюються змінам величини коефіцієнта молекулярного пакування (k) компонентів досліджуваних систем та СКА нанометалу. Дослідження залежностей $\varepsilon'', tg\delta = f(\varphi)|_T$ показало, що для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$, окрім $\nu = 100$кГц, мають місце дві ділянки: при $(0 \le \varphi \le 0{,}07)$об.% спостерігається різке зростання величин $\varepsilon'', tg\delta$, в той час як при $(0{,}07 \le \varphi \le 0{,}50)$об.% проявляється зменшення величини досліджуваних характеристик. В свою чергу, для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕХМ})$ та $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}(\text{ЕВП})$ у всьому діапазоні досліджуваних частот ЕП, концентраційна залежність величин $\varepsilon'', tg\delta$ носить спадаючий та зростаючий характер, відповідно. Встановлено наявність частотної дисперсії діелектричних характеристик композитів, яка обумовлена процесом релаксації структуроутворень матеріалу. Досліджено поведінку полімерних нанокомпозитів в періодично – змінних ТП $([298 \le T \le 373]\text{K})$ шляхом проведення процесу циклічного „нагрівання → охолодження” тіла. Встановлено, що зростання ТП призводить до збільшення величини діелектричних характеристик композитів. З'ясовано, що основними чинниками, які забезпечують реалізацію і характеризують даний процес, виступають вільний об'єм системи та СКА

нанометалу. Показано наявність гістерезисних втрат в ГПС.

Досліджено вплив нанодисперсних наповнювачів на теплофізичні властивості (питома теплоємність $\lfloor c_p \rfloor$, питома зміна ентропії $\lfloor \Delta S_p \rfloor$/ентальпії $\lfloor \Delta H_p \rfloor$/енергії Гіббса $\lfloor \Delta G_p \rfloor$) ПВХ – систем. Експериментальні дослідження виконані з допомогою модернізованого дериватографа марки Ф. Паулік, І. Паулік і Л. Ердей марки „3427–1000°С" фірми „МОМ" (Угорщина). Дослідження проводили в області $(303 \div 383)$К при швидкості нагріву зразків 3К/хв. Визначення відповідних характеристик ПКМ проведено на основі диференціального термічного і термогравіметричного аналізу. Дослідження ізотермічних зрізів концентраційної залежності величини питомої теплоємності систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ вказало на її нелінійний характер. На основі моделі Дебая розраховані обмежуючі частоти коливального процесу та відповідні їм характеристичні температури. Встановлено, що величина c_p, зі зміною інтенсивності дії ТП, для всіх марок ПВХ носить нелінійно – зростаючий характер. Чисельне інтегрування залежності $\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p d(\ln T)$ композитів показало, що зміна дії ТП призводить до зростаючого характеру досліджуваної величини, вказуючи на прагнення системи до рівноважного стану. Проаналізовані концентраційно – температурні залежності змін величини питомих ентальпії/енергії Гіббса ПКМ та з'ясовані причини їх нелінійності. Аналіз температурних залежностей теплофізичних характеристик матеріалу показав наявність процесів α та β – релаксації ПМНК. Використовуючи термодинамічні підходи, встановлено аналітичний взаємозв'язок α та β – переходів ГПС і показано, що вони характеризуються різним ступенем кооперативності руху структурних елементів системи. На основі досліджень об'ємної дилатометрії, запропоновані моделі, які дають змогу визначити вплив структуроутворень ПКМ на величину жорсткості макромолекул ПВХ в області релаксаційних переходів, що слугує основою для направленого регулювання комплексу властивостей ПМНК.

В результаті проведення наукового дослідження показано, що морфологічну гетерогенність ГПС необхідно враховувати при розробці технології створення та визначення умов експлуатації ПКМ в зовнішніх електричних і теплових динамічних полях. Отримані результати досліджень, можуть бути використані як модельний підхід при дослідженні інших аморфних полімерів. При цьому, досліджені ПВХ – нанокомпозити являються перспективними при застосуванні в якості різноманітних електро – та термодатчиків, звукопоглинаючих елементів. Отримані різними методами порошки нанодисперсних металів виступають як новий клас наповнювачів ПВХ.

Ключові слова: морфологічна гетерогенність, топологія, кінетична активність, дисипація, структурна релаксація, вільний об'єм.

SUMMARY

Lyashuk T. G. Influence of morphological heterogeneity on relaxation and thermophysical properties of nanofilled polyvinyl chloride. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Dissertation for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (Philosophy Doctor) in the specialty 01.04.19 „Physics of polymers". – Rivne State Humanitarian University, Rivne. – Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to the study of the influence of morphological heterogeneity on the relaxation and thermophysical properties of polyvinyl chloride nanocomposites (PVC). The literature review showed that there is a clear hierarchy of morphological heterogeneity of polymer systems, the sources of which are both internal (structural morphoses) and external (fields of different physical nature) factors. A common characteristic of such systems is the existence of kinetic microphases, which are recorded by the direct methods in the form of private signals in the relaxation spectroscopic studies. Thus, for systems with pronounced morphological heterogeneity, in addition to crystal – amorphous, crosslinked, heteropolymers and mixtures should be

classified and filled polymers. However, the question of the presence of additional microphases, in the case of flexible polymers filled with nanodispersed metals, remains almost unclear, just as their behavior in the external fields of different physical nature.

As investigated composites were filled PVC – systems, obtained in the technological mode of temperature – pressure ($T = 410$K, $p = 10$Pa). For the experiment, PVC, obtained by suspension (S5/S65/S70) and latex (L5) methods, pre – purified by precipitation from solution, which allowed the removal of low molecular weight impurities, residues of the initiator, emulsifiers and protective colloids. PVC fillers were nanodispersed metal powders (copper [Cu] and nichrome [Ni80Cr20]), the bulk content of which was $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}50)$vol.%. The filler particles were obtained by an electrical explosion of the conductor (EEC) and an electrochemical method (ECM) using an ultrasonic field. To investigate the structure of crystals and determine the average size of nanoparticles, the method of X – ray diffraction analysis (Debye, Scherrer) was used. Calculations have shown that the effective geometric characteristics of the nanoparticles were: Cu (EEC) – (39 ± 7); NiCr (EEC) – (37 ± 5) and Cu (ECM) – (34 ± 4) (nm), respectively.

The method of voltage – ampere characteristic, using the method of a three electrode cell, investigated and analyzed the electrical conductive properties of the systems under study. Measurements were made when changing the magnitude of the intensity of the electric field (EF) within the limits $(0 < E \le 10^5)$V$\cdot$m^{-1}. At the same time, the rate of heating/cooling of the composites was 3K/min, with temperature hysteresis $\pm 0{,}1$K, in the field $(298 \le T \le 373)$K of the temperature field (TF). The results of the study established the fact that the origin of percolation of conductivity $(\sigma = 3{,}43 \cdot 10^{-13}\,\text{S/m})$ for systems PVC(S65)+Cu(EEC) at $\varphi \ge 0{,}06$vol.%Cu. At the same time, on the isotherms of the concentration dependence of electrical conductivity there is an increase in the magnitude σ of the decimal order in relation to the initial PVC. In turn, the isothermal curves are characterized by the presence of a maximum for a composite of $\varphi = 0{,}08$vol.%Cu, which is characteristic of a system with minimal entropy. The explanation of the results of the experiment was carried out using the

notion of structural – kinetic activity (SKA, α) of nanodisperse filler, which directly confirms the presence of additional carriers of electric current in the systems studied. Using the results of experimental studies on volumetric dilatometry of heterogeneous polymer systems (HPS), the value of SKA is calculated, which, in the entire region of the studied concentrations of the filler, is rather nonlinearly decreasing, regardless of the physical and chemical nature of the filler. At the same time, it is common for all types of fillers that, as their content increases in PVC, the placement of isotherms of dependence $\alpha = f(\varphi)\big|_T$ tends to converge. This indicates that as the magnitude increases φ, the role of physical and chemistry on the surface of the nanoparticles is gradually leveled, and the main effect on the behavior of the composite is their quantitative content. At the same time, on the basis of the research of the temperature dependence of the volume of specific volumetric electrical conductivity, an analysis was carried out on the nature of the changes in the kinetics of structural formations of polymer composite materials (PCM). It is shown that there is a correlation between the nature of the change in the electrical conductivity of PVC – systems and the dependence $\alpha = f(T)\big|_\varphi$. By cyclic heating – cooling of polymeric metal nanocomposites (PMNC), the phenomenon of temperature $([298 \le T \le 373]\text{K})$ hysteresis $\sigma = f(T)\big|_\varphi$, the nature of which, is relaxing. It is shown that the successive thermocycles of the process cause a decrease in the size of the hysteresis loops of the composites, indicating that the systems achieve a quasi – equilibrium state. In the Arrhenius approximation, the change in the magnitude of the activation energy (E_A) of the conductivity of composites is analyzed, depending on the action of external factors. The performed calculations showed that when increasing the action of the TF, the value E_A is nonlinearly changing. This indicates the implementation of the PCM conductivity process, the various types of structural elements. So, for a system with $\text{PVC} + \text{Cu}(0{,}08\text{vol.}\%)$ at $T = 333\text{K}$, the value of the activation energy is minimal and is $3{,}49 \cdot 10^{-2}\text{eV}$. The basis of the theoretical model of the process of passing the electric current in the PCM, laid the principle of structural long – range, where the interlayer (IL) plays the role of the third phase, as a

source of morphological heterogeneity of the composites „polymer – IL – filler". The analytical description of the relaxation processes was carried out by Alfrey – Maxwell electro – mechanical analogy. At the same time, the phase components of PCM characterize the effective values of the corresponding characteristics (geometric dimensions of the polymeric layer, MS and the distance between nanoparticles). It is shown that the concentration dependences of such characteristics are nonlinearly decreasing, indicating the topology of the phases of nanoparticles and structures of PVC, which gives its own signals in different methods of studying a composite. In turn, the calculation of the times of relaxation (τ) of the electrical conductivity of systems, indicates its nonlinear character. The comparative analysis of the results of theoretical calculations of the electrophysical characteristics of the HPS and experimental studies indicates their consistency. It was established that the insolubility of packing of structural elements of composites serves as evidence of the presence of PVC nanoparticles in them, the effective size of which is 18,4nm.

Using dielectric spectroscopy method (AC bridge P5083), dielectric (real ε' and imaginary ε'' components of dielectric constant, tangent of dielectric losses angle $tg\delta$) properties were investigated and analyzed. The measurements were carried out in the frequency range $(1 \le \nu \le 100)$kHz of the EF. It is shown that $T = 298$K for composites of the type $\mathrm{PVC(S65)} + (\mathrm{Cu[EEC/ECM]}, \mathrm{NiCr[EEC]})$ the dependence $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$ is nonlinear – increasing. As a result of the dilatometric studies, it was found that these changes are correlated with changes in the magnitude of the molecular packing (k) of components of the studied systems and of the SKA of the nanomaterial. Investigations of dependencies $\varepsilon'', tg\delta = f(\varphi)|_T$ have shown that for systems $\mathrm{PVC(S65)} + \mathrm{Cu(EEC)}$, except for $\nu = 100\mathrm{kHz}$, there are two sites: when $(0 \le \varphi \le 0{,}07)$vol.% there is a sharp increase in quantities $\varepsilon'', tg\delta$, while when $(0{,}07 \le \varphi \le 0{,}50)$vol.% there is a decrease in the value of the characteristics studied. In turn, for system $\mathrm{PVC(S65)} + \mathrm{Cu(ECM)}$ and $\mathrm{PVC(S65)} + \mathrm{NiCr(EEC)}$ diagnostic ranges, often the EF, a concentrator of large carriers $\varepsilon'', tg\delta$, which combines and grows, is studied, respectively. The presence of frequency dispersion of dielectric characteristics of composites is established. Research behavior

of polymeric nanocomposites in periodically variable TF $([298 \le T \le 373]\text{K})$ for the process of cyclic „heating → cooling" of the body. It was established that the growth of the TF leads to an increase in the dielectric characteristics of the composites. It was found out that the main factors that ensure the implementation and characterize this process are the free volume of the system and the SKA of the nanomaterial. The presence of hysteresis losses in HPS is shown.

Influence of nanodispersed fillers on thermophysical properties (specific heat capacity $\lfloor c_p \rfloor$, specific change of entropy $\lfloor \Delta S_p \rfloor$/ enthalpy $\lfloor \Delta H_p \rfloor$/ Gibbs energy $\lfloor \Delta G_p \rfloor$) of PVC – systems is investigated. Experimental investigations are carried out with the help of the modernized derivatization of the brand F. Paulik, J. Paulik and L. Erdie of the brand „3427–1000°C" of the firm „MOM" (Hungary). The research was carried $(303 \div 383)\text{K}$ out in the region at a heating rate of samples of 3K/min. The corresponding characteristics of the PCM were determined on the basis of differential thermal and thermogravimetric analysis. The study of isothermal sections of the concentration dependence of the value of the specific heat capacity of the systems $\text{PVC}(\text{S65}) + \text{Cu}(\text{EEC})$ indicated its nonlinear character. Based on the Debye model, limiting frequencies of the oscillation process and their corresponding characteristic temperatures are calculated. It is established that the value of c_p, with the change in the intensity of the TF, for all grades of PVC is nonlinear – increasing in nature. Numerical integration of the dependence $\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p d(\ln T)$ of the composites has shown that the change in the action of the TF leads to the increasing nature of the investigated quantity, indicating the aspiration of the system to equilibrium. The concentration – temperature dependences of changes in the value of specific enthalpy/Gibbs energy of the PCM and the causes of their nonlinearity are analyzed. The analysis of temperature dependencies of the thermophysical characteristics of the material showed the presence of processes α and β – relaxation of the PMNC. Using thermodynamic approaches, the analytical interconnection α and β – transitions of the HPS are established and it is shown that they are characterized by different degrees of cooperative motion of structural elements

of the system. Based on the studies of volumetric dilatometry, we propose models that allow us to determine the influence of PCM structure patterns on the rigidity of PVC macromolecules in the relaxation transitions field, which serves as the basis for directed regulation of the complex of properties of PMNC.

As a result of the research, it has been shown that the HPS morphological heterogeneity should be taken into account when developing a technology for the creation and determination of PCM operating conditions in external electrical and thermodynamic fields. The obtained research results can be used as a model approach in the study of other amorphous polymers. At the same time, investigated PVC – nanocomposites are promising when used as a variety of electro – and thermal sensors, sound absorbing elements. The nanodispersed powders produced by various methods serve as a new class of PVC fillers.

Key words: morphological heterogeneity, topology, kinetic activity, dissipation, structural relaxation, free volume.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. *Lyashuk T.G.* The influence of the explosion of the conductor of an electric cable on the dielectric properties of the polymer insulator / *T.G. Lyashuk*, B.B. Kolupaev // Surf. eng. appl. electrochem. – 2010. – V.46, №4. – P. 367-372.

2. *Lyashuk T.G.* Effect of the PVC system's topology on the dielectric losses in the region of strong electric fields / *T.G. Lyashuk*, B.B. Kolupaev // Surf. eng. appl. electrochem. – 2011. – V.47, №1. – P. 94-99.

3. *Lyashuk T.G.* The electrical conductivity of composites based on polyvinyl chloride and copper nanoparticles / *T.G. Lyashuk* // Intern. polym. sci. technol. – 2012. – V.39, №8. – P. 37-42.

4. *Lyashuk T.G.* Dissipative processes in PVC systems in weak electric fields / *T.G. Lyashuk*, B.B. Kolupaev // Intern. polym. sci. technol. – 2012. – V.39, №12. – P. 31-36.

5. Максімцев Ю.Р. Вплив зовнішнього електричного поля на теплофізичні властивості пластифікованого полівінілхлориду / Ю.Р. Максімцев, Б.Б. Колупаєв,

О.М. Волошин, *Т.Г. Ляшук* // Фіз. конденс. високомол. сист. Наук. зап. РДГУ – 2010. – №14. – С. 39-42.

6. *Lyashuk T.G.* Dynamics of a heterogeneous polymer system obtained as a result of a conductor explosion / *T.G. Lyashuk*, B.B. Kolupaev // Surf. eng. appl. electrochem. – 2012. – V.48, №5. – P. 487-490.

7. *Lyashuk T.G.* The electrophysical properties of a polyvinyl chloride composite produced by wire explosion / *T.G. Lyashuk*, B.B. Kolupaev // Intern. polym. sci. technol. – 2013. – V.40, №9. – P. 51-56.

8. Kolupaev B.B. Heat capacity of poly(vinyl chloride) filled with nanodispersed copper / B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, *T.G. Lyashuk* // Polym. sci. Ser. A – 2014. V.56, №3. – P. 337-345.

9. Kolupaev B.B. Thermodynamics of metal composites based on polyvinylchloride / B.B. Kolupaev, *T.G. Lyashuk*, B.S. Kolupaev // J. eng. phys. thermophys. – 2014. – V.87, №2. – P. 474-480.

10. Колупаєв Б.Б. Супергратки в металонанодисперсному полівінілхлориді / Б.Б. Колупаєв, Б.С. Колупаєв, В.В. Левчук, *Т.Г. Ляшук*, Ю.Р. Максімцев, В.О. Сідлецький // Полім. ж. – 2018. – Т.40, №1. – С. 16-22.

11. Kolupaev B.B. Dissipative structures of the polyvinylchloride filled with the nanodisperse metals / B.B. Kolupaev, B.S. Kolupaev, V.V. Levchuk, *T.G. Lyashuk*, Yu.R. Maksimtsev, V.O. Sidletskyy // Metallofiz. noveishie tekhnol. – 2019. –V.41, №1. – P. 121-137.

12. *Ляшук Т.Г.* Технологія одержання нанокомпозиційних матеріалів на основі гнучколанцюгових лінійних полімерів / *Т.Г. Ляшук*, М.О. Волошин // Еврика – 2008: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 19-21 травня 2008 р., – Львів. – с. С26.

13. *Ляшук Т.Г.* Полімерні нанокомпозити: комплекс властивостей / М.О. Волошин, *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2008: Матеріали доп. VI Відкр. укр. конф. молодих вчених з високомол. сполук, 30 вересня-3 жовтня 2008 р., – Київ. – с. 122.

14. *Ляшук Т.Г.* Диэлектрическая релаксация нанокомпозитов на основе

линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2009: Материалы докл. XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 14-17 апреля 2009 г., – Москва. – с. 102-103.

15. *Ляшук Т.Г.* Электропроводность композитов на основе линейных полимеров и наночастиц меди / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2011: Материалы докл. XVIII Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 11-15 апреля 2011 г., – Москва. – с. 126.

16. *Ляшук Т.Г.* Релаксационные диэлектрические потери и поляризация в ПВХ – системах / *Т.Г. Ляшук* // Структурна релаксація в твердих тілах – 2012: Матеріали доп. IV Міжнар. наук. – практ. конф., 29-31 травня 2012 р., – Вінниця. – с. 153.

17. *Ляшук Т.Г.* Диссипативные процессы в наполненных полимерных системах в области слабых электрических полей / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2012: Материалы докл. XIX Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 9-13 апреля 2012 г., – Москва. – с. 121.

18. *Ляшук Т.Г.* Діелектрична релаксація гетерогенних полімерних систем на основі гнучколанцюгових полімерів / *Т.Г. Ляшук*, В.Г. Касаткін // ФЕЕ::2012: Матеріали доп. наук. – техн. конф., 16-21 квітня 2012 р., – Суми. – с. 46.

19. *Ляшук Т.Г.* Граничні явища в наповнених полімерних системах типу ПВХ+Cu / *Т.Г. Ляшук* // Наука, освіта, суспільство очима молодих – 2012: Матеріали доп. V Міжнар. наук. – практ. конф. студентів та молодих науковців, 18-19 квітня 2012 р., – Рівне. – с. 19-20.

20. *Ляшук Т.Г.* Перколяційні явища в двохфазних полімерних структурах, отриманих методом інтенсивних збурень / *Т.Г. Ляшук* // Еврика – 2012: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 19-22 квітня 2012 р., – Львів. – с. D4.

21. *Ляшук Т.Г.* Теплоемкость гетерогенных систем на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2013: Материалы докл. XX Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 8-12 апреля 2013 г., – Москва. –

с. 155.

22. *Ляшук Т.Г.* Ентальпія релаксаційних переходів гетерогенних полімерних систем / *Т.Г. Ляшук* // Еврика – 2013: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 15-17 травня 2013 р., – Львів. – с. D14.

23. *Ляшук Т.Г.* Динамика и кинетика структурообразований гетерогенных систем на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук*, Б.Б. Колупаєв // ІЕФ – 2013: Матеріали доп. Міжнар. конф. молодих вчених та аспірантів, 20-23 травня 2013 р., – Ужгород. – с. 144-145.

24. *Ляшук Т.Г.* Теплоемкость систем на основе модифицированных гибкоцепных линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2013: Матеріали доп. XIII Укр. конф. з високомол. сполук, 7-10 жовтня 2013 р., – Київ. – с. 240-241.

25. *Ляшук Т.Г.* Морфологічна гетерогенність полімерних композитних матеріалів / *Т.Г. Ляшук* // ФЕЕ::2016: Матеріали доп. наук. – техн. конф., 18-22 квітня 2016 р., – Суми. – с. 49.

26. Колупаєв Б.Б. Вплив нанодисперсного металу на гістерезисні явища в полімерних композитах / Б.Б. Колупаєв, *Т.Г. Ляшук*, Д.В. Оверчук, В.М. Радько // Нанотехнології у фармації та медицині: Матеріали доп. II Всеукр. науково – практичної інтернет – конф. з міжнар. участю, 19-20 квітня 2018 р., – Харків. – с. 39.

27. Сідлецький В.О. Вплив нанодисперсного металу на теплофізичні характеристики полімерних систем / В.О. Сідлецький, *Т.Г. Ляшук*, І.О. Головко, І.М. Лихочвор // ВМС – 2018: Матеріали доп. XIV Укр. конф. з високомол. сполук, 15-18 жовтня 2018 р., – Київ. – с. 257.

28. *Ляшук Т.Г.* Морфологічна гетерогенність як джерело дисипативних процесів полімерних нанокомпозитів / *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2018: Матеріали доп. XIV Укр. конф. з високомол. сполук, 15-18 жовтня 2018 р., – Київ. – с. 175.

29. Kolupaev B.S. Influence of metal – dispersed filler on the relaxation component of visco – elastic modules internal friction of polyvinyl chloride based composites / B.S. Kolupaev, V.V. Levchuk, *T.G. Lyashuk* // МКФТТПН – XVII: Матеріали доп. XVII Міжнар. Фреїківської конф. з фізики і технол. тонких плівок

і наносист., 20-25 травня 2019 р., – Івано-Франківськ. – с. 199.

30. Levchuk V.V. State equation and thermodynamic functions of polyvinylchloride filled with nanodispersed metals / V.V. Levchuk, B.B. Kolupaev, B.S. Kolupaev, Yu.R. Maksymtsev, V.O. Sidletskyi, *T.G. Lyashuk* // Nano – 2019: Materials of the rep. Intern. res. and pract. conf., 27-30 August 2019, – Lviv. – p. 33.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ..... 20
ВСТУП..... 22
РОЗДІЛ 1. МОРФОЛОГІЧНА ГЕТЕРОГЕННІСТЬ ЛІНІЙНИХ АМОРФНИХ ПОЛІМЕРІВ І СИСТЕМ НА ЇХ ОСНОВІ..... 28
1.1. Особливості поведінки макромолекул в формуванні квазірівноважних процесів структуроутворення..... 28
1.2. Зміна структуроутворень аморфних полімерів під дією нанодисперсних наповнювачів..... 31
1.3. Вплив зовнішніх полів різної фізичної природи на формування морфологічної гетерогенності композитів..... 34
1.3.1. Постійне електричне поле..... 34
1.3.1.1. Іонна провідність..... 35
1.3.1.2. Електронна провідність..... 38
1.3.1.3. Поляронна провідність..... 40
1.3.2. Змінне електричне поле..... 41
1.3.3. Електрофізичні властивості ПКМ..... 43
1.3.4. Теплоємність полімерних матеріалів..... 45
1.3.4.1. Теорії теплоємності полімерів..... 45
1.3.4.2. Теплоємність полімерних композитних матеріалів..... 50
Висновки..... 52
Список використаних джерел..... 53
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ..... 62
2.1. Об'єкти досліджень..... 62
2.1.1. Полівінілхлорид..... 62
2.1.2. Нанодисперсні наповнювачі..... 65
2.1.2.1. Мідь..... 65
2.1.2.2. Ніхром..... 66
2.2. Методи приготування наповнювачів..... 66
2.2.1. Електричний вибух провідника..... 66

2.2.2. Хіміко – електрофізичне диспергування..... 68
2.3. Методика приготування зразків..... 69
2.4. Методи досліджень та їх модернізація..... 71
2.4.1. Об'ємна дилатометрія..... 71
2.4.2. Діелектрична спектроскопія..... 72
2.4.3. Метод вольтметра – амперметра..... 73
2.4.4. Методи ДТА і ДТГ..... 74
2.4.5. ІЧ – спектроскопія..... 75
Висновки..... 75
Список використаних джерел..... 75
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОНАНОНАПОВНЕНОГО ПВХ..... 79
3.1. Проходження струму через гетерогенну полімерну систему..... 80
3.1.1. Концентраційна залежність електропровідності композитів... 80
3.1.2. Температурна залежність електропровідності ПВХ – систем.. 85
3.1.3. Вплив структурночутливих характеристик на електропровідність ПВХ – композитів..... 92
3.2. Наноструктуровані ПВХ – системи в електричному полі при змінній напрузі джерела живлення..... 102
3.2.1. Концентраційно – частотна/температурна залежність діелектричної проникності композитів..... 102
3.2.2. Концентраційно – частотна/температурна залежність діелектричних втрат енергії ПВХ – систем..... 109
3.2.3. Частотна дисперсія діелектричної проникності ПВХ – композитів..... 115
3.2.4. Частотна дисперсія діелектричних втрат ПМНК..... 117
3.2.5. Релаксаційні процеси в режимі „нагрівання → охолодження" композитів..... 120
3.2.6. Аналітичний опис електричних властивостей ПВХ – систем.. 136
Висновки..... 143

Список використаних джерел..... 145
РОЗДІЛ 4. ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОНАНОНАПОВНЕНОГО ПВХ..... 148
4.1. Вплив температурного поля та концентрації нанодисперсного металевого наповнювача на термодинамічні параметри ПМНК..... 149
4.1.1. Концентраційна залежність величини питомої теплоємності композитів..... 149
4.1.2. Концентраційна залежність величини питомої ентропії ПВХ – систем..... 152
4.1.3. Концентраційна залежність величини питомої ентальпії ПВХ – композитів..... 153
4.1.4. Концентраційна залежність величини питомої енергії Гіббса ПКМ..... 154
4.1.5. Динаміка структуроутворень в металонанодисперсних ПВХ – системах..... 155
4.2. Структурна релаксація ПМНК..... 165
4.2.1. β – релаксація композитів..... 166
4.2.2. α – релаксація композитів..... 173
Висновки..... 182
Список використаних джерел..... 183
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ..... 187
ДОДАТОК. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації..... 190

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВАХ – вольт - амперна характеристика;

ВМС – високомолекулярна сполука;

ГПС – гетерогенна полімерна система;

ДС – діелектрична спектроскопія;

ДТА – диференціальний термічний аналіз;

ДТГ – диференціальний термогравіметричний аналіз;

ЕВП – електричний вибух провідника;

ЕП – електричне поле;

ЕХМ – електрохімічний метод;

ІЧС – інфрачервона спектроскопія;

ММ – молекулярна маса;

МШ – межовий шар;

П – полімер в об'ємі;

ПВХ – полівінілхлорид;

ПКМ – полімерний композитний матеріал;

ПМНК – полімерний металонанокомпозит;

СКА ($\boldsymbol{\alpha}$) – структурно - кінетична активність;

ТП – температурне поле;

УЗ – ультразвук;

О.№(1/2) – охолодження №(1/2);

Н.№(1/2) – нагрівання №(1/2);

$\boldsymbol{A}$ – довжина статистичного сегмента Куна;

$\boldsymbol{T}$ – температура;

$\boldsymbol{c_p}$ – питома теплоємність при сталому тискові;

$\boldsymbol{d_{(1/2)}}$ – ефективна товщина (полімерного прошарку/межового шару);

$\boldsymbol{k}$ – коефіцієнт молекулярного пакування;

$\boldsymbol{L}$ – ефективна відстань між наночастинками наповнювача;

$\boldsymbol{p}$ – тиск;

$\boldsymbol{s}$ – число мономерних ланок в статистичному сегменті Куна;

t – час;

$tg\theta$ – тангенс кута діелектричних втрат;

ΔS_p – зміна питомої ентропії при сталому тискові;

ΔH_p – зміна питомої ентальпії при сталому тискові;

ΔG_p – зміна питомої енергії Гіббса при сталому тискові;

Δc – інкремент питомої теплоємності;

ε – комплексна діелектрична проникність;

$\varepsilon^{(\prime/\prime\prime)}$ – (дійсна/уявна) складові комплексної діелектричної проникності;

θ_D – температура Дебая;

ν – частота змінного електричного поля;

σ – питома об’ємна електропровідність;

τ – час релаксації;

φ – об’ємний вміст інгредієнта.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. В кінці XX та на початку XXI століття стало очевидним, що комплекс властивостей гетерогенних полімерних систем (ГПС) визначається міжфазними і поверхневими явищами та взаємодіями між структурними елементами, які утворюють макроскопічне тіло. При цьому, важливу роль відіграють гетерогенності нано – та мікророзмірів, які обумовлені як структурою полімерної матриці так і інших інгредієнтів композитних матеріалів. Загальною характеристикою таких систем є виражена морфологічна гетерогенність їх структури, яку прагнуть реєструвати експериментальними методами з наступним використанням, для аналізу отриманих результатів, не лише теоретичні підходи статистичної фізики та термодинаміки, але і фізичної кінетики. Характерно, що в ГПС можуть існувати динамічні мікрофази, які дають власні сигнали в релаксаційно - спектрометричних методах. Однак, залишається нез'ясованим ефект розщеплення та зміщення релаксаційних переходів під впливом „стрілки дії". Розподілити сигнали вдається лише на рівні локальних рухів, виділивши межу розподілу фаз.

Розрахунок розміщення межі між наностаном і об'ємною фазою полімера показує, що однією з умов розмежування особливостей перебігу процесів в ГПС виступає характеристична температура Дебая (θ_D). Однак, в залежності від активності наповнювача, величина θ_D не характеризує однозначно межу розподілу фаз. В першу чергу це обумовлено існуванням межового шару (МШ), який утворюється на межі розподілу фаз полімер – частинка наповнювача.

Сучасний стан проблеми МШ в ГПС ще далекий від розв'язання, оскільки будучи третьою фазою, за рахунок ефекту структурної далекодії, МШ може давати власні сигнали, змінюючи релаксаційний спектр системи. Дискусійним залишається також питання гетерогенності структури, релаксаційних станів і релаксаційних переходів в композитах, отриманих на основі аморфних полімерів. В свою чергу, питання структуроутворення в аморфних полімерах, які характеризуються наявністю флуктуаційних структурних елементів з кінцевим часом життя, в присутності нанодисперсних наповнювачів ще до кінця не

з’ясоване. При цьому, особливий науково – практичний інтерес викликають лінійні гнучколанцюгові полімери, які містять як наповнювачі нанодисперсні порошки металів, являючись системами з вираженою морфологічною гетерогенністю. Це не лише відносно новий клас композитів, для яких характерна наявність додаткових мікрофаз, але і система з регульованою величиною дисипації та кількості релаксаційних переходів з широкими можливостями їх практичного використання. Актуальним для таких систем є з'ясування природи нових явищ, викликаних впливом нанодисперсних частинок металу на енергетичну та ентропійну складову формування МШ, впливу морфологічної гетерогенності структури на електро – і теплофізичні властивості металонанодисперсних систем.

При цьому, не з’ясовані умови реалізації активності структурної далекодії на структуру і властивості ГПС. Не встановлено також вплив зростання гетерогенності полімер – наповнювач на утворення додаткових мікрофаз, які розрізняються не лише термодинамічно, але і кінетично. Відповідно, комбіноване використання електро/теплофізичних методів, математичного моделювання та порівняльного аналізу дозволяє деталізувати природу процесів взаємозв’язку структура – властивість матеріалу, пов’язані з величиною сегмента Куна. Потребує також з’ясування існування кінетичної мікрофази як джерела дисипації енергії при перебуванні ГПС в зовнішньому полі при наявності гетерофазних флуктуацій.

Явище провідності композиту як систем полімер + МШ + нанодисперсний металевий наповнювач відкриває можливість дослідження окремих кластерів, як основ твердотільної мікроелектроніки, теплоносіїв. Подальше з’ясування впливу металонанодисперсних наповнювачів на результати проведених досліджень можуть слугувати основою формування умов стійкості ГПС до дії зовнішніх силових та енергетичних полів, створення та використання їх в новітніх технологіях фізики полімерів.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота виконана у відповідності з планами науково – дослідних робіт

Рівненського державного гуманітарного університету (РДГУ) в наукових лабораторіях „Фізики полімерів” кафедри фізики, астрономії та методики викладання в межах тем: „Системний підхід і інформаційні аспекти запису, збереження, перетворення та зчитування конфігураційної інформації полімерних систем” (2006 – 2010 рр., № держреєстрації 0106U000490); „Вплив нелінійних ефектів на кібернетику структури та енергообмінні процеси в гетерогенних полімерних системах” (2010 – 2012 рр., № держреєстрації 0109U000176); „Вплив електромагнітного та гідродинамічного ефектів вибуху провідників на одержання і фізичні властивості полімерних нанокомпозитів” (2012 – 2014 рр., № держреєстрації 0112U001499).

Мета і завдання дослідження. *Метою роботи* є дослідження впливу морфологічної гетерогенності ГПС, отриманих на основі полівінілхлориду (ПВХ), на комплекс властивостей композиту; одержання нових металонанодисперсних наповнювачів; розроблення та опис моделей матеріалу з врахуванням джерел його гетерогенності; з’ясування поведінки ГПС в електричних (ЕП) та температурних полях (ТП).

Досягнення вказаної мети вимагає розв’язання наступних *основних завдань*:

- розроблення методів отримання нових металонанодисперсних наповнювачів;
- вивчення впливу концентрації нанодисперсних наповнювачів різної фізико – хімічної природи на електро – та теплофізичні властивості ГПС;
- дослідження частотної дисперсії діелектричних характеристик композиту;
- встановлення дії циклічного ТП на електро – та теплофізичні властивості ГПС;
- розроблення схеми аналітичного опису дисипації енергетичних процесів композитів, з урахуванням моделі морфологічної гетерогенності;
- встановлення критеріальних умов існування межі розподілу фаз між нанодисперсним станом і полімером в об’ємі;
- дослідження структурної релаксації і взаємозв’язку між мікро – та макрохарактеристиками ГПС, які зазнали дії зовнішніх термічних/електричних полів.

Об'єкт дослідження – зміна електро – та теплофізичних властивостей полімерних систем під впливом морфологічної гетерогенності і зовнішніх полів різної фізичної природи.

Предмет дослідження – вплив різної природи нанодисперсного металевого наповнювача (Cu, NiCr), отриманого електричним вибухом провідника (ЕВП) та електро – хімічним методом (ЕХМ), на комплекс властивостей лінійного гнучколанцюгового ПВХ (С5/С65/С70/Л5); релаксаційні процеси в ПВХ – системах; реєстрація та кількісна оцінка морфологічної гетерогенності; рухливість елементів структури, які зазнають дії зовнішніх статичних і динамічних теплових і/або електричних полів.

Методи дослідження. Густину зразків досліджували методом об'ємної дилатометрії. З допомогою методу діелектричної спектроскопії (ДС), визначали електрофізичні властивості матеріалу при змінній напрузі живлення. Методом вольт – амперної характеристики (ВАХ), в постійному ЕП, досліджували електропровідні параметри композитів. Теплофізичні властивості матеріалу визначали з допомогою методів диференціального термічного (ДТА) і термогравіметричного аналізу (ДТГ). Ідентифікацію структури зразків проводили методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧС).

Для опису моделей та алгоритму розрахунку властивостей ГПС використано методи інтегро – диференціальних рівнянь, рівноважної та елементи термодинаміки нерівноважних процесів, математичної статистики і порівняльного аналізу.

Наукова новизна отриманих результатів. В дисертаційній роботі вперше:

- проведено системні дослідження морфологічної гетерогенності полімерної матриці – міжфазного шару – топології нанодисперсного наповнювача, як джерела релаксаційних та термічних змін властивостей композиту;
- на основі модельного підходу та розрахункових схем, проведено оцінку дисипації енергії зовнішнього електричного та теплового поля в ГПС;
- з'ясовано вплив розміру, пакування елементів структури на релаксаційні властивості композиту;

- запропоновано самоузгоджений термодинамічний підхід для побудови моделі ГПС з врахуванням поздовжніх та поперечних мод коливань елементів структури металонанодисперсного ПВХ;
- показано, що морфологічну гетерогенність ГПС необхідно враховувати при розробці технології створення та визначення умов експлуатації металонанодисперсних полімерних систем в зовнішніх електричних і теплових динамічних полях.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що:

- роблені аналітичні та експериментальні методи дослідження направленого регулювання морфологічної гетерогенності полімерних композитів і її вплив на електро/теплофізичні властивості матеріалу;
- запропоновано електрохімічний та метод електричного вибуху провідника для одержання нових наповнювачів ПВХ, як активних модифікаторів електричних – і теплофізичних властивостей ГПС;
- запропонована методика та модельні підходи слугують основою для розрахунку і програмування поведінки полімерних металонанокомпозитів (ПМНК) в зовнішніх полях різної фізичної природи;
- отримані результати можуть бути поширені на інші полімери, перспективні при застосуванні в якості електротермодатчиків, провідників та ізоляторів.

Особистий внесок здобувача полягає в плануванні експерименту, участі в його проведенні, модернізації експериментальних установок, теоретичному аналізі, обговоренні і інтерпретації отриманих результатів у вигляді публікацій, доповідей. У плануванні та проведенні експериментальних досліджень брали участь викладачі кафедри фізики, астрономії та методики викладання РДГУ: к.ф – м.н., доц. Максімцев Ю.Р. (ЕХМ, ДС); к.х.н., доц. Волошин О.М. (ЕВП). Постановка задачі, інтерпретація і узагальнення отриманих результатів, формулювання основних положень та висновків проведено за участі наукового керівника.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Еврика – 2008, 2012, 2013” (Львів, 19-

21 травня 2008 р. [очна участь], 19-22 квітня 2012 р. [дистанційна участь], 15-17 травня 2013 р. [дистанційна участь]); Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС – 2008" (Київ, 30 вересня-3 жовтня 2008 р. [дистанційна участь]); Української конференції з високомолекулярних сполук „ВМС – 2013, 2018" (Київ, 7-10 жовтня 2013 р. [дистанційна участь], 15-18 жовтня 2018 р. [дистанційна участь]); Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених „Ломоносов – 2009, 2011, 2012, 2013" (Москва, 14-17 квітня 2009 р. [дистанційна участь], 11-15 квітня 2011 р. [дистанційна участь], 9-13 квітня 2012 р. [дистанційна участь], 8-12 квітня 2013 р. [дистанційна участь]); Міжнародній науково – практичній конференції „Структурная релаксация в твердых телах – 2012" (Вінниця, 29-31 травня 2012 р. [дистанційна участь]); Науково – технічній конференції „ФЕЕ – 2012, 2016" (Суми, 16-21 квітня 2012 р. [дистанційна участь], 18-22 квітня 2016 р. [дистанційна участь]); Міжнародній науково – практичній конференції студентів та молодих науковців „Наука, освіта, суспільство очима молодих – 2012" (Рівне, 18-19 квітня 2012 р. [очна участь]); Міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів „ІЕФ – 2013" (Ужгород, 20-23 травня 2013 р. [дистанційна участь]); Всеукраїнській науково – практичній інтернет – конференції з міжнародною участю „Нанотехнології у фармації та медицині" (Харків, 19-20 квітня 2018 р. [дистанційна участь]); Міжнародній Фреїківській конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем „МКФТТПН – XVII" (Івано - Франківськ, 20-25 травня 2019 р. [дистанційна участь]); Міжнародній конференції „НАНО – 2019" (Львів, 27-30 серпня 2019 р. [дистанційна участь]).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 30 наукових публікаціях, в тому числі в 11 статтях в наукових журналах та в 19 тезах доповідей на українських і міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатку; викладена на 194 сторінках друкованого тексту, містить 38 рисунків, 17 таблиць та 173 посилання на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів.

РОЗДІЛ 1
МОРФОЛОГІЧНА ГЕТЕРОГЕННІСТЬ ЛІНІЙНИХ АМОРФНИХ ПОЛІМЕРІВ І СИСТЕМ НА ЇХ ОСНОВІ

Інтенсивні дослідження специфіки властивостей нанорозмірних об'єктів [1], в першу чергу металів [2] та напівпровідників [3], показали, що домінуюча роль у їх формуванні належить додатковим мікрофазам, наявність яких можна експериментально зафіксувати [4].

Дещо пізніше [5] з'явились роботи [6], в яких приведені результати досліджень властивостей нанорозмірних полімерних систем, які в більшості випадків залежать від умов створення структуроутворень в процесі технологічної переробки матеріалу [7].

Встановлено, що введення таких інгредієнтів у вихідну полімерну матрицю приводить до зміни властивостей матеріалу [8] в залежності від їх вмісту, розмірів та топологічної неоднорідності [9].

1.1. Особливості поведінки макромолекул в формуванні квазірівноважних процесів структуроутворення

Згідно з сучасними уявленнями [10], аморфні полімери являються структурно – неоднорідними твердими тілами з розмірами неоднорідностей в декілька десятків ангстрем. Проте така неоднорідність носить не фазовий, а флуктуаційний, нерівноважний характер [5].

Перші твердження щодо гетерогенності полімерних систем розглядалися на рівні модельних уявлень їх будови, що проявляється в надмолекулярній організації їх структури [11].

В роботі [12] була висунута „пачечна" модель будови полімерів, де в мікрооб'ємі були упорядковані ділянки макромолекул.

Пізніше було показано [13], що окрім структурно – просторової неоднорідності полімерних систем, морфологічну гетерогенність необхідно розглядати і на молекулярно – кінетичному рівні у вигляді спіралей, клубків,

глобул і т.д. Прикладом такої морфологічної неоднорідності може служити модель вільнозчленованого ланцюга [14]. При цьому, макромолекули характеризуються полідисперсністю [15].

Відповідно, пропонують [16] розглядати структурну гетерогенність на рівні ближнього порядку, „пачок", гетерофазних флуктуацій.

Одним із нових підходів дослідження топології високомолекулярних сполук (ВМС) є вивчення їх структури на нанорівні [17]. Пропонують [5], окрім мікроблоків з структурною неоднорідністю, в матриці розглядати статистично розміщені нанодисперсні структурні елементи, які утворюються в процесі технологічної переробки.

Так, в роботі [18] показано, що критичний розмір наночастинки рівний:

$$d_0 = \frac{\sqrt{3}h}{\sqrt{2mk}}\theta_D^{-\frac{1}{2}}, \tag{1.1}$$

де k, h – сталі Больцмана і Планка, відповідно; m – маса електрона; θ_D – температура Дебая, яка обраховується як [6]:

$$\theta_D = \langle \upsilon \rangle \frac{\hbar}{k}\left(6\pi^2 n\right)^{\frac{1}{3}} = \langle \upsilon \rangle n^{\frac{1}{3}} A, \tag{1.2}$$

де $\langle \upsilon \rangle$ – середня швидкість поширення звуку; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; n – число атомів в одиниці об'єму; $A = 3 \cdot 10^{-11}$ с$\cdot$К.

Встановлено, що для більшості ВМС, величина d_0 лежить в межах $\left(8 \le d_0 \le 20\right)$нм і існує межа між нано – і макростаном. В свою чергу, будь – яка властивість такої нанорозмірної системи $S(r)$ визначається розмірними ефектами як [7]:

$$S(r) = \frac{S_V}{\exp\left[\alpha\left(\frac{1-x}{x}\right)^{\frac{3}{2}}\right]}, \tag{1.3}$$

де $x = \frac{r}{d_0}$; α – параметр, що залежить від виду досліджуваної властивості; r – розмір частинки. Стверджують [10], що наявність наночастинок полімеру в його

матриці сприяє додатковій структурній неоднорідності і як наслідок зміни властивостей матеріалу.

При цьому, щоб дослідити вплив розмірних ефектів на топологію ГПС, необхідно в першу чергу визначити співвідношення між розмірами макромолекул і наночастинками полімерів. Прийнявши, що довжина молекули лінійного полімеру рівна l, необхідною умовою для існування хоча б однієї незруйнованої макромолекули в наночастинці полімеру розміром R є виконання умови, що $R \geq 2l$.

Якщо склад полімерної молекули представити як [19]:

$$M = \sum_{i=1}^{K} \left(n_N N\right)_i , \tag{1.4}$$

де N – тип i – того елементу; n_N – число даних атомів в молекулі; K – число атомів різного типу в молекулі; тоді виходячи з моделі шарового пакування атомів, загальний об'єм всіх атомів в макромолекулі, визначають як:

$$w = \sum V_i n_i - \frac{4}{3}\pi \sum_{i=1}^{K} n_i r_i , \tag{1.5}$$

де V_i – розмір атома i – того типу; r_i – валентний радіус атома i – того типу.

Прийнявши до уваги, що макромолекула в більшості випадків приймає форму глобули з ефективними розмірами, виходячи з теорії вільного об'єму та нехтуючи флуктуаційними відхиленнями форм – фактора атомів макромолекули від сферичного, розраховано мінімальний об'єм глобулярної молекули при найщільнішому пакуванні атомів як [19]:

$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{G}{2}\right)^3 = \frac{w}{k}, \tag{1.6}$$

де G – ефективний розмір глобули; k – коефіцієнт молекулярного пакування.

Враховуючи (1.5) і (1.6), слідує, що G:

$$G = 2{,}2\left(\sum n_i r_i^3\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{1.7}$$

Використовуючи параметри R, G, l розрахована ймовірність знаходження хоча б однієї незруйнованої макромолекули в наночастинці полімеру згідно:

$$p(R)=\begin{cases}0, & \text{при } 0<R\le G\\ \sin\dfrac{(R-G)}{(2l-G)}\dfrac{\pi}{2}, & \text{при } G<R\le 2l\\ 1, & \text{при } R\ge 2l\end{cases}. \qquad (1.8)$$

Однак при розмірах R близьких до атомних [7], поняття поверхні, як і фізичної властивості, втрачає сенс. Відповідно, поряд з розмірною межею між макро – і наностаном вводять розмірну межу між нано – та атомно – кластерним станом, величина якої рівна [19] $B=3{,}2\sigma$ (де σ – амплітуда коливань атомів зовнішнього шару кластера, форма та геометричні параметри якого залежать від складу і структури їх об'ємних аналогів). При $B<R<d_0$ речовина знаходиться в нанодисперсному стані, в той час як при $R<B$ вона перебуває на атомному рівні.

Зауважимо, що питання першопричини гетерогенності структури аморфних полімерів до кінця ще не з'ясовано [4]. Так, одним із підходів є теорія спінодального розпаду [20]. Вона ґрунтується на тому, що в термодинамічно нерівноважному стані полімерної системи відбувається розшарування гомогенної фази на різні структурні елементи. При цьому, наслідком мікрогетерогенності ВМС є дисипативні процеси, дослідження яких потребує подальшого вирішення [21].

1.2. Зміна структуроутворень аморфних полімерів під дією нанодисперсних наповнювачів

Встановлено [8], що нанодисперсні метали є модифікатором властивостей ВМС. Такі наповнені системи є гетерофазними і в формуванні комплексу їх властивостей суттєву роль відіграють контактні явища [6]. При цьому, адгезійна взаємодія може відбуватись за різнорідними механізмами [22].

Показано [4], що на міжфазній межі утворюються поверхневі і МШ, які характеризують ефективними параметрами. Показано, що властивості МШ залежать від енергії когезії/адгезії компонентів, жорсткості полімерного ланцюга та поверхневої енергії наповнювача [23].

Відповідно, пропонується [4] класифікувати гетерогенність

багатокомпонентних полімерних систем як: молекулярну; структурну; надмолекулярну; хімічну; колоїдно – хімічну.

При цьому, припускається [24], що механізм утворення МШ включає наступні стадії:

- розтікання адгезива на поверхні твердого тіла і його змочування;
- рівноважне встановлення адгезійного контакту;
- формування фізико – хімічної структури адгезива при твердненні, що супроводжується утворенням поверхневого шару.

Стверджують [25], що адсорбційний шар поділяється на дві області, а молекули полімеру на поверхні взаємодії мають форму статистичного клубка. Показано [26], що кількість сегментів складає в середньому 36%, а їх взаємодія з поверхнею описується теорією Сімха – Фріша – Еріха [27].

Проте в роботі [28] запропонована інша точка зору, згідно якої, на поверхні поділу фаз макромолекула переходить від стану клубка в стан спіралі.

Авторами [29] було досліджено залежність кількості адсорбованого полімеру від його молекулярної маси (ММ) та жорсткості (рухливості) елементів структури.

Загальною тенденцією зміни конформацій в адсорбційному шарі являється те, що при зростанні енергії зв'язку сегмента макромолекули з поверхнею, доля зв'язаних сегментів p зростає, а товщина шару d_2 зменшується. При цьому, величини p і d_2 є функціями довжини ланцюга, які в більшій мірі проявляють себе при слабкій адсорбції. Показано [24], що довжина послідовностей L_t і петель L_l при збільшенні енергії адсорбції змінюється несуттєво в порівнянні з довжиною „хвостів" L_e. При цьому, спектр розподілу по довжинам L_t, L_l є вузьким, в той час як для L_e він є більш широким.

В роботі [30] був висунутий термодинамічний підхід, згідно якого, в МШ діють сили, які намагаються розподілити молекули так, щоб число контактів було мінімальним, а між фазами не було зміни густини системи.

Доведено [4], що процесу структуроутворення передує процес гомофазних флуктуацій в об'ємі і поблизу межі поділу фаз. В початковий момент у тих

областях, де міжмолекулярна взаємодія значна, утворюються зони з підвищеною щільністю. Якщо адгезійні сили перевищують когезійні, то найбільш ймовірним є те, що процес структуроутворення почнеться на межі поділу фаз. Це призводить до переміщення полімерної речовини в межову область з утворенням на поверхні наповнювача щільної області МШ.

Поряд з такою областю буде утворюватися більш розрихлена область. Ущільнену область утворюють ті структурні елементи макромолекул, які мають більше ступенів вільності і здатні переходити в зону структуроутворення, а ті структурні елементи макромолекул, які мають меншу рухливість перебуватимуть у зоні розрихлення.

Розглядається [25] також обмеження рухливості ланцюгів в МШ за рахунок ентропійного фактору.

Автор [31] моделює міжфазну взаємодію припускаючи, що частинки наповнювача мають сферичну форму діаметра d_0, навколо яких утворюється МШ ефективної товщини d_2, володіють активністю α та характеризуються відповідною топологією.

Висунуто припущення [32], що при $\varphi < \varphi_{кр}$ (де φ – концентрація наповнювача; $\varphi_{кр}$ – його критичний вміст) за умови відсутності сегрегації, частинки наповнювача не знаходяться в вузлах регулярної структури, а займають випадкові положення в полімерній матриці. Таку систему можна моделювати у вигляді квазіодномірної гратки з хаотичними відстанями між нанодисперсними частинками [31].

Із зростанням вмісту наповнювача в системі все більша частина полімерної матриці переходить у стан МШ, а величина полімерного прошарку d_1 зменшується. У випадку $\varphi \geq \varphi_{кр}$ можна говорити про просторове упорядкування [33, 34] системи у вигляді супергратки з періодом $L = 2d_2 + d_0$ (де d_0 – діаметр частинок наповнювача). Це майже недосліджена область фізики, вивчення якої проводять в рамках структонної моделі [35]. При цьому, питання динаміки та кінетики таких неоднорідних структур і їх морфології зумовлене рядом

трудностей, і тому потребує подальшого дослідження.

1.3. Вплив зовнішніх полів різної фізичної природи на формування морфологічної гетерогенності композитів

Одним із прямих методів реєстрації та кількісної оцінки морфологічної гетерогенності полімерів і гетерогенних систем на їх основі є електрична релаксація. За її допомогою здійснюється перехід системи з нерівноважного в квазірівноважний стан, який реєструється по часовій, температурній і/або частотній зміні електричних властивостей матеріалу (діелектрична проникність, діелектричні втрати, струми). При цьому, матеріал переходить в новий квазірівноважний стан під дією постійного та/або змінного ЕП.

1.3.1. Постійне електричне поле

Під дією зовнішнього ЕП в ВМС спостерігається структурна релаксація, яка є джерелом різноманітних часових ефектів. Так, зміна струму пов'язана з явищами абсорбції, поляризації, захопленням пастками носіїв заряду, рекомбінацією іонів та інше [36].

В роботі [37] показано, що струм поляризації, як функція від часу, описується рівнянням виду:

$$\sigma_{пол} = \sigma_{ icm}\left\{1 - \frac{\xi_{пол}}{LE}\left[1 - \exp\left(-\frac{3\mu E}{L}t\right)\right]\right\} + \sigma_{зал}, \qquad (1.9)$$

де $\sigma_{ icm}$ – істинна електропровідність при поляризації рівній нулю; $\sigma_{зал}$ – залишкова електропровідність при $t \to \infty$; L – товщина зразка; E – напруженість ЕП; μ – рухливість заряду; t – час; k – стала Больцмана; T – температура; $\xi_{пол}$ – установлена ЕРС поляризації, яку автор [38] пропонує обраховувати як:

$$\xi_{пол} = \left(1 - \frac{\sigma_V}{\sigma_{V\,пол}}\right)U, \qquad (1.10)$$

де $\sigma_V, \sigma_{V\,пол}$ – електропровідність діелектрика в слабкому та сильному ЕП, відповідно; U – напруга.

Слід зазначити, що поляризація діелектрика може також проявлятися за рахунок теплового руху молекул. При цьому, густина струму дорівнює [38]:

$$j_{пол} = \frac{n_0 \mu_0^2}{3kT\tau} E \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \qquad (1.11)$$

де n_0 – кількість іонів діелектрика в одиниці об'єму; μ_0 – їх дипольний момент; τ – час релаксації.

Зауважимо, що природу та механізм електропровідності полімерів до кінця ще не з'ясовано. Причинами цього є низька електропровідність полімерів, їх складна будова, морфологія структуроутворення, анізотропія та багато інших факторів [36]. При цьому, одні автори стверджують, що основними носіями електричного струму є іони [39], інші – електрони [40] та ряд специфічних носіїв струму. Однак, очевидно те, що для різних систем, природа носіїв електричного струму може бути різною і залежить від їх структури. Однак єдиної теорії, яка дозволяла б систематизувати дослідження в галузі електропровідності полімерів, не існує. Зокрема, розрізняють:

1.3.1.1. Іонну провідність. Показано [41], що в полімерних діелектриках можливий механізм власної іонної провідності, який притаманний системам, які мають насичений хімічний зв'язок [42]. При цьому, автор [31] схиляється до „акцепторного" іонного механізму електропровідності, джерелом якого є низькомолекулярні технологічні домішки.

Механізмом утворення іонів, незалежно від їх природи, може служити тепловий рух елементів структури, інтенсивність якого зростає при збільшенні температури. Враховуючи, що при $E = 0$, концентрація дисоційованих іонів $n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta W_{дис}}{kT}\right)$ та їх рухливість $\mu = \mu_{гр} \exp\left(-\frac{\Delta W_{пер}}{kT}\right)$ (де n_0 – загальна концентрація іонів; $\Delta W_{дис}$ – енергія дисоціації, яка необхідна для переходу іона із зв'язаного стану I в незв'язаний стан II; $\mu_{гр}$ – гранична рухливість іонів; $\Delta W_{пер}$ – енергія переміщення іонів з одного нерівноважного стану (II) в інший (III)) показано [43], що:

$$\sigma = A\exp\left(-\frac{\Delta W_{дис} + \Delta W_{пер}}{kT}\right), \tag{1.12}$$

де $A = f(n, \mu, q)$.

При $E \neq 0$, згідно енергетичної схеми руху іонів [36]:

$$n = \frac{n_0 \exp\left(-\frac{\Delta W_{дис} - ql_1E}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta W_{дис} - ql_1E}{kT}\right)}; \tag{1.13}$$

$$\mu = \frac{\nu_0 l_2}{3E}\exp\left(-\frac{\Delta W^*}{kT}\right)sh\left(\frac{ql_2E}{2kT}\right), \tag{1.14}$$

де l_1 – відстань між енергетичним станом I і станом II іона; ν_0 – частота коливань іону в стані II; l_2 – відстань між станом II і станом III; ΔW^* – потенціальний бар'єр між двома положеннями іону.

Нехтуючи величиною $\exp\left(-\frac{\Delta W_{дис} - ql_1E}{kT}\right)$ в знаменнику (1.13) отримано:

$$\sigma = \frac{n_0\nu_0 l_2 q}{3E}\exp\left(-\frac{\Delta W_{дис} + \Delta W^* + ql_1E}{kT}\right)sh\left(\frac{ql_2E}{2kT}\right). \tag{1.15}$$

При цьому, авторами [44] показано, що константа дисоціації рівна:

$$K \sim K_0 \exp\left(-\frac{\Delta W_{дис}}{\varepsilon_{ст}kT}\right), \tag{1.16}$$

де K_0 – початкова константа дисоціації.

Якщо розглядати дисоціацію частинки на іони A_+ і B_-, тоді:

$$K = \frac{f^2 n_0}{1 - f}, \tag{1.17}$$

де f – ступінь дисоціації, який при малих дисоціаціях:

$$f \approx \sqrt{\frac{K}{n_0}}, \tag{1.18}$$

де n_0 – концентрація іонів.

Враховуючи, що $\sigma = fn_0q_e(\mu_+ + \mu_-)$ (де q_e – заряд електрона), маємо:

$$\sigma = \sqrt{K_0 n_0}\, q_e (\mu_+ + \mu_-) \exp\left(-\frac{\Delta W_{дис}}{2\varepsilon_{ст} kT} \right), \qquad (1.19)$$

де $\Delta W_{дис}$ – енергія дисоціації іона в середовищі з $\varepsilon = 1$.

Показано [45], що дисоціація макромолекул полімеру може відбуватися і за рахунок їх самоіонізації, що характерно для ВМС, в яких домінує водневий зв'язок.

З іншого боку, величина σ також залежить від напруженості ЕП [38].

Іонний механізм протікання електричного струму можливий також і за рахунок тунельного ефекту. При цьому, ймовірність проходження іоном потенціального бар'єру ΔW^* з стану I в стан II, визначається як [46]:

$$p = \nu \exp\left(-\frac{\Delta W^*}{kT} \right), \qquad (1.20)$$

де ν – частота коливань іона.

Характерно, що величина потенціального бар'єру знижується на величину $\pm \frac{1}{2} q_e E a$ (де a – відстань між двома потенціальними ямами). Враховуючи величину ймовірності подолання бар'єру в напрямі поля $p_{по} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta W^* - \frac{1}{2} q_e E a}{kT} \right)$ та проти нього $p_{проти} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta W^* + \frac{1}{2} q_e E a}{kT} \right)$, знаходять швидкість дрейфу іонів:

$$u = a \nu \exp\left(-\frac{\Delta W^*}{kT} \right) 2sh\left(\frac{q_e E a}{2kT} \right). \qquad (1.21)$$

Показано, що величина a співмірна з міжмолекулярною відстанню, а густина струму j становить [44]:

$$j \sim \exp\left(-\frac{\frac{\Delta W_{дис}}{2\varepsilon_{ст}} + \Delta W^*}{kT} \right) sh\left(\frac{q_e E a}{2kT} \right). \qquad (1.22)$$

Авторами [47] показано, що процес електропровідності може протікати

завдяки переходу іонів у „дірки” достатнього об’єму. При цьому, величина σ різко змінюється поблизу температури склування, а ймовірність такого переходу вираховується як:

$$P_V = \exp\left(-\frac{\xi V_i^*}{V_f}\right), \tag{1.23}$$

де V_i^* – критичний та V_f – середній вільний об’єм, який припадає на один сегмент; $\xi > 1$ – коефіцієнт, який характеризує ступінь перекриття вільного об’єму. Відповідно, густина струму рівна [44]:

$$j \sim \exp\left(-\frac{\xi V_i^*}{V_f} - \frac{\frac{\Delta W_{дис}}{2\varepsilon_{ст}} + \Delta W^*}{kT}\right) sh\left(\frac{q_e E a}{2kT}\right). \tag{1.24}$$

При цьому, авторами [48] запропоноване співвідношення, яке дозволяє описати залежність опору полімерних діелектриків від температури склування T_c, вважаючи при цьому, що значення ρ_V в даній області є однаковим для всіх полімерів при однаковій в’язкості:

$$\lg\left[\frac{\rho_V(T)}{\rho_V(T_c)}\right] = \frac{\Delta W_{акт}}{2{,}3RT_c}\left(\frac{T_c}{T} - 1\right), \tag{1.25}$$

де $\rho_V(T_c) \approx 4 \cdot 10^{12}$ Ом$\cdot$см – значення ρ_V при T_c; $\Delta W_{акт}$ – енергія активації провідності.

Слід зазначити, що джерелом іонного механізму провідності діелектриків може служити і вплив зовнішнього іонізуючого випромінювання [49]. Таким чином, з’ясування природи механізму іонної провідності потребує подальшого вивчення.

1.3.1.2. Електронну провідність. Даний механізм властивий як правило для полімерів зі спряженими зв’язками [40], а також для ГПС, які містять електропровідні включення, свідченням чого є наявність ефекту Холла [44]. При цьому, досить часто електронна провідність виступає спільно з механізмом іонної провідності [50].

Слід зауважити, що розглядаючи електронну провідність полімерів, в першу чергу вказують на зонну модель, яка дозволяє найбільш адекватно описати процес поширення струму. При цьому показано [44], що він описується співвідношенням:

$$n = p = \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_з}{2kT} \right), \tag{1.26}$$

де $n(p)$ – концентрація електронів (дірок); m_e – маса електрона; $E_з$ – енергія забороненої зони.

Характер електронної провідності прослідковується при опроміненні ГПС частинками високих енергій [49].

Можливий також і тунельний механізм електронної провідності матеріалу [50]. Зокрема, в роботі [51] показано, що у випадку модифікованої моделі автоелектронної емісії Фаулера – Нордгейма, величину густини тунельного струму можна розрахувати як:

$$j = \frac{q_e n(z_s, t)}{2(kT)^{\frac{3}{2}}\sqrt{3m_e}} \int_0^{\frac{3}{2}kT} \left[\int_0^{W_n^{max}} D(W_n) dW_n \right] dW, \tag{1.27}$$

де h – стала Планка; W – повна енергія електрону; $f(W)$ – функція розподілу електронів в зоні провідності; $D(W_n)$ – коефіцієнт прозорості потенціального бар'єру; W_n – нормальна складова кінетичної енергії електрона; W_n^{max} – максимальне значення W_n при повній енергії W; $z_s(r)$ – форма емітуючої поверхні.

Електронна провідність можлива і за рахунок вторинної електронної емісії [52].

Величину електропровідності полімерів можна змінювати також за рахунок їх модифікації шляхом введення нанодисперсного металу [53]. Тоді, якщо метал, як наповнювач характеризується роботою виходу A_f, а полімер – A_m, та спорідненістю до електрона A'_m, (у випадку коли $A_f > A_m$ при наявності зовнішнього поля U $\left[q_e U < \{A_f - A'_m\}\right]$), густина струму в прямому і в зворотному (величина $q_e U$ негативна і $q_e U >> kT$) напрямі відповідно рівна [54]:

$$j = j_0 \exp\left[\frac{q_e U - \left(A_f - A_f'\right)}{kT}\right];\ j = j_0 \exp\left(-\frac{A_f - A_f'}{kT}\right). \qquad (1.28)$$

В цій же роботі показані випадки для різних співвідношень між A_f і A_m.

У випадку коли відстань між частинками металу та полімеру не перевищує 3нм, можлива реалізація механізму тунелювання електронів через бар'єр [54]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{T_1}{T}\left(\varepsilon^*\right)^2 - \frac{T_1}{T_0}\varphi\left(\varepsilon^*\right)\right], \qquad (1.29)$$

де T_0 – температура при якій відбувається флуктуаційне тунелювання; $0 \le \varepsilon^* \le 1$; $\varphi\left(\varepsilon^*\right)$ – функція, граничні умови для якої рівні $\varphi(0/1) = 1/0$.

У випадку, коли між контактуючими металічними частинками існує полімерна плівка товщиною h_m, тоді величина контактного опору рівна [50]:

$$R_к = \frac{\rho_f}{2a} + \frac{\rho_m h_m}{\pi a^2}, \qquad (1.30)$$

де a – радіус контактної поверхні; ρ_m, ρ_f – питомий об'ємний опір полімеру і включень, відповідно; $\rho_m h_m = \sigma_m$.

Якщо $h_m \ge 10$ нм:

$$R_к = R_m = \frac{\rho_m h_m}{\pi a^2}. \qquad (1.31)$$

В ряді випадків [55] розглядають фрактальний підхід дослідження електропровідних властивостей полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з статистичним розподілом включень:

$$\sigma_к = \frac{2q_e\sigma_f}{\pi d_f \varepsilon_к \varepsilon_0 A}, \qquad (1.32)$$

де $\varepsilon_к$ – діелектрична проникність контакту; A – робота виходу електрону з металу; $\sigma_к, \sigma_m$ – провідність включень.

Однак, не дивлячись на досягнуті успіхи, дане питання до кінця ще не з'ясоване, а тому потребує подальшого дослідження.

1.3.1.3. Поляронну провідність. Встановлено, що нескомпенсовані заряди, які існують в мікроструктурі ГПС можуть викликати поляризацію її окремих

структурних елементів поблизу рухомого носія електричного струму [44].

Вперше модель поляронної провідності було представлено в роботі [56], де розглянуто взаємодію електрона з двома атомами. При цьому, енергія зміщення атомів становить величину Ax^2, а електрона – $-Bx$ (де x – зміщення атомів від положення рівноваги; $x_{min} = \frac{B}{2A}$ визначається з умови мінімуму енергії взаємодії $\frac{d\left(Ax^2 - Bx\right)}{dx} = 0$).

Якщо врахувати, що потенціальна яма, яку створює електрон має глибину U і ширину a, тоді умова, при якій створюється локалізований стан навколо рухомого носія заряду, має вигляд [44]:

$$\frac{m_{пол} U a^2}{\hbar^2} > 1, \tag{1.33}$$

де $m_{пол}$ – маса полярона.

Для електрон – фононної взаємодії, коли полярон має радіус r ($r >> b$, де b – постійна матеріалу), величина його рухливості визначається як [57]:

$$\mu = \frac{q_e c}{2 m_{пол} \omega}\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right], \tag{1.34}$$

де c – константа зв'язку; ω – частота коливань фононів

Для поляронів радіуса $r \approx b$ рухливість визначатиметься як:

$$\mu = \frac{q_e b^2 \omega}{kT}\exp\left(-\frac{\Delta W_{акт}}{kT}\right), \tag{1.35}$$

де ω – частота коливань решітки.

Таким чином, стан електронної або іонної провідності, як джерело утворення полярона сильного і/або слабкого зв'язку викликає поле самоузгодженого стану носія струму, дослідження природи якого лише розпочинається.

1.3.2. Змінне електричне поле

Згідно запропонованої термінології [58], в полімерах можливі два види релаксації: дипольно – сегментальна (Д-С), пов'язана з орієнтаційними рухами

сегментів у високоеластичному стані, та дипольно – групова (Д-Г), зумовлена орієнтацією полярних груп або ж мономерних ланок полімеру. Враховуючи це, авторами [36] було запропонована модель поведінки полярних полімеру та умови визначення мольної поляризації:

$$P(\omega)=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4\pi N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_{деф}+\frac{\mu^2}{3kT}\right)\frac{1}{1+i\omega\tau}, \qquad (1.36)$$

де ε – діелектрична проникність; M – молекулярна маса полімеру; ρ – його густина; $\alpha_{деф}$, $\alpha_{Д.Р.}=\frac{\mu^2}{3kT}$ (μ – електричний момент) – деформаційна і дипольно – релаксаційна поляризованість, відповідно; $i=\sqrt{-1}$; $\omega=2\pi\nu$ (ν – частота ЕП); τ – час релаксації.

Відповідно, з врахуванням потенціальної енергії дипольної молекули $U(\theta)$, функція розподілу ймовірності їх орієнтації під дією ЕП записується як [44]:

$$p(\theta)d\theta=\exp\left[-\frac{U(\theta)}{kT}\right]\sin\theta d\theta, \qquad (1.37)$$

де θ – кут між зовнішнім полем та віссю молекули.

При цьому, діелектричну проникність матеріалу розглядають, як адитивну величину [59]:

$$\varepsilon=\varepsilon_\infty+\Delta\varepsilon_{Д.Г.}+\Delta\varepsilon_{Д.С.}+\Delta\varepsilon_{М.В.}+\Delta\varepsilon_I, \qquad (1.38)$$

де ε_∞ – діелектрична проникність тіла при нескінченно великій частоті дії ЕП; $\Delta\varepsilon_{Д.Г.},\Delta\varepsilon_{Д.С.},\Delta\varepsilon_{М.В.}$ – інкременти діелектричної проникності, обумовлені розморожуванням Д-Г, Д-С релаксації та Максвелла – Вагнерівської поляризації, відповідно; $\Delta\varepsilon_I$ – приріст ε, обумовлений рухливістю іонів.

Врахувавши, що $\varepsilon=f(\omega)\big|_T$, показано [50, 59, 60]:

$$\varepsilon=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau};\ \varepsilon'=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2};\ \varepsilon''=\frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2};\ tg\delta=\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0+\varepsilon_\infty\omega^2\tau^2}, \qquad (1.39)$$

де $\varepsilon_0,\varepsilon_\infty$ – статична і високочастотна діелектрична проникність, відповідно. При $\omega\tau>>1$, маємо, що $\varepsilon'\to\varepsilon_\infty$, $\varepsilon''\to 0$, а при $\omega\tau<<1$: $\varepsilon'\to\varepsilon_0$, $\varepsilon''\to 0$.

Оскільки полімерні системи характеризуються спектром коливань [61], тому:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \tag{1.40}$$

де $0 < \alpha < 1$.

Авторами [62] була запропонована інша модель для опису релаксаційних процесів:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{1}{\left[1 + (i\omega\tau)^{\alpha}\right]^{\gamma}}, \tag{1.41}$$

де $0 < (\alpha, \gamma) < 1$.

Пізніше Фуоссом і Кірквудом було представлено рівняння для діелектричної релаксації [63]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{max} sch(\lambda \ln \omega\tau), \tag{1.42}$$

де $\lambda = \frac{1-\alpha}{\sqrt{2}\cos[(1-\alpha)\pi/4]}$.

При цьому, функція розподілу часів релаксації має вигляд [59]:

$$F(\tau) = \frac{1}{\pi\tau} \frac{\cos(\lambda\pi/2) ch(\lambda \ln \tau/\tau_{max})}{\cos^2(\lambda\pi/2) + sh(\lambda \ln \tau/\tau_{max})}. \tag{1.43}$$

Вважаючи, що час релаксації підпорядковується експотенціальному закону при умові, що енергія активації не змінюється в певному інтервалі температур, пропонується рівняння для температурної залежності величини ε'' [59]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{max} sch\left[\frac{\lambda E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{max}}\right)\right]. \tag{1.44}$$

Однак завершеної теорії для розрахунку величини $\varepsilon(\varepsilon', \varepsilon'')$ лінійних гнучколанцюгових полімерів в залежності від їх полярності в широкому діапазоні частот дії зовнішнього ЕП та температур не існує.

1.3.3. Електрофізичні властивості ПКМ

У випадку композитних матеріалів, розрахунок електрофізичних властивостей систем значно ускладнюється. Це обумовлено наявністю не лише різнорідних інгредієнтів, але і утворення додаткової структурної гетерогенності [23].

Так, в роботі [36] розглядаються діелектичні властивості матричних систем, для яких у випадку сферичних включень маємо:

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} = \varphi_f \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m}, \tag{1.45}$$

де $\varepsilon_c, \varepsilon_f, \varepsilon_m$ – діелектричні проникності композиту, наповнювача та полімеру, відповідно; φ_f – об'ємний вміст наповнювача.

Іншим часом [38], було запропоновано дещо інше співвідношення для визначення ε:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m \left(1 + \frac{\varphi_f}{\frac{1-\varphi_f}{3} + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_f - \varepsilon_m}} \right). \tag{1.46}$$

В свою чергу, для статистичних двохкомпонентних ГПС, розрахунок електропровідності σ_c проводиться згідно [36]:

$$\sigma_c = \frac{(3\varphi_m - 1)\sigma_m + (3\varphi_f - 1)\sigma_f}{4} \sqrt{\frac{\left|(3\varphi_m - 1)\sigma_m + (3\varphi_m - 1)\sigma_f\right|^2}{16} + \frac{\sigma_m \sigma_f}{2}} \tag{1.47}$$

.

Встановлено [64], що коли існує провідний канал з n сферичних елементів з ймовірністю $p = \varphi_f^n$, для статистичних сумішей при діаметрі частинок d_0, маємо:

$$\frac{D}{d_0} = \varphi_f^{-\frac{1}{3}}, \tag{1.48}$$

де $D = d_0\sqrt{n}$ – середня відстань між кінцями провідного елементу з n частинок.

У випадку $p = \varphi_f^{\varphi_f^{-\frac{2}{3}}}$ геометрія включень може бути досить різноманітною і для статистичного розподілу частинок [44]:

$$\sigma_c = \frac{2}{3\pi}\sigma_f \varphi_f, \tag{1.49}$$

а у випадку двохкомпонентних матричних та статистичних сумішей справедлива нерівність [36]:

$$\varepsilon^{\perp} \le \varepsilon_c \le \varepsilon^{\parallel}, \tag{1.50}$$

де $\varepsilon^{\parallel} = \varepsilon_f \varphi_f + \varepsilon_m (1-\varphi_f)$, $\varepsilon_{\perp}$ ($\frac{1}{\varepsilon^{\perp}} = \frac{\varphi_f}{\varepsilon_f} + \frac{1-\varphi_f}{\varepsilon_m}$) – діелектрична проникність шарового діелектрика при ЕП паралельному і перпендикулярному МШ, відповідно.

При розгляді електрофізичних властивостей ГПС вводять поняття перколяції – різкої зміни тих чи інших властивостей полімерної системи при досягненні критичного вмісту наповнювача $\varphi_{кр}$ (при $T = \text{const}$), а також нескінченного перколяційного кластера, як комплексу мініатюрних фракталів [65].

Відповідно, згідно теорії перколяції, для σ_c і ε_c отримано вираз [66]:

$$\sigma_c \sim \sigma_f (\varphi_f - \varphi_{кр})^t;\ \varepsilon_c \sim |\varphi_f - \varphi_{кр}|^{-s}, \tag{1.51}$$

де t, s – критичні параметри.

Так, у випадку двохкомпонентної статистичної суміші, при малих значеннях φ_f, поблизу порога перколяції, авторами [67] запропоновано наступну рівність:

$$\sigma_c = \sigma_m \left(1 + 3\varphi_f \frac{\sigma_f - \sigma_m}{2\sigma_m + \sigma_f} \right), \tag{1.52}$$

а у випадку $\sigma_f >> \sigma_m$:

$$\sigma_c = \frac{\sigma_m}{\left(1 + 3\varphi_f \frac{\sigma_f - \sigma_m}{2\sigma_m + \sigma_f} \right)}. \tag{1.53}$$

Не дивлячись на досягнуті успіхи в моделюванні процесів провідності композитних матеріалів в зовнішньому ЕП, ще не встановлені особливості характерів їх поведінки з врахуванням певного виду носіїв струму в полімерах. У випадку ГПС, можливе також існування кінетичних мікрофаз, вплив яких на процеси провідності ще не перебуває в центрі уваги дослідників.

1.3.4. Теплоємність полімерних матеріалів

1.3.4.1. Теорії теплоємності полімерів. В основі теорії теплоємності полімерів, як конденсованого стану речовини, лежать підходи, запропоновані в роботах Дебая [68] та Ейнштейна [69].

Пізніше, Тарасовим [70] була розроблена теорія теплоємності полімерів, які мають пошарову та лінійну структуру. При цьому вважається, що для атомів всередині шарів або ланцюгів характерна сильна взаємодія на відміну від більш слабкої міжшарової (міжланцюгової). Показано, що для одномірного простору, коливальні частоти рівномірно розподілені по всьому діапазону $0 \div \omega_{max}$, а для двомірного простору – лінійно зростають. При цьому, густина розподілу для m – мірного простору обраховується як [71]:

$$\rho(\omega) = 3mN\omega_{max}^{-m}\omega^{m-1}. \tag{1.54}$$

Для невзаємодіючих шарів та ланцюгів високомолекулярних систем, теплоємність становить [71]:

$$c_m = 3mR\left(\frac{T}{\theta_m}\right)^m \int_0^{\theta_m/T} \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^{m+1}\exp\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta}{T}\right)-1\right]^2} d\left(\frac{\theta}{T}\right). \tag{1.55}$$

Для трьох – , дво – і одномірного простору, при $T \to 0$ попередня рівність набуває вигляду [72]:

$$c_3 = 3R\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3;\ c_2 = 43{,}27R\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2;\ c_1 = \pi^2 R\left(\frac{T}{\theta_1}\right)^1, \tag{1.56}$$

де $\theta_3 = \theta_D$, $\theta_2 = 1{,}125\theta_D$, $\theta_1 = 1{,}5\theta_D$ (θ_D – температура Дебая [68]).

У випадку взаємодіючих ланцюгів, при одномірній взаємодії беруть участь в коливаннях не $3N$ мод з інтервалом частот $0 \div \omega_{max}$, а деяка їх частка $3N_1$ з частотами $\omega_1 \div \omega_{max}$. Тоді [72]:

$$\rho_1'(\omega) = \frac{3N_1}{\omega_{max} - \omega_1}, \tag{1.57}$$

де ω_1 – максимальна частота коливань атома даного ланцюга в полі оточуючих ланцюгів.

При трьохмірній взаємодії, інтервал частот для $3N_2$ мод рівний $0 \div \omega_1$, а функція розподілу обраховується як $\rho_3(\omega) = 9N_2\omega_1^{-3}\omega^2$ [72].

У випадку взаємодіючих шарів та ланцюгів формально можна використати

сумування дебаєвського розподілу частот для трьохмірного простору із розподілом для дво – і одномірного просторів [71, 72].

Проте теорія Тарасова викликала ряд протиріч, фізична сторона необґрунтованості якої була показана в роботах Ліфшица [73]. При цьому, автор використав уявлення про анізотропію полімерних матеріалів та жорсткість закріплення бокових груп [74].

Враховуючи це, у випадку невзаємодіючих ланцюгів вираз для теплоємності має вигляд [72]:

$$c_1 = Nk\gamma_1\sqrt{\frac{T}{\theta_1}}\left(1+\gamma_2\sqrt{\frac{T}{\theta_1}}\right), \tag{1.58}$$

де $\gamma_1 = \frac{2{,}3}{\sqrt{\bar{\nu}}}$, γ_2 – безрозмірні параметри, які визначаються поперечною жорсткістю ланок, θ_1 – поздовжня температура Дебая; k – стала Больцмана.

Для невзаємодіючих шарів слідує, що:

$$c_2 = \frac{Nk}{12}\frac{\pi T\left(a'\right)^2}{\hbar\gamma} \sim Nk\frac{T}{\theta_2}, \tag{1.59}$$

де $\left(a'\right)^2$ – площа елементарної комірки шару; $\theta_2 = \pi\frac{\hbar\upsilon}{ka'}$.

При врахуванні взаємодії між ланцюгами, вираз для теплоємності при $T << \eta^2\theta$ і при $\eta^2\theta << T << \theta\sqrt{\frac{G}{E}}$ $\left(G << E\right)$ обраховується відповідно як [72]:

$$c = A\left(\frac{T}{\theta}\right)^3;\ c = B\left(\frac{T}{\theta}\right)^{\frac{5}{2}}, \tag{1.60}$$

де A, B – коефіцієнти, які виражаються через пружні модулі кристалу і поперечну жорсткість ланцюгів; $\eta^2 = \frac{G}{E}$ (G – модуль зсуву; E – модуль Юнга в напрямку осі z).

При цьому, у випадку взаємодіючих шарів при $T < \eta^2\theta$ і при $\eta_1^2\theta << T << \theta\sqrt{\frac{G}{E}}$:

$$c = A_1\left(\frac{T}{\theta}\right)^3;\ c = B_1\left(\frac{T}{\theta}\right)^2, \tag{1.61}$$

де A_1, B_1 – коефіцієнти, які являються функціями пружних модулів кристалу і поперечної жорсткості шарів; $\eta^2 = \frac{G}{E_1}$ (G – модуль зсуву; E_1 – модуль Юнга в площині шару).

Проте, в реальних полімерних структурах, на їх теплофізичні властивості впливає не лише внутрішньо –, але і міжмолекулярна взаємодія [50]. На основі даного твердження, на противагу моделям Тарасова і Ліфшица, виступила робота Хечта – Стокмайєра [75]. Автори змоделювали полімерний кристал як тетрагональну гратку, макромолекули якої простягаються вздовж осі *z*, а окремі ланки мають однакову масу *m*, відстань між якими становить *c* [72, 75]. При цьому, введені силові постійні, які відповідають за міжатомну взаємодію і врахована деформація валентних кутів. Вважається, що міжатомна взаємодія набагато перевищує сили Ван – дер – Ваальса.

Відповідно, вираз для теплоємності полімерів з випрямленими ланцюгами має наступний вигляд [76]:

$$c_V = 3R\int_0^1 f(x)dI(\omega), \tag{1.62}$$

де $f(x) = \frac{x^2\exp(x)}{[\exp(x)-1]^2}$; $x = \frac{\theta}{T}$; $I(\omega)$ – приведена інтегральна функція розподілу частот нормальних коливань.

Стверджують [76], що у випадку більш слабкої залежності функції розподілу частот від температури:

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2. \tag{1.63}$$

Загальним недоліком моделей Тарасова, Ліфшица та Хетча – Стокмайєра є те, що вони розглядають коливання лише скелету макромолекули не враховуючи при цьому, коливальні моди бокових груп. Так, при низьких температурах, рухливість бокових груп проявляється в коливаннях, які характерні найбільш

стійким ізомерам. Дана рухливість еквівалентна гальмівному обертанню. При цьому, теплоємність, основою якої є дані коливання, обраховується як $c_{V\,кол} = RE\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$ [71].

Часто, повне „розморожування" таких коливальних мод відбувається і при низьких температурах, а величина теплоємності при цьому, підпорядковується класичному законові $c_{V\,кол} = R$ і проявляється в коливальному русі бокових груп. По мірі збільшення температури починає реалізовуватися поворотна ізомеризація, що проявляється у вільних рухах бокових груп. Вклад в теплоємність таких видів коливань приймає величину $c_{V\,ср} = \frac{R}{2}$ [71]. У випадку ГПС, в області змін величини енергії активації процесу $(400 \le \Delta E \le 8000)$ Дж, внесок теплоємності в загальну величину c_V, визначається як:

$$c_V = \frac{R\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)^2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)+1\right]^2}. \qquad (1.64)$$

Тому, в першому наближенні можна записати, що [72]:

$$c = c_1 + c_2 + c_3, \qquad (1.65)$$

де c_1, c_2, c_3 – теплоємності, обумовлені коливаннями полімерної гратки, бокових груп і структурними дефектами матеріалу, відповідно.

Автори [77] показали, що для більшості аморфних полімерів перехід від склоподібного стану в високоеластичний супроводжується інкрементом теплоємності величиною $1{,}17\,Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$. При цьому, його величина визначається як [50]:

$$\Delta c = \Delta c_{конф} + \Delta c_{дірк} + \Delta c_{кол}, \qquad (1.66)$$

де $\Delta c_{конф}, \Delta c_{дірк}, \Delta c_{кол}$ – інкремент теплоємності за рахунок: конфірмаційних змін; збільшення вільного об'єму; коливань структурних елементів, відповідно.

Альтернативою моделям Тарасова, Ліфшица та Хетча – Стокмайєра

послужив фрактальний підхід [78]. Знаючи, що середня енергія фонона рівна $\bar{\varepsilon}(\omega)=\dfrac{\hbar\omega}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)-1}$, вираз для теплоємності тіла визначається як:

$$c=D^2R\left(\frac{T}{\theta}\right)^D\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{x^{D+1}\exp(x)}{[\exp(x)-1]^2}dx, \tag{1.67}$$

де D – фрактальна розмірність, яка виступає в ролі параметра, який характеризує ступінь заповнення твердого тіла фононним газом.

Враховуючи ангармонійність процесу, використовуючи макропараметр Грюнайзена $\gamma_i(i=l,t)$ (де l,t – поздовжні і поперечні коливання), авторами [79] було запропоновано оцінку вкладу теплоємності, зумовленої інтермолекулярною взаємодією полімерної системи, як $c_{inter}=\dfrac{\gamma_t}{\gamma_l}c_V$.

В роботі [80], на основі моделі Дебая було враховано також вклад поверхневих хвиль Релея в загальну теплоємність системи:

$$c_p=(N-N^*)kD_3\left(\frac{\theta_D^l}{T}\right)+2(N-N^*)kD_3\left(\frac{\theta_D^t}{T}\right)+3N^*kD_2\left(\frac{\theta_D^R}{T}\right), \tag{1.68}$$

де N^* – кількість елементів, які приймають участь в релеєвських коливаннях; $D_3\left(\dfrac{\theta_D^l}{T}\right), D_3\left(\dfrac{\theta_D^t}{T}\right), D_2\left(\dfrac{\theta_D^R}{T}\right)$ – трьохмірні і двохмірна функція Дебая; $\theta_D^l,\theta_D^t,\theta_D^R$ – відповідні характеристичні температури.

1.3.4.2. Теплоємність полімерних композитних матеріалів. Встановлено [81-83], що теплофізичні властивості ГПС можна напрямлено регулювати за допомогою нанодисперсних наповнювачів. При цьому, міжфазна взаємодія [23] виступає основним фактором впливу на теплофізичні властивості матеріалу.

Однак тут, необхідно враховувати розмірні ефекти макросистеми [1]. Так, в роботі [84] показано, що густина функції розподілу по частотам ω в мікросистемах відрізняється від макросистем. Так, у випадку прямокутної форми частинки зі сторонами l_x,l_y,l_z функція розподілу частот фононного спектру має вигляд:

$$\rho(\omega)=\frac{V\omega^2}{2\pi^2\upsilon}+\frac{S\omega}{8\pi\upsilon_2}+\frac{L}{16\pi\upsilon_1}, \qquad (1.69)$$

де $V=l_x l_y l_z$; $S=2\left(l_x l_y+l_x l_z+l_y l_z\right)$; $L=4\left(l_x+l_y+l_z\right)$ – об'єм частинки, її площа поверхні та загальна довжина ребер, відповідно; $\frac{3}{\upsilon^3}=\left(\frac{2}{\upsilon_t^3}+\frac{1}{\upsilon_l^3}\right)$; $\frac{1}{\upsilon_2}=\frac{2\upsilon_t^4-3\upsilon_t^2\upsilon_l^2+3\upsilon_l^4}{\upsilon_t^2\upsilon_l^2\left(\upsilon_l^2-\upsilon_t^2\right)}$; υ_1 – величина, аналітичний вираз для якої ще не встановлений.

Враховуючи, що $\int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}}\rho(\omega)d\omega=3N$ [85] знаходять [86]:

$$\omega_{max}\approx\omega_{min}+\left(\frac{18\pi^2N}{V}\frac{\upsilon_t^3\upsilon_l^3}{\upsilon_t^3+2\upsilon_l^3}\right)^{\frac{1}{3}}\left[1-\frac{S}{144\pi\upsilon_2N^{\frac{1}{3}}}\left(\frac{18\pi^2}{V}\frac{\upsilon_t^3\upsilon_l^3}{\upsilon_t^3+2\upsilon_l^3}\right)^{\frac{2}{3}}+\Delta\left(N^{-\frac{2}{3}}\right)\right], \qquad (1.70)$$

де $\Delta\left(N^{-\frac{2}{3}}\right)$ – поправочні члени порядку $N^{-\frac{2}{3}}$.

З урахуванням того, що [87]

$$c_V=\int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}}\frac{\partial\bar{\varepsilon}(\omega,T)}{\partial T}\rho(\omega)d\omega, \qquad (1.71)$$

де $\bar{\varepsilon}(\omega,T)=\frac{\hbar\omega}{2}cth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$ – середня енергія осцилятора; при $\omega_{min}=0$ і $T\to0$ отримаємо вираз для визначення величини теплоємності мікротіла [88]:

$$c_V(r)=\frac{4kV\omega_{max}^3}{\pi^2\upsilon}\left(\frac{kT}{\hbar\omega_{max}}\right)^3I_4+\frac{kS\omega_{max}^2}{2\pi\upsilon_2}\left(\frac{kT}{\hbar\omega_{max}}\right)^2I_3+\frac{kL\omega_{max}}{8\pi\upsilon_1}\left(\frac{kT}{\hbar\omega_{max}}\right)I_2 \qquad (1.72)$$

,

де $I_m=\left(\frac{4m!}{2^{m+1}}\right)\sum_{N=1}^{\infty}N^{-\infty}=\left(\frac{4m!}{2^{m+1}}\right)\xi(m)$ ($\xi[m]$ – функція Рімана): $I_4=\frac{\pi^4}{30}$; $I_3=1{,}8031$; $I_2=\frac{\pi^2}{6}$.

У випадку сфери радіусом r, величина молярної теплоємності при $0<<T<\theta_D$ обраховується як [89]:

$$c_V(r) = c_V + V_m \frac{9\xi(3)k^3T^2}{4\pi\hbar^2\upsilon^2 r} + V_m \frac{k^2T}{6\hbar\upsilon r^2}, \quad (1.73)$$

де V_m – молярний об'єм.

Якщо $T >> \theta_D$, тоді $c_V \to 3R$, в той час коли при $T \to 0$ маємо $c_V \approx 3N_A k\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_D}{T}\right)$.

При цьому, величина температури Дебая $\theta_D(r)$ мікрочастинки є функцією її розміру r [86, 87]:

$$\frac{\theta_D(r)}{\theta_D} \approx \frac{1+\left(\frac{\pi S}{8Vk}\right)}{1+\left(\frac{\pi S}{4Vk}\right)} = 1+\left(\frac{2K\sigma\gamma}{r} - \frac{3\pi}{8r\beta}\right), \quad (1.74)$$

де $k = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ – граничний хвильовий вектор в макросистемі; β – коефіцієнт ізотермічного стиснення; σ – поверхневий натяг.

Зважаючи на природу поверхні нанорозмірного наповнювача [90], запропоновано обраховувати теплоємність ГПС як [76]:

$$C_V = \varphi_f\left(\frac{\hbar}{kT}\right)^2 \alpha + \varphi_m 3R\left(\frac{\hbar\omega_{max}}{kT}\right)^2, \quad (1.75)$$

де φ_f, φ_m – об'ємна частка наповнювача та полімеру, відповідно; α – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи наноматеріалу.

Однак залишається недослідженими взаємодія компонентів, масштабний фактор, виникнення дефектів структури, вплив морфологічної гетерогенності [91, 92] на величину теплоємності матеріалу.

Висновки

Літературний огляд показав, що не існує завершеної теорії впливу морфологічної гетерогенності на релаксаційні та теплофізичні властивості нанонаповнених лінійних гнучколанцюгових полімерів.

Не досліджено взаємозв'язок між мікро – та макропараметрами таких систем,

вплив дисперсності та морфології металонанодисперсного наповнювача на формування властивостей матеріалу.

При цьому, лишається відкритим питання щодо механізмів електропровідної та діелектричної релаксації полімерних систем на різних рівнях їх морфологічної гетерогенності. Введення в полімерну матрицю нанодисперсних металів різної фізико – хімічної природи ще більше ускладнює проблему.

Не існує об'єднуючої теорії розрахунку величини теплоємності полімерних систем. Показано лише, що основними чинниками, які впливають на теплофізичні властивості ГПС є інтра – та інтермолекулярна взаємодія структурних елементів матеріалу. В той же час введення нанорозмірного металу в полімерну матрицю змінює його морфологічну гетерогенність, створюючи кінетичні морфози, які дають відповідні внески в результати тепло – та електрофізичних досліджень ГПС. На основі аналізу результатів літературних джерел і експериментальних досліджень електро – та теплофізичних властивостей композитних матеріалів можна стверджувати про існування впливу морфологічної гетерогенності на релаксаційну поведінку полімерних систем. Однак, це вимагає подальших системних досліджень стосовно створення нових ГПС, вивчення та прогнозування їх поведінки в зовнішніх електричних і теплових полях.

Список використаних джерел

1. Bulavin L.A. Melting thermodynamics of nanocrystals / L.A. Bulavin, O.M. Alekseev, Yu.F. Zabashta, M.M. Lazarenko // J. phys. stud. – 2018. – V.22, №2. – P. 2601: 1-5.

2. Андрусишина И.Н. Наночастицы металлов: способы получения, физико – химические свойства, методы исследования и оценка токсичности / И.Н. Андрусишина // Суч. пробл. токсикол. – 2011. – №3. – С. 5-14.

3. Белявский В.И. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии / В.И. Белявский // Сорос. образов. ж. – 1998. – №10. – С. 92-98.

4. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. / Ю.С. Липатов. – К.: Наук. думка, 1984. – 344 с.

5. Ролдугин В.И. Свойства фрактальных дисперсионных систем / В.И. Ролдугин // Усп. химии. – 2003. – Т.72, №11. – С. 1027-1054.

6. Рассоха А.Н. Наноразмерные явления в межфазном слое модифицированных фурано – эпоксидных композитов / А.Н. Рассоха, А.Н. Черкашина, В.И. Абаляев // Інтегр. технол. та енергозбер. – 2013. – №2. – С. 132-136.

7. Овчинников Е.В. Зависимость энергетического состояния нанокомпозитов от размера наномодификаторов / Е.В. Овчинников, В.А. Лиопо, В.А. Струк // Прогрес. технол. і сист. машинобуд. – 2014. – №3(49)-4(50). – С. 146-154.

8. Мамуня Є.П. Електричні і адгезійні властивості електропровідних полімерних композицій / Є.П. Мамуня, С.Л. Василенко, Є.В. Лебедєв, М.І. Шут // Вопр. химии и хим. технол. – 2002. – №3. – С. 210-212.

9. Kolupaev B.S. Influence of metal – dispersed filler on the relaxation component of visco – elastic modules internal friction of polyvinyl chloride based composites / B.S. Kolupaev, V.V. Levchuk, *T.G. Lyashuk* // МКФТТПН – XVII: Матеріали доп. XVII Міжнар. Фреїківської конф. з фізики і технол. тонких плівок і наносист., 20-25 травня 2019 р., – Івано-Франківськ. – с. 199.

10. Ермолаева Т.Н. Микро – и наночастицы полимеров с молекулярными отпечатками – синтез, характеристика и применение в пьезокварцевых сенсорах / Т.Н. Ермолаева, В.Н. Чернышова, О.И. Бессонов // Сорбцион. и хроматограф. проц. – 2015. – Т.15, №3. – С. 345-365.

11. Генина М.А. О связи скорости и коэффициента поглощения звука в полиформальдегидных волокнах с их надмолекулярной структурой / М.А. Генина, А.З. Голик, Ю.Ф. Забашта, К.А. Зубович, М.Ю. Кучинка // Акуст. ж. – 1975. – Т.21, №1. с. 33-38.

12. Каргин В.А. Структура и механические свойства полимеров. Избранные труды. / В.А. Каргин. – М.: Наука, 1979. – 449 с.

13. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. – М.-Л.: АН СССР, 1959. – 466 с.

14. Готлиб Ю.Я. Физическая кинетика макромолекул / Ю.Я. Готлиб,

А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. – Л.: Химия, 1986. – 272 с.

15. Калюта Е.В. Оценка молекулярно – массового распределения целлюлозы методом термомеханической спектроскопии / Е.В. Калюта, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, Ю.А. Ольхов // Химия раст. сырья. – 2009. – №4. – С. 55-58.

16. Френкель С.Я. Макромолекула / С.Я. Френкель // Энциклоп. полимеров. – 1974. – Т.2. – С. 100-132.

17. Kovalov K.M. Influence of water on the structure and dielectric properties of the microcrystalline and nano-cellulose / K.M. Kovalov, O.M. Alekseev, M.M. Lazarenko, Yu.F. Zabashta, Yu.E. Grabovskii, S.Yu. Tkachov // Nanoscale res. lett. – 2017. – V.12. – P. 468: 1-8.

18. Лиопо В.А. Размерные критерии наночастиц / В.А. Лиопо, А.В. Никитин, В.А. Струк, Н.А. Давлеткильдеев, Н.А. Семиколенова // Вестн. Омск. ун-та. – 2005. – №2. – С. 27-29.

19. Лиопо В.А. Расчет параметров наночастиц полимерных материалов / В.А. Лиопо, В.А. Струк , А.В. Ковалевич, С.В. Авдейчик // Пласт. массы. – 2008. – №11. – С. 30-33.

20. Hillert M. A solid solution model for inhomogeneous systems / M. Hillert // Acta met. – 1961. – V.9, №6. – P. 525-535.

21. *Lyashuk T.G.* Dissipative processes in PVC systems in weak electric fields / *T.G. Lyashuk,* B.B. Kolupaev // Intern. polym. sci. technol. – 2012. – V.39, №12. – P. 31-36.

22. Вакула В.Л. Физическая химия адгезии полимеров / В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин. – М.: Химия, 1984. – 224 с.

23. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. – К.: Наук. думка, 1980. – 260 с.

24. Липатов Ю.С. Физико – химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 259 с.

25. Koral J. The adsorption of polyvinyl acetate / J. Koral, R. Ullman, F.R. Eirich // J. phys. chem. – 1958. – V.62, №4. – P. 541-550.

26. Fontana B. The configuration of adsorber alkyl methacrylate polymers by infrarer and sedimentation studies / B. Fontana, J. Thomas // J. phys. chem. – 1961. – V.65, №3. – P. 480-487.

27. Simha R. The adsorption of flexible macromolecules / R. Simha, H. Frisch, F. Eirich // J. phys. chem. – 1953. – V.57, №3, – P. 584-589.

28. Patat F. Die adsorption von makromolekülen. I. Über eine neue meßmethode / F. Patat, C. Schliebener // Macromol. chem. – 1961. – V.44-46. – P. 643-668.

29. Perkel R. The adsorption of polydimethylsiloxanes from solution / R. Perkel, R. Ullman // J. polym. sci. Part A. – 1961. – V.54, №159. – P. 127-148.

30. Helfand E. Theory of inhomogeneous polymers: solutions for the interfaces of the lattice model / E. Helfand // Macromolecules. – 1976. – V.9, №2. – P. 307-310.

31. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Б.С. Колупаев; под ред. С.Я. Френкеля. – Львов: Вища школа, 1980. – 206 с.

32. *Ляшук Т.Г.* Граничні явища в наповнених полімерних системах типу ПВХ+Cu / *Т.Г. Ляшук* // Наука, освіта, суспільство очима молодих – 2012: Матеріали доп. V Міжнар. наук. – практ. конф. студентів та молодих науковців, 18-19 квітня 2012 р., – Рівне. – с. 19-20.

33. *Ляшук Т.Г.* Діелектрична релаксація гетерогенних полімерних систем на основі гнучколанцюгових полімерів / *Т.Г. Ляшук*, В.Г. Касаткін // ФЕЕ::2012: Матеріали доп. наук. – техн. конф., 16-21 квітня 2012 р., – Суми. – с. 46.

34. *Ляшук Т.Г.* Теплоемкость систем на основе модифицированных гибкоцепных линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2013: Матеріали доп. XIII Укр. конф. з високомол. сполук, 7-10 жовтня 2013 р., – Київ. – с. 240-241.

35. Колупаєв Б.Б. Супергратки в металонанодисперсному полівінілхлориді / Б.Б. Колупаєв, Б.С. Колупаєв, В.В. Левчук, *Т.Г. Ляшук*, Ю.Р. Максімцев, В.О. Сідлецький // Полім. ж. – 2018. – Т.40, №1. – С. 16-22.

36. Электрические свойства полимеров / Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская, М.П. Эйдельнант, С.Н. Койков; под ред. Б.И. Сажина. Изд. 2-е,

перераб. – Л.: Химия, 1977. – 192 с.

37. Шуваев В.П. О механизме неомической электропроводности и релаксации тока в полимерных диэлектриках / В.П. Шуваев, Б.И. Сажин, В.С. Скурихина // ВМС. Сер. А. – 1975. – Т.17, №5. – С. 1058-1064.

38. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. Область слабых полей. Ч.1 / Г.И. Сканави. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1949. – 500 с.

39. Жуковский В.М. Проблема быстрого ионного транспорта в твердых полимерных электролитах / В.М. Жуковский, О.В. Бушкова, Б.И. Лирова, А.П. Тютюнник, И.Е. Анимица // Рос. хим. ж. – 2001. – Т.45, №4. – С. 35-43.

40. Тимонов А.М. Электронная проводимость полимерных соединений / А.М. Тимонов, С.В. Васильева // Сорос. образов. ж. – 2000. – Т6, №3. – С. 33-39.

41. Мамуня Є.П. Електричні властивості іонпровідних епоксинеорганічних полімерів / Є.П. Мамуня, О.К. Матковська, М.І. Шандрук, Є.В. Лебедєв // Доп. НАН України. – 2013. – №1. – С. 72-76.

42. Крыжановский В.К. Технические свойства полимерных материалов: учеб. – справ. пос. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская; под общ. ред. В.К. Крыжановского. – Изд. 2-е, испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.

43. Новикова С.Ю. Физика диэлектриков / С.Ю. Новикова. Электрон. изд. – М., 2007. – 81 с.

44. Блайт Э.Р. Электрические свойства полимеров / Э.Р. Блайт, Д. Блур; пер. с англ. В.Г. Шевченко. – 2008. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 376 с.

45. Бартенев Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев. – М.: Высш. школа, 1983. – 391 с.

46. Mott N.F. Electronic processes in ionic crystals. 2-nd ed. / N.F. Mott, R.W. Gurney. – Oxford: OUP, 1948. – 275 p.

47. Miyamoto T. Free – volume model for ionic conductivity in polymers / T. Miyamoto, K. Shibayama // J. appl. phys. – 1973. – V.44. – P. 5372-5376.

48. Лущейкин Г.А. Электропроводность поливинилхлоридных пластикатов с полиэфирными пластификаторами / Г.А. Лущейкин, Р.С. Барштейн,

Х. Джуманбаев // Пласт. массы. – 1977. – №7. – С. 26-28.

49. Колупаев Б.Б. Модуляция проводимости нанонаполненного поливинилхлорида / Б.Б. Колупаев, Е.В. Малиновский, В.В. Клепко, Е.В. Лебедев // Электрон. обраб. матер. – 2013. – Т.49, №6. – С. 86-90.

50. Тугов И.И. Химия и физика полимеров: учеб. пос. для ВУЗов / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

51. Твердохлебов С.И. Критическая электронная эмиссия из диэлектриков индуцированная инжекцией плотного пучка электронов / С.И. Твердохлебов, Т.А. Тухфатуллин // Извест. Томск. ПТУ. – 2000. – Т.303, №3. – С. 32-50.

52. Евстифеев В.В. Эмиссионные явления на поверхности твердого тела: Учеб. пос. / В.В. Евстифеев. – Пенза: ПГУ, 2008. – 240 с.

53. *Ляшук Т.Г.* Перколяційні явища в двохфазних полімерних структурах, отриманих методом інтенсивних збурень / *Т.Г. Ляшук* // Еврика – 2012: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 19-22 квітня 2012 р., – Львів. – с. D4.

54. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В.Г. Шевченко. – М.: МГУ, 2010. – 98 с.

55. Новиков В.В. Эффективная электропроводность металл – наполненных полимерных нанокомпозитов / В.В. Новиков, Х. Фридрих, Е.А. Нежевенко // Наук. нотатки: міжвуз. зб. Інж. мех. Луцьк: ЛДТУ. – 2007. – №20. – С. 330-332.

56. Mott N.F. Conduction in non – crystalline solids / N.F. Mott. – Oxford: OUP, 1987. – 128 p.

57. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков: учеб. пос. для ВУЗов / Ю.М. Поплавко. – К.: Вища школа, 1980. – 400 с.

58. Михайлов Г.П. Исследование молекулярной релаксации в полимерах диэлектрическим методом / Г.П. Михайлов, Т.И. Борисова // Усп. химии. – 1961. – Т.30, №7. – С. 895-813.

59. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Лущейкин. – М.: Химия, 1988. – 160 с.

60. Дебай П. Избранные труды / П. Дебай; пер. с англ. В.Л. Гуревича; под ред. И.Е. Дзялошинского. – Л.: Наука, 1987. – 559 с.

61. Bottcher C.I. Theory of the polarisation / C.I. Bottcher. – N.Y.: EPC, 1952. – 492 p.

62. Takeishi S. Dielectric relaxation measurements in the ultralow frequency range / S. Takeishi, S. Mashimo // Rev. sci. instrum. – 1982. – V.53, №8. – P. 1155-1159.

63. Fuoss R.M. Electrical properties of solids. VIII. Dipole moments in polyvinyl chloride – diphenyl systems / R.M. Fuoss, J.G. Kirkwood // J. am. chem. soc. – 1941. – V.63, №2. – P. 385-394.

64. Scarisbrick R.M. Electrically conducting mixtures / R.M. Scarisbrick // J. phys. D: appl. phys. – 1973. – V.6. – P. 2098-2111.

65. Broadbent S.R. Percolation processes. I. Crystals and mazes / S.R. Broadbent, J.M. Hammersley // Proc. camp. phyl. soc. – 1957. – V.53, №3 – P. 629-641.

66. Ушаков Н.М. Электрофизические и диэлектрические свойства железосодержащих нанокомпозитов / Н.М. Ушаков, К.В. Запсис, И.Д. Кособудский // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т.29, №22. – С. 29-32.

67. Снарский А.А. Перколяционные эффекты в термоэлектрических неупорядоченных двухфазных средах / А.А. Снарский, М.И. Женировский // Термоэлектричество. – 2007. – №3. – С. 65-81.

68. Debye P. Zur theorie der spezifischen warmen / P. Debye // Ann. phys. – 1912. – V.344, №14. – P. 789-839.

69. Эйнштейн А. Собрание научных трудов в четырёх томах. Т.3. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики / А. Эйнштейн; под ред. И.Е. Тамма, Я.А. Смородинского, В.Г. Кузнецова. – М.: Наука, 1966. – 313 с.

70. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла / В.В. Тарасов; под ред. Г.М. Бартенева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 256 с.

71. Годовский Ю.К. Телофизические методы исследования полимеров /

Ю.К. Годовский; под ред. Л.И. Галицкой. – М.: Химия, 1976. – 216 с.

72. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров / И.И. Перепечко. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

73. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур / И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1952. – Т.22, №4. – С. 475-486.

74. Лифшиц И.М. О теплоемкости тонких пленок и игл при низких температурах / И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1952. – Т.22, №4. – С. 471-474.

75. Stockmayer W.H. Heat capacity of chain polymeric crystals / W.H. Stockmayer, C.E. Hecht // J. chem. phys. – 1953. – V.21, №11. – P. 1954-1958.

76. Каргин Д.Б. Моделирование теплоемкости композитных материалов на основе нанотрубок и фуллеренов при высоких температурах / Д.Б. Каргин, П.Ю. Цыба, К.К. Ержанов, Ж.А. Байтемирова // Вестн. ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2011. – №6. – С. 64-67.

77. Пивень А.Н. Теплофизические свойства полимерных материалов. Справочник / А.Н. Пивень, Н.А. Гречаная, И.И. Чернобыльский. – К.: Вища школа, 1976. – 180 с.

78. Рехвиашвили С.Ш. Теплоемкость твердых тел фрактальной структуры с учетом ангармонизма колебаний атомов / С.Ш. Рехвиашвили // ЖТФ. – 2008. – Т.78, №12. – С. 54-58.

79. Шевчук Т.М. Вплив ангармонічних ефектів на релаксацію структурних елементів макромолекул наповненого полівінілхлориду / Т.М. Шевчук, М.А. Бордюк // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2008. – №42. С. 8-22.

80. Клепко В.В. Вклад поверхностных волн Рэлея в теплоемкость поливинилхлорида / В.В. Клепко, Б.Б. Колупаев, Е.В. Лебедев, В.А. Мащенко // ВМС. Сер. А. – Т.51, №9. – С. 1610-1614.

81. *Ляшук Т.Г.* Ентальпія релаксаційних переходів гетерогенних полімерних систем / *Т.Г. Ляшук* // Еврика – 2013: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 15-17 травня 2013 р., – Львів. – с. D14.

82. Максімцев Ю.Р. Вплив зовнішнього електричного поля на

теплофізичні властивості пластифікованого полівінілхлориду / Ю.Р. Максімцев, Б.Б. Колупаєв, О.М. Волошин, *Т.Г. Ляшук* // Фіз. конденс. високомол. сист. Наук. зап. РДГУ. – 2010. – №14. – С. 39-42.

83. *Ляшук Т.Г.* Полімерні нанокомпозити: комплекс властивостей / М.О. Волошин, *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2008: Матеріали доп. VI Відкр. укр. конф. молодих вчених з високомол. сполук, 30 вересня-3 жовтня 2008 р., – Київ. – с. 122.

84. Bolt R.H. Frequency distribution of continuum / R.H. Bolt // J. acoust. soc. Amer. – 1939. – V.10, №3. – P. 228-234.

85. Колупаєв Б.Б. Моделювання теплових процесів у лінійних гнучколанцюгових полімерах / Б.Б. Колупаєв, В.В. Клепко, Б.С. Колупаєв // Усп. полім. науки. До 80 – річчя від дня народж. акад. НАН України Ю.С. Ліпатова. – 2007. – С. 241-251.

86. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

87. Гаврилов С.А. Физико – химия наноструктурированных материалов: Учеб. – метод. компл. / С.А. Гаврилов, Д.Г. Громов. – М.: МИЭТ, 2009. – 149 с.

88. Montrol E.W. Size effect in low temperature heat capacities / E.W. Montrol // J. chem. phys. – 1950. – V.18, №2. – P. 183-185.

89. Nonnenmacher Th.F. Quantum size effect on the specific heat of small particles / Th.F. Nonnenmacher // Phys. lett. A. – 1975. – V.51. №4. – P. 213-214.

90. *Ляшук Т.Г.* Технологія одержання нанокомпозиційних матеріалів на основі гнучколанцюгових лінійних полімерів / *Т.Г. Ляшук*, М.О. Волошин // Еврика – 2008: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 19-21 травня 2008 р., – Львів. – с. С26.

91. *Ляшук Т.Г.* Морфологічна гетерогенність полімерних композитних матеріалів / *Т.Г. Ляшук* // ФЕЕ::2016: Матеріали доп. наук. – техн. конф., 18-22 квітня 2016 р., – Суми. – с. 49.

92. *Ляшук Т.Г.* Морфологічна гетерогенність як джерело дисипативних процесів полімерних нанокомпозитів / *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2018: Матеріали доп. XIV Укр. конф. з високомол. сполук, 15-18 жовтня 2018 р., – Київ. – с. 175.

РОЗДІЛ 2
ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Даний розділ присвячений обґрунтуванню вибору об'єктів досліджень. Представлені їх основні фізико – хімічні характеристики та способи отримання. Запропоновані методи дослідження властивостей композитів та їх модернізацію.

2.1. Об’єкти досліджень

Об’єктами дослідження було вибрано лінійний полімер вінілового ряду – ПВХ та модифіковані ПКМ на його основі. В якості наповнювачів використовували нанодисперсні порошки міді (Cu) та ніхрому (Ni80Cr20), отримані електрохімічним і методом електричного вибуху провідника.

Вибір даного полімеру був обумовлений його структурними особливостями [1], різницею в масі і полярності бокових груп [2], що дозволяє прослідковувати за їх рухливістю, завдяки чому, ПВХ та його композити можуть бути використані як модельний варіант для дослідження властивостей ряду інших лінійних полімерів [3]. Важливим фактором слугувало і те, що ПВХ налічує великий асортимент похідних матеріалів [4], в залежності від способу отримання, модифікації та технології переробки даного полімеру, що відкриває перспективи подальшого його використання. При цьому, ряд властивостей ПВХ добре вивчено, що полегшує інтерпретацію енергообмінних процесів в його композитах.

2.1.1. Полівінілхлорид

ПВХ являє собою термопластичний полімер з лінійною гнучколанцюговою структурою [5]. Завдяки наявності в його молекулі атомів хлору, ПВХ є полярним полімером [6]. Ця особливість впливає на характер взаємодії атомної пари H–Cl, що обумовлює велику щільність пакування макромолекул ПВХ [7].

Для експерименту був вибраний ПВХ отриманий суспензійним (С5/С65/С70) та латексним (Л5) методами, очищений переосадженням з розчину, що дозволило позбутися низькомолекулярних домішок, залишків ініціатора, емульгаторів і

захисних колоїдів. В якості розчинника використовували циклогексанон марки „ХЧ” ($T_{кип} = 425{,}5$К; $D_{293} = 0{,}9466$).

Розчинений ПВХ переосаджували трикратним розчином метанолу ($T_{кип} = 335$К; $D_{290} = 0{,}7925$). Після чого, отриманий полімер багаторазово промивали на вакуумному фільтрі метанолом та сушили на повітрі і у вакуумі при температурі 320К до постійної маси протягом 10 годин. ММ переосадженого полімеру визначали з допомогою віскозиметра Освальда – Уббелоде при 295К.

Основні фізичні властивості полівінілхлориду подані в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Основні фізико – хімічні характеристики ПВХ [8-10]

Характеристика (293К)			Значення
Хімічний склад, мас.ч.	Марка	С5	ПВХ смола, 10; основний карбонат свинцю, 5; стеарат свинцю, 3; стеарин, 0,5
		С65	ПВХ(С65), 100; діоктилфталат, 1; стеарат свинцю, 1; стеарат барію, 1; стеаринова кислота, 2; епоксидна смола, 3
		С70	ПВХ(С70), 100; діоктилфталат, 1; стеарат кадмію, 2; стеарат барію, 2; епоксидна смола, 3; поліетилен, 0,5
		Л5	ПВХ(Л5), 100; глет свинцевий, 2; стеарат кальцію, 2; парафін, 2; трансформаторне масло, 2

продовження таблиці 2.1

Густина, $кг \cdot м^{-3} \cdot 10^{-3}$		С5	1,43
		С65	1,40
		С70	1,50
		Л5	1,45
Молекулярна маса мономерної ланки, $кг \cdot моль^{-1} \cdot 10^{3}$			62,5
Твердість по Брінеллю, $МН \cdot м^{-2}$			130 ÷ 160
Коефіцієнт Пуассона			0,38
Модуль пружності при розтязі, $ГН \cdot м^{-2}$			2,5 ÷ 4,0
Міцність, МПа • при розтязі • при стисненні • при згині			 40 ÷ 60 78 ÷ 80 80 ÷ 120
Питома ударна в’язкість, $кДж \cdot м^{-2}$			2 ÷ 10
Відносне видовження при розриві, %			5 ÷ 10
Температура склування, К			353
Питома теплоємність, $кДж \cdot кг^{-1} \cdot К^{-1}$			0,80 ÷ 2,64
Теплопровідність ([90 ÷ 340]К), $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$			0,125 ÷ 0,175
Температурний коефіцієнт ([293 ÷ 357]К) • об’ємного розширення, $К^{-1} \cdot 10^{4}$ • лінійного розширення, $К^{-1} \cdot 10^{5}$			 3,0 ÷ 4,2 6 ÷ 10
Теплостійкість по Мартенсу, К			323 ÷ 353
Морозостійкість, К			213 ÷ 258
Питомий електричний опір • об’ємний, ГОм·м • поверхневий, ТОм·м			 10 ÷ 1000 10 ÷ 100

продовження таблиці 2.1

Діелектрична проникність (10МГц)	3,1 ÷ 3,4
Тангенс кута діелектричних втрат (10МГц)	0,012 ÷ 0,015
Електрична міцність, кВ·мм$^{-1}$ • при 293К • при 413К	 35 ÷ 45 < 5
Смуги в ІЧ – спектрі, см$^{-1}$	2968 ÷ 3100
Показник заломлення	1,544
Водопоглинання за 24 год., %	0,4 ÷ 0,6
Енергія активації при термодеструкції по методу Фрімена – Керолла, кДж·моль$^{-1}$	68
Енергія терморозпаду, кДж·моль$^{-1}$	100 ÷ 110

2.1.2. Нанодисперсні наповнювачі

2.1.2.1. Мідь. В табл. 2.2 подані основні фізичні характеристики нанорозмірного порошка міді.

Таблиця 2.2

Основні фізичні характеристики нанодисперсного порошка міді [11-16]

Властивості	Значення
Молекулярна маса, кг·моль$^{-1}$·10^{3}	63,5
Атомний об’єм, м^{3}·10^{29}	1,18
Енергія зв’язку пари атомів Cu–Cu, кДж·моль$^{-1}$	154
Густина, моль·м$^{-3}$·10^{-5}	1,320
Питома площа поверхні, м^{2}·г$^{-1}$	3,9 ÷ 6,2
Твердість по Віккерсу (423К), ГН·м$^{-2}$	2,55
Модуль пружності (300К), ГПа	103,5
Модуль зсуву (300К), ГПа	8,1
Поверхневий натяг, Дж·м$^{-2}$	1,592

продовження таблиці 2.2

Молярна теплоємність (300К), Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	26
Температура Дебая, К	340,85
Температура плавлення, К	1358
Ентальпія плавлення, кДж·моль$^{-1}$	12,93
Ентальпія випаровування, кДж·моль$^{-1}$	337,4
Коефіцієнт температурного розширення, К$^{-1}$·10^{6}	31
Температура початку окислення, К	463
Теплота окислення, Дж·г$^{-1}$	25
Питомий електричний опір, Ом·м·10^{8}	15,8

2.1.2.2. Ніхром. В табл. 2.3 подані основні фізичні характеристики нанорозмірного порошка ніхрому.

Таблиця 2.3

Основні фізичні характеристики нанодисперсного порошка ніхрому [11, 17]

Властивості	Значення
Питомий електричний опір, мкОм·м	0,33
ТермоЕРС, мкВ·К$^{-1}$	+5
Добротність, К$^{-1}$·10^{-6}	7,5
Дійсна частина діелектричної проникності ·10^{-6}	36
Питома теплопровідність, Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$	0,1

2.2. Методи приготування наповнювачів

2.2.1. Електричний вибух провідника

Наночастинки металу отримували методом ЕВП з провідників, довжина та діаметр яких складала 70мм і 0,12мм, чистоти 99,99%.

Блок – схема установки приведена на рис. 2.1. ДВН являє собою підсилювальний високовольтний трансформатор, струм на виході якого випрямляється діодним елементом. В свою чергу, трансформатор заживлений

промисловим струмом напругою 220В при частоті 50Гц.

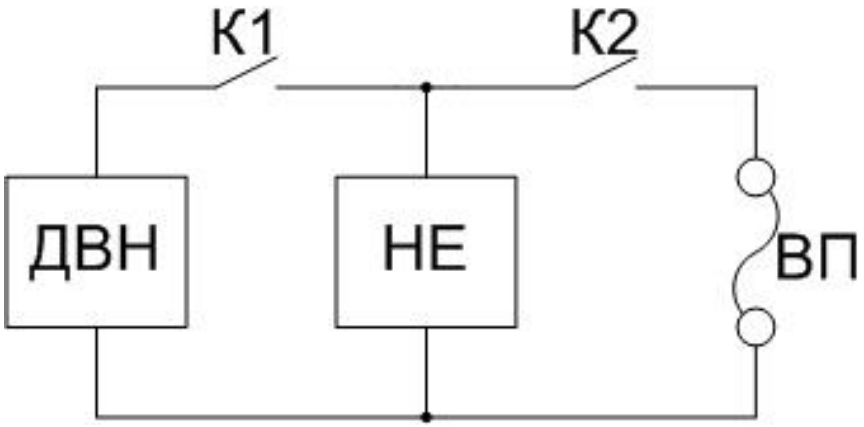


Рис. 2.1. Блок – схема установки для отримання нанодисперсного металу методом електричного вибуху провідника: ДВН – джерело високої напруги; НЕ – накопичувач енергії; ВП – вибухаючий провідник; К1, К2 – ключі замикання/розмикання електричного кола.

При замиканні ключа К1 починає проходити процес зарядки НЕ, який являє собою батарею паралельно з'єднаних конденсаторів, ємністю C. Після зарядки НЕ, електричне коло замикається комутатором К2, який забезпечує його миттєве коротке замикання через ВП. Дротина в свою чергу під'єднана до високовольтних електродів і знаходиться в середовищі порошкоподібного ПВХ, який зашитий в ударно – стійку діелектричну кювету – реактор. Під час електричного вибуху металевого провідника утворюється нанодисперсний порошок металу, який впроваджується в полімерну матрицю. Об'ємний вміст наповнювача варіювали в діапазоні $(0{,}01 \div 0{,}50)$об.%.

Згідно умови [18]

$$\frac{1}{2}CU^2 \geq W + \int I^2 R dt, \qquad (2.1)$$

де U – напруга ДВН; W – енергія випаровування провідника; I – сила струму; R – опір розрядного контуру; показано, що найефективніший режим отримання ГПС реалізується при $C = 50$мкФ і $U = 10$кВ.

Для визначення середнього розміру d_0 наночастинок користувалися методом ренгенофазного аналізу [19]. Рентгенівські дифрактограми зразків ПВХ + Ме

товщиною 0,7мм і еталону $\alpha = Al_2O_3$ з розміром частинок $(10 \div 40)$мкм, отримували при однакових умовах на дифрактометрі ДРОН – 3 в режимі покрокового сканування лічильника квантів з використанням β – фільтра CuK_α – випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = (1{,}542 \pm 0{,}002) \cdot 10^{-10}$м при робочій напрузі 24кВ і силі анодного струму 20мА в кутовому інтервалі $(34 \le 2\theta \le 78)^{O}$. Для всіх зразків на рентгенівських дифрактограмах спостерігали дифракційні максимуми, які (згідно стандартам JCPDS PDF2) відповідають кристалітам Cu і вказують на відсутність CuO, Cu_2O. Величину d_0 визначали згідно [20]:

$$d_0 = \frac{1{,}33\lambda}{\beta_d \cos\theta}, \qquad (2.2)$$

де λ – довжина хвилі; β_d – розширення дифракційного максимуму; θ – брегівський кут.

Експериментальні дані обробляли з допомогою програм X–Ray Scanner, X–Ray Graphic 1.28 и Origin 6.0. Розрахунки показали, що середньостатистична величина d_0 не залежить від об'ємного вмісту наповнювача і для Cu/NiCr складає (39 ± 7) та (37 ± 5) (нм), відповідно.

2.2.2. Хіміко – електрофізичне диспергування

Нанодисперсні наповнювачі отримували в два етапи. На першому етапі проводився синтез первинного нанорозмірного наповнювача хімічним методом шляхом відновлення металу із солі за допомогою високодисперсного Al в ультра – звуковому (УЗ) полі з подальшим промиванням отриманого осаду розчином HCl і дистильованою водою. Після відстоювання, вода в суспензії замінювалася метанолом для запобігання окислення металу.

На другому етапі отриману суспензію поміщали в реактор, де проводилось отримання нанодисперсних металів в рідкій фазі шляхом пропускання змінного електричного струму (ЗЕС) між електродами, зануреними в рідку фазу з частинками подрібненого металу. Напруга і частота ЗЕС складала $(10 \div 30)$кВ та $(1 \div 10)$Гц, відповідно. Перемішування суспензії проводилося УЗ полем частотою

40кГц в режимі кавітації. Величину напруженості ЕП, при якій відбувався розряд в колоїдній системі, визначали як [21]:

$$E = \frac{4\varepsilon}{r}\sqrt{n_0 \delta \pi}, \qquad (2.3)$$

де $n_0 = 10^{24}$м$^{-3}$; $\delta = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$м; $r = 10^{-6}$м.

Встановлено, що напруженість електричного поля E складає $6 \cdot 10^4$ В$\cdot$м$^{-1}$. Такої величини E достатньо для електричного пробою газу з тиском порядку $2 \cdot 10^3$ Па, внаслідок чого метал подрібнюється до нанорозмірних частинок Cu середньостатистичного діаметру (34 ± 4)нм.

Об'ємний вміст наповнювача, як і у випадку ЕВП, не перевищував $\varphi \le 0{,}50$об.%.

2.3. Методика приготування зразків

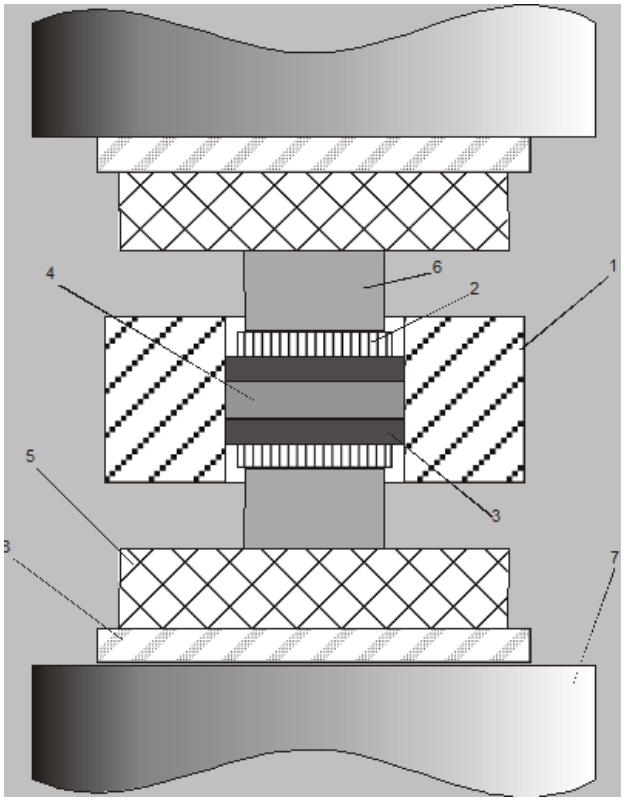


Рис. 2.2. Блок – схема установки для отримання ПКМ.

ПКМ отримували шляхом пресування суміші в $T - p$ режимі при $T = 410$K і $p = 10$МПа, що забезпечувало монолітність матеріалу. Зразки виготовляли у вигляді полімерних плівок товщиною 150мкм і 5мм для електро – та теплофізичних досліджень, відповідно. Діаметр отриманих зразків складав 25мм. Якість зразків контролювалась за допомогою металографічного мікроскопа „МИМ–8М" та УЗ дефектоскопа.

Блок – схема установки для отримання ПКМ подана на рис. 2.2. Металеві пуансони 2 разом з охоронними кільцями 3 вільно рухаються в гетинаксовій обоймі 1. Простір між 2 та 3 заповнюється ГПС 4. Тепловий потік до пуансонів і зразка передається від нагрівників 5 по металевих стержнях 6. Від

гідравлічного пресу 7 нагрівники ізолюються діелектричними прокладками 8.

Швидкість нагрівання/охолодження ГПС складала 3К/хв, що дозволяло приготувати експериментальні зразки з однаковою передісторією їх отримання. Контроль теплопередачі здійснювався за допомогою терморегулятора, блок – схема якого подана на рис. 2.3.

В якості керуючого пристрою був вибраний мікроконтролер (МК) марки ATtiny2313, програма для якого розроблялася на мові С в інтегрованому середовищі розробки CodeVisionAVR. Датчиком температури служив цифровий термометр DS18B20 з точністю $\pm 0{,}5\text{K}$ та діапазоном робочої температури $(218 \div 398)\text{K}$. Задання потрібної температури виводилося на чотирьохрозрядний семисегментний індикатор. Гістерезис dT був запрограмований на величину $\pm 0{,}1\text{K}$, що забезпечувало високу точність проведення експерименту. Терморегулятор працював в режимі нагрівача/охолоджувача.

Рис. 2.3. Блок – схема терморегулятора для отримання ПКМ.

Сигнал електричного імпульсу МК подавався з допомогою широтно – імпульсної модуляції, що забезпечувало, в залежності від температури на датчику, плавно регулювати напругу на виході з метою врахування високої інерційності нагрівальної печі, сигнал на яку подається підсилюючим електромагнітним реле.

2.4. Методи досліджень та їх модернізація

Експериментальні дослідження комплексу властивостей ГПС проводили з допомогою методів діелектричної та інфрачервоної спектроскопії, вольт – амперної характеристики, диференціального термічного і термогравіметричного аналізу, об'ємної дилатометрії.

2.4.1. Об'ємна дилатометрія

Для визначення густини та термічного коефіцієнта об'ємного розширення зразків використовували установку [22] (рис. 2.4), робота якої базується на методі гідростатичного зважування [23]. Основними конструктивними елементами установки є: 1 – термоблок; 2 – датчик лінійного нагріву; 3 – регулятор температури; 4 – блок вимірювання температури; 5 – вимірювальний блок; 6 – стабілізований блок живлення. Швидкість нагріву становила 3К/хв.

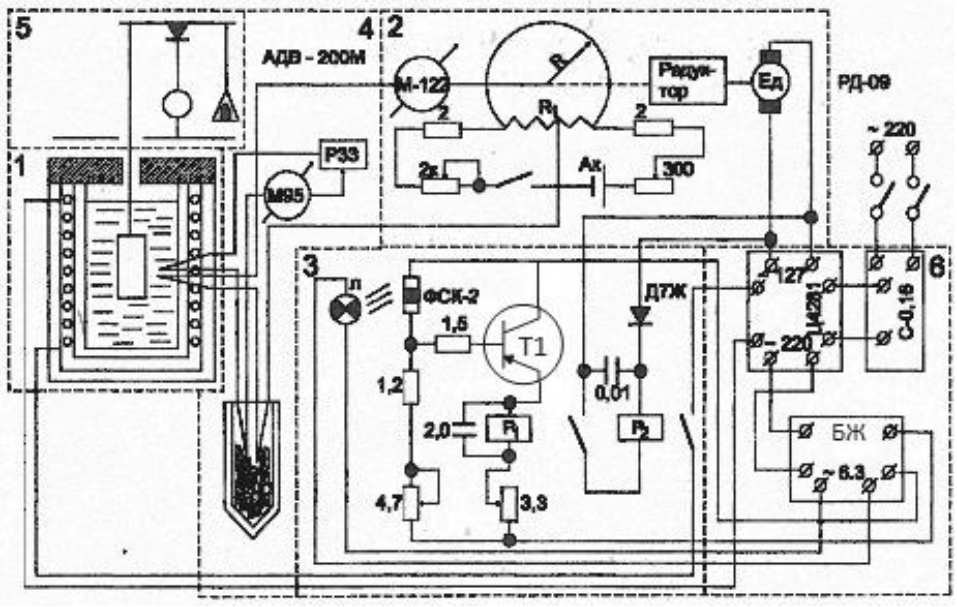


Рис. 2.4. Принципова схема установки для дослідження об'ємної дилатометрії систем.

Густину зразка знаходили за результатами його зважування в повітрі та імерсійній рідині (силіконове масло ПФМС–4) і розраховували за співвідношенням:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1}(\rho_1 - \rho_n) + \rho_n, \qquad (2.4)$$

де m, m_1 – маса зразка у повітрі і рідині; ρ_1, ρ_n – густина рідини і повітря.

Відносна похибка методу складала 0,2%.

2.4.2. Діелектрична спектроскопія

Вимірювання діелектричних характеристик ПКМ проводилися згідно ДЕСТ 25209–82 з допомогою вимірювальної конденсаторної комірки із використанням трьохелектродної схеми. Це дозволяє нівелювати поверхневі ефекти. Блок – схема вимірювальної комірки подана на рис. 2.5.

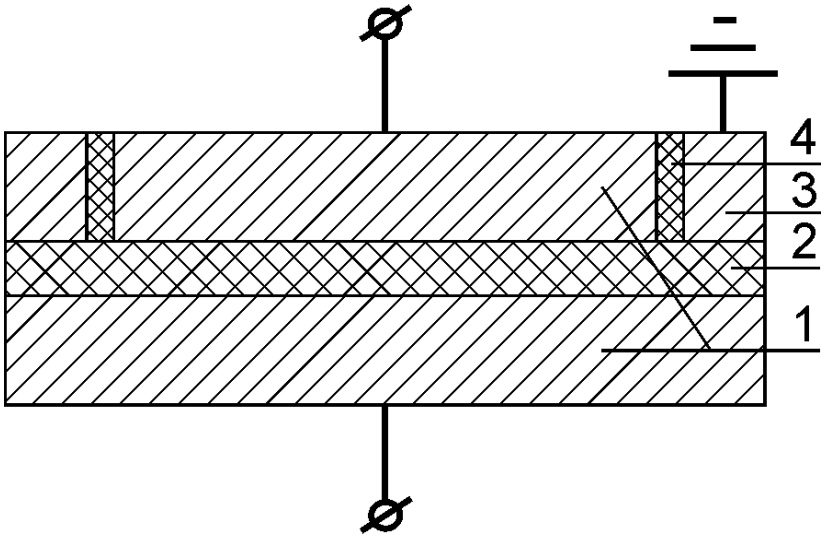


Рис. 2.5. Триелектродна вимірювальна конденсаторна комірка: 1 – електроди; 2 – ПКМ; 3 – захисне кільце; 4 – діелектричне кільце.

Вимірювання проводилися на мості змінного струму Р5083 [24] в частотному діапазоні $(1 \div 100)$кГц при температурі $(293 \div 393)$К. Квазістаціонарне нагрівання/охолодження зразків проводилося зі швидкістю 3К/хв з допомогою терморегулятора. Для вимірювання ємності і тангенса кута діелектричних втрат як еталон використовували плавлений кварц ($\varepsilon_K = 3{,}8$; $tg\delta_K = 2 \cdot 10^{-4}$) [25]. При цьому, міст проводить вимірювання автоматично вибираючи еквівалентну схему заміщення в залежності від характеру реактивної складової комплексного опору об′єкту вимірювань.

Величину „паразитної” ємності та провідності підвідних провідників визначали за відсутності зразка при відстані між електродами, яка дозволяла знехтувати власною ємністю вимірювальної комірки.

Величину контактної ємності електрод – полімерна плівка визначали шляхом регресійного аналізу, екстраполюючи ємність зразків товщиною $(50 \div 500)$мкм на нульову товщину зразка методом найменших квадратів [26].

Відносна похибка вимірювань не перевищувала 1,0%.

2.4.3. Метод вольтметра – амперметра

Вимірювання питомої об’ємної електропровідності проводили з допомогою вище описаної трьохелектродної схеми методом вольтметра – амперметра в постійному ЕП. Для нівелювання поверхневих струмів, захисне кільце заземлювали. Зміна ТП на зразках товщиною 150мкм варіювалася в межах $(293 \div 393)$К. Квазістаціонарне нагрівання/охолодження зразків проводили зі швидкістю 3К/хв з допомогою терморегулятора.

Джерелом постійної напруги служив автотрансформатор з послідуючим випрямлянням змінного струму. Електричний сигнал на виході комірки з ПКМ підсилювався підсилювачем постійного струму У5 – 9 [27]. Напруга на зразок подавалась в діапазоні $(10 \div 100)$В, а сам зразок витримувався в силовому полі впродовж 10хв, з метою усунення сорбційної складової струму.

Об’ємний опір зразка визначали згідно закону Ома:

$$R_V = \frac{U}{I}, \tag{2.5}$$

де U – спад напруги на зразку; I – сила струму, яка протікає через зразок.

Відповідно, величину питомої об’ємної електропровідності ПКМ обраховували як:

$$\sigma_V = \frac{l}{R_V S}, \tag{2.6}$$

де S, l – площа та товщина зразка, відповідно.

2.4.4. Методи ДТА і ДТГ

Визначення теплоємності ГПС та величину їх теплових ефектів проводили за допомогою дериватографа марки Ф. Паулік, І. Паулік і Л. Ердей марки „3427–1000°С” фірми „МОМ” (Угорщина). Інертною речовиною служив порошок Al_2O_3, а еталоном – фенол марки „ХЧ” ($T_{пл} = 313{,}4$К; $\Delta H = 123$кДж/кг). Калібровочний коефіцієнт обраховували за формулою Коллінза [28]. Експеримент проводився в температурному діапазоні $(303 \div 468)$К при швидкості нагріву 3К/хв.

Визначення теплоємності проводилося методом діатермічної оболонки згідно співвідношення [22]:

$$c_p = \frac{a\Delta T}{m\upsilon} - \frac{b}{m}, \tag{2.7}$$

де a, b – постійні, розраховані методом калібровки кривих нагріву плавленого кварцу; m – маса зразка; ΔT – перепад температури; υ – швидкість нагріву. Градуювання за кривими ДТА дозволило виразити a і b через різницю температури для повітря $\Delta T_П$ і кварцу $\Delta T_К$:

$$c_p = \frac{\Delta T - \Delta T_П}{\Delta T_П - \Delta T_К} - \frac{c_К}{m} m_К, \tag{2.8}$$

де $c_К, m_К$ – теплоємність та маса плавленого кварцу (ДЕСТ КВ 15130 в межах зміни температури $[90 \div 500]$К), відповідно. Відносна похибка складала 1,0% $(\alpha = 0{,}95)$.

Величину зміни питомої ентропії знаходили згідно співвідношення [29]:

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p d(\ln T). \tag{2.9}$$

Розрахунки зміни питомої ентальпії проводили як [30]:

$$\Delta H_p = \Delta H_{ет} \frac{S}{S_{ет}}, \tag{2.10}$$

де $\Delta H_p, \Delta H_{ет}$ – ентальпія зразка і еталона; $S, S_{ет}$ – площа піків зразка і еталона, відповідно. Обмеження площин піків на кривій ДТА здійснювали за Бергом [31], а їх площі знаходили чисельним інтегруванням по методу трапецій [32].

Величину зміни питомої енергії Гіббса знаходили як:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p . \qquad (2.11)$$

Вище описані методи пройшли перевірку у Всесоюзному НДІ метрології ім. Д.І. Менделеєва АН СРСР (м. Ленінград): свідоцтво №327 державної перевірки.

2.4.5. ІЧ – спектроскопія

ІЧ – спектри пропускання [33] досліджуваних систем [34] отримували за допомогою спектрометра „SPECORD – 75IR" (Carl Zeiss, Німеччина) [35] по методу базової лінії [10]. Запис спектрів проводили в інтервалі частот $(400 \div 4000)$см$^{-1}$ з масштабом хвильового числа 30мм/см$^{-1}$. Похибка відтворення хвильових чисел становила $<\pm 1$см$^{-1}$ [36].

Висновки

Обґрунтовано вибір полімеру та нанодисперсних наповнювачів, як об'єктів теоретичних і експериментальних досліджень. Розроблено два способи отримання нанорозмірних металів: ЕВП і ЕХМ. При цьому, запропоновано методику виготовлення ПКМ, сформованих в $T - p$ режимі. Розроблено установку для квазістаціонарного регулювання структуроутворення композитів з величиною гістерезису $\pm 0{,}1$К. Модифіковано методи дослідження: об'ємної дилатометрії, діелектричної та ІЧ – спектроскопії, ВАХ, ДТА, ДТГ ПВХ – систем.

Список використаних джерел

1. Физико – химия многокомпонентных полимерных систем. Т.1: Наполненные полимеры / под общ. ред. Ю.С. Липатова. – К.: Наук. думка, 1986. – 374 с.

2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. де Жен; пер. с франц. под ред. И.М. Лифшица. – М.: Мир, 1982. – 368 с.

3. Закордонський В. Процеси формування та термомеханічні властивості наповнених епоксидних полімерів / В. Закордонський, Р. Складанюк,

А. Тиховецький // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2003. – №43. – С. 190-198.

4. Зайцев Ю.С. Эпоксидные полимеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.

5. Frenkel S. Topomorphism and phase dualism of flexible chain polymers / S. Frenkel, V.G. Baranov // Brit. polym. j. – 1977. – №5. – P. 228-233.

6. DiMarzio E.A. Statistics of orientation effects in linear polymer molecules / E.A. DiMarzio // J. chem. phys. – 1961. – V.35, №2. – P. 658-672.

7. Vilenchik L.Z. On the natural physical boundary between oligomers and proper polymers in the hydrodynamic behavior of macromolecules / L.Z. Vilenchik, T.P. Zhmakina, B.G. Belenkii, S.Ya. Frenkel // Acta polymerica. – 1985. – V.36, №3. – P. 125-130.

8. Kozlov G.V. Structure of the polymer amorphous state / G.V. Kozlov, G.E. Zaikov. – Leiden: Brill acad. publish, 2004. – 465 p.

9. Нарисова И.И. Прочность полимерных материалов / И.И. Нарисова. – М.: Химия, 1987. – 400 с.

10. Получение и свойства поливинилхлорида / под ред. Е.Н. Зильбермана. – М.: Химия, 1968. – 432 с.

11. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

12. Толбанова Л.О. Структурные и химические превращения в нанопорошках меди при нагревании в воздухе / Л.О. Толбанова, А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин // Извест. Томск. ПТУ. – 2008. – Т.313, №3. – С. 16-18.

13. Оленин А.Ю. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах / А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Усп. химии. – 2011. – Т.80, №7. – С. 635-662.

14. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред / Р.И. Нигматулин. – М.: Наука, 1978. – 336 с.

15. Хорошун Л.П. Термоупругость двухкомпонентных смесей / Л.П. Хорошун, Н.С. Солтанов. – К.: Наук. думка, 1984. – 112 с.

16. Whitaker S. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying / Whitaker S. // Advances in heat transfer. – 1977. – V.13. – P. 119-203.

17. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: учеб. пос. для студ. высш. учеб. завед. / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.

18. *Lyashuk T.G.* The influence of the explosion of the conductor of an electric cable on the dielectric properties of the polymer insulator / *T.G. Lyashuk*, B.B. Kolupaev // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2010. – V.46, №4. – P. 367-372.

19. Авдюхина В.М. Рентгенография. Спецпрактикум / В.М. Авдюхина [и др.]; под ред. А.А. Кацнельсона. – М.: МГУ, 1986. – 238 с.

20. Лиопо В.А. Рентгеновская дифрактометрия: учеб. пос. / В.А. Лиопо, В.В. Война. – Гродно: ГрГУ, 2003. – 171 с.

21. Колупаєв Б.Б. Вплив кавітації в колоїдному розчині на поверхневі явища у гнучколанцюгових полімерах / Б.Б. Колупаєв, Є.В. Лебедєв, В.В. Клепко, В.В. Крівцов, Є.О. Гаврилюк, Б.С. Колупаєв // Акуст. вісн. – 2013 – 2014. – Т.16, №4. – С. 10-16.

22. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Б.С. Колупаев; под ред. С.Я. Френкеля. – Львов: Вища школа, 1980. – 206 с.

23. Клепко В.В. Влияние структурных факторов на акустические свойства ПВХ и ПВБ систем / В.В. Клепко, Б.Б. Колупаев, Б.С. Колупаев, Е.В. Лебедев // Акуст. вісн. – 2007. – Т.10, №3. – С. 55-59.

24. Мост переменного тока Р5083. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Ч.1/2. – 1991.

25. Kaye G.W. Tables of physical and chemical constants and some mathematical functions / G.W. Kaye, T.H. Laby. – 9th ed. – London, New York, Toronto: Longmans, Green & Co, 1941. – 153 p.

26. Иванов А.З. Статистические методы в инженерных исследованиях: Регрессионный анализ / А.З. Иванов, Г.К. Круг, Г.Ф. Филаретов; под ред. В.А. Кабанова. – М.: МЭИ, 1977. – 203 с.

27. Усилитель напряжения постоянного тока электрометрический У5 – 9. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.

28. Donth E.-J. Glasubergang / E.-J. Donth. – Berlin: Akademie verlag, 1981. – 202 p.

29. Hill T.L. Thermodynamics of small systems / T.L. Hill. – New York, Amsterdam, 1963-1964. – 181 p.

30. Кубо Р. Термодинамика / Р. Кубо. – М.: Мир, 1970. – 386 с.

31. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – 2-ое доп. изд. – М.: Наука, 1969. – 396 с.

32. Шаповаленко В.А. Чисельне обчислення функцій, характеристик матриць і розв'язування нелінійних рівнянь та систем рівнянь: навч. пос. / Шаповаленко В.А., Буката Л.М., Трофименко О.Г. – Одеса: ВЦ ОНАЗ, 2010. – Ч.1. – 88 с.

33. Пейнтер П. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам / П. Пейнтер, М. Коулмен, Дж. Кёниг; пер. с англ. Л.В. Владимирова и С.Н. Магонова; под ред. Н.С. Ениколопова и Э.Ф. Олейника. – М.: Мир, 1986. – 580 с.

34. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке; под ред. И. Деханта; пер. с нем., под ред. к.х.н. Э.Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 472 с.

35. Спектрофотометр Specord 75 IR фирмы Карл-Цейс-Йена (ГДР). Инструкция по обслуживанию.

36. Семенович Г.М. Справочник по физической химии полимеров в 3 – х томах. Т.3: ИК и ЯМР спектроскопия полимеров / Г.М. Семенович, Т.С. Храмова. – К.: Наук. думка, 1985. – 589 с.

РОЗДІЛ 3
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОНАНОНАПОВНЕНОГО ПВХ

Дослідження впливу природи і концентрації нанодисперсного металевого наповнювача на полімерне неоднорідне середовище та подальшу дію ТП на утворену ГПС дозволяє з'ясувати кінцеві умови прогнозування їх електрофізичних властивостей. При цьому, комплекс властивостей системи в першу чергу обумовлений факторами морфологічної гетерогенності структурних підсистем, природа якої визначається різнорідними структурними морфозами композитів, що характеризуються ієрархією конфігураційних рівнів, залежних від дії зовнішніх факторів (способу отримання зразків, природи енергетичних полів різної фізичної природи, частоти та інтенсивності їх дії, тощо). Власне тому, врахування геометрії структурної гетерогенності композитів [1], топології структуроутворень матеріалу [2], граничних умов на поверхні розподілу фаз [3], дисипативних процесів з малою та значною зміною частоти дії зовнішнього ЕП [4], дозволяє дослідити динаміку та кінетику змін електрофізичних характеристик композитів.

Важливим також є вибір прямих експериментальних методів досліджень електричних властивостей гетерогенних систем, що дозволяє кількісно оцінити їх морфологічну гетерогенність. Доповнення даних методів іншими, зокрема, дилатометричними, дозволяє виявити існування рухомих мікрофаз, які дають додаткову інформацію про структуру матеріалу та її вплив на комплекс властивостей ПМНК.

В даному розділі, з врахуванням гетерогенності складових композиту, змодельовано поводження наноструктурованих ПВХ – систем в ЕП при постійній/змінній напрузі джерела живлення. Проведено порівняльний аналіз результатів експериментально – теоретичних досліджень електрофізичних характеристик композитів та встановлено кореляційний взаємозв'язок між мікро – та макрохарактеристиками ПКМ.

3.1. Проходження струму через гетерогенну полімерну систему

Дослідимо поводження ГПС в постійному ЕП. Характерно, що композит являє собою складну структуру, утворену інгредієнтами з різними фізичними властивостями. В свою чергу, це обумовлює існування різних фізичних процесів, які характеризують механізм провідності матеріалу. Головним параметром, яких характеризує дію ЕП на ПВХ – систему виступає питома об'ємна електропровідність. В якості зовнішніх факторів, що впливають на зміну морфологічної гетерогенності композитів використаємо нанорозмірний металевий наповнювач різної фізико – хімічної природи та динамічне ТП. Дослідимо та проаналізуємо енергетичні процеси, з'ясуємо чинники, що зумовлюють процес проходження електричного струму в ПКМ і впливають на характер залежності і величину змін електрофізичних властивостей матеріалу.

3.1.1. Концентраційна залежність електропровідності композитів

На рис. 3.1 представлені результати дослідження питомої електропровідності систем з нанорозмірною міддю, отриманою методом електричного вибуху провідника $(\text{ПВХ}[\text{С65}] + \text{Cu}[\text{ЕВП}])$. Дані експерименту засвідчують, що зі збільшенням об’ємного вмісту наповнювача в ПКМ спостерігається нелінійне зростання величини електропровідності досліджуваних систем по відношенню до вихідного полімеру. Так, на ізотермах спостерігається збільшення величини σ на десятковий порядок відносно ПВХ. Це обумовлено тим, що механізм проходження струму в системі має ряд особливостей на відміну від вихідного ПВХ. Так, у випадку $\left(0 < E \le 10^5\right)\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$ швидкість руху носіїв лінійно зростає із збільшенням напруженості ЕП. Однак, наявність нанодисперсних наповнювачів як додаткових домішок порушує цей закон рівномірного розподілу енергії поля, змінюючи концентрацію квазірівноважних носіїв струму. Використовуючи рівняння Пуассона [5], що

$$divE = \frac{\rho}{\varepsilon} \tag{3.1}$$

через зразок проходить струм, обумовлений рівноважним та нерівноважним

зарядом. При цьому, струм обмежений об'ємним зарядом

$$j \cong \varepsilon \frac{E}{L} \upsilon(E), \tag{3.2}$$

де $\upsilon(E)$ – середня дрейфова швидкість носія; L – лінійні розміри зразка.

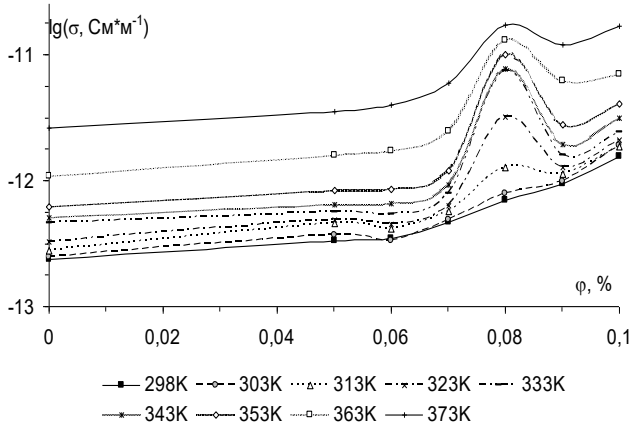


Рис. 3.1. Концентраційна залежність величини логарифма питомої об'ємної електропровідності систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при $(298 \le T \le 373)$K.

Характерною особливістю залежності $\lg \sigma = f(\varphi)\big|_T$ при $T = 298$K є наявність двох ділянок кривої: перша – знаходиться в діапазоні $(0 \le \varphi \le 0{,}06)$об.% вмісту наповнювача і характеризується монотонним зростанням досліджуваної величини; друга – в області $(0{,}06 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%, яка характеризується різким зростанням σ починаючи з $\varphi = 0{,}06$об.%Cu. Це вказує на те, що при $\varphi \ge 0{,}06$%об.Cu, відбувається зміна топології структури ГПС. Однією з її характеристик є величина критичного вмісту інгредієнту $\varphi_{кр}$ в композиті. Для її визначення використовують різноманітні підходи [6], однак завершеної теорії, за допомогою якої можна визначити ефективні характеристики макрогратки ще не існує.

В свою чергу, зміна інтенсивності дії ТП на структуру ГПС, призводить до зміни характеру ізотерм $\lg \sigma = f(\varphi)\big|_T$ (рис. 3.1). Так, при $T \ge 303$K спостерігається поява аномального максимуму величини σ для концентрації нанодисперсної міді $\varphi = 0{,}08$об.%. Зокрема, при $T = 333$K, величина $\dfrac{d(\lg \sigma)}{d\varphi}$ в області $(0{,}07 \le \varphi \le 0{,}08)$об.%Cu становить 100 $\text{См} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{об.}\%^{-1}$. Це свідчить про те, що на

рухливість елементів структури ПВХ впливає не лише енергетичний зв'язок їх з активними центрами поверхні наповнювача, але і температура термостату. Так, розрахунки в арреніусівському наближенні показують, що величина енергії активації E_A процесу провідності для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ при $T = 333\text{K}$ є мінімальною і становить $3{,}49 \cdot 10^{-2}$ еВ. Варто також зазначити спадаючий характер залежності $\lg \sigma = f(\varphi)|_T$ в діапазоні концентрацій $(0{,}05 \le \varphi \le 0{,}06)$об.%Cu при $(303 \le T \le 333)$K. Очевидно, це пов'язано з пониженням рухливості елементів провідності ПМНК та зміною середньої дрейфової швидкості носіїв струму.

Окрім викладених вище обмежень для кількісного опису нерівноважних процесів, які протікають в даних ГПС, необхідно також враховувати структурні зміни в композиті, обумовлені наявністю енергетичної та ентропійної взаємодії інгредієнтів на межі розподілу фаз полімер – нанорозмірний наповнювач. Наявність в таких системах неосновних носіїв струму, змінює характер нагромадження та квазівирівнювання об'ємного заряду, як джерела дисипативних процесів в композиті.

Характерно, що в результаті структурних змін в полімері під впливом наповнювача, змінюється реакція полімерної матриці на дію зовнішніх факторів. Введемо кількісну характеристику цієї дії у вигляді коефіцієнта α структурно – кінетичної активності (СКА) наповнювача. Величина α характеризує вплив наповнювача на рівень надмолекулярного структуроутворення полімеру, як результат комплексної дії на густину розподілу пакування макромолекул, співвідношення між впорядкованими і невпорядкованими ділянками макроланок, кінетику та динаміку їх структурних елементів та інше.

Припустимо, що при відсутності наповнювача, маса полімеру до його взаємодії з активними центрами поверхні нанодисперсного металу становить M. Енергетична взаємодія на межі поділу фаз полімер – наповнювач призводить до того, що зміна кількості частинок нанорозмірного наповнювача на величину dn сприяє зменшенню кількості полімеру в об'ємі на величину dm. Вважатимемо, що у випадку $dn << N$ ця величина лінійно залежить від початкової маси полімеру

m, тобто:

$$dm = -\alpha m dn. \tag{3.3}$$

Враховуючи, що зміна концентрації наповнювача варіюється в межах від 0 до N, а маса полімеру від M до Δm:

$$\int_{M}^{\Delta m} \frac{dm}{m} = -\int_{0}^{N} \alpha dn \tag{3.4}$$

та інтегруючи (3.4) отримуємо вираз для СКА нанодисперсного наповнювача:

$$\alpha = \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta m}{M}, \tag{3.5}$$

звідки слідує, що величина α виражає активність наповнювача, як відносну зміну величини кількості полімеру, який переходить в модифіковану фазу межового шару при зміні кількості високодисперсного наповнювача на одиницю.

Відповідно, результуюча маса полімеру, який перебуває в стані межового шару, становить величину:

$$m_1 = M - \Delta m. \tag{3.6}$$

Знаючи концентраційний вміст (N, ρ, V, m_V) наповнювача та маючи результати дилатометричних досліджень систем, оцінимо величину ступеня СКА нанорозмірних наповнювачів різної природи на структуроутворення ПВХ.

На рис. 3.2 представлений графік концентраційної залежності величини α в залежності від фізико – хімічної природи поверхні нанодисперсного металу. Як показують розрахунки, по мірі збільшення φ в ПКМ, величина коефіцієнту активності нанорозмірних металів нелінійно спадає. Виключенням з правил є лише зразок з нанодиспесною міддю отриманою електро – хімічним методом $(\text{ПВХ}[\text{С65}] + \text{Cu}[\text{ЕХМ}])$ з $\varphi = 0{,}20$об.% при $T = 348$K, де залежність $\alpha = f(\varphi)|_T$ має локальний максимум, а величина приросту $\frac{d\alpha}{d\varphi}$ приймає додатне значення і складає величину $2{,}20 \cdot 10^{-21}$моль $\cdot$ об.%$^{-1}$. Дослідження залежності $\alpha = f(\varphi)|_T$ при $T = 303$K показує, що в області $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}09)$об.%, величина α найбільша для нанодисперсної міді, отриманої ЕХМ $(6{,}61 \cdot 10^{-21}$моль $\cdot$ об.%$^{-1})$. Потім, в порядку

зменшення активності, ідуть наночастинки ніхрому та міді, отримані методом ЕВП. Далі, в області концентрацій $(0{,}09 \le \varphi \le 0{,}30)$об.% наповнювачів, величина їх СКА зростає в наступному порядку: Cu(ЕВП) → Cu(ЕХМ) → NiCr(ЕВП). При $\varphi \ge 0{,}30$об.% попередня закономірність змінюється на Cu(ЕХМ) → Cu(ЕВП) → NiCr(ЕВП).

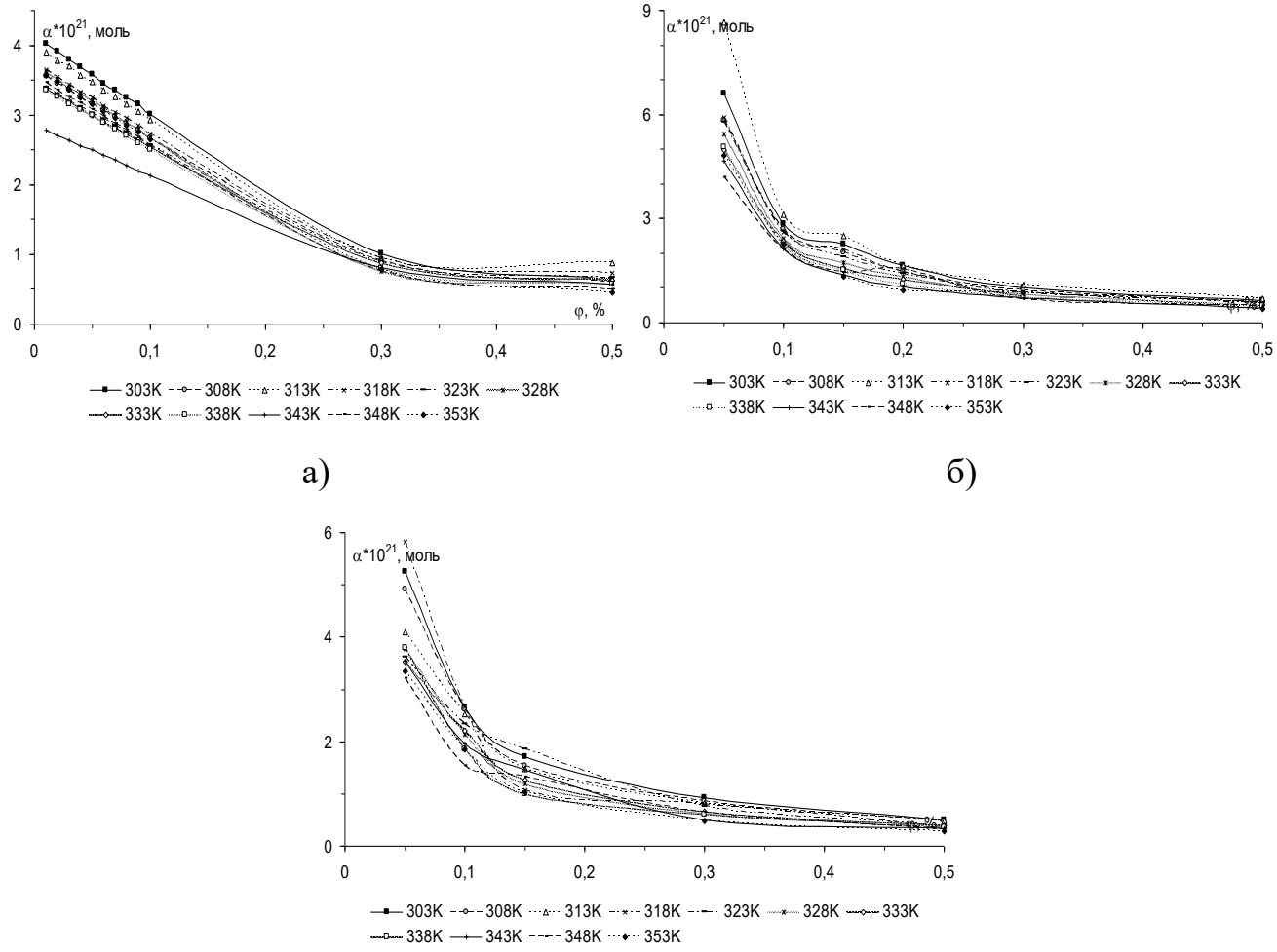


Рис. 3.2. Концентраційна залежність величини структурно – кінетичної активності нанодисперсного наповнювача в системах: $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ (а), $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕХМ})$ (б) і $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ (в) при $(303 \le T \le 353)$K.

При цьому, спільним для всіх наповнювачів являється те, що по мірі збільшення їх концентрації, ізотерми залежностей $\alpha = f(\varphi)\big|_T$ поступово зближуються. Це вказує на те, що з підвищенням величини φ, роль фізико – хімії поверхні наноматеріалів нівелюється. В першу чергу це зумовлено тим, що

зростає величина загальної поверхні нанодисперсного порошку, однак кількість полімеру в об'ємі, здатної до взаємодії із активними центрами поверхні наповнювача, зменшується. Це знаходить свій прояв у залежності $\frac{d\alpha}{d\varphi} = f(\varphi)\big|_T$, яка по мірі збільшення концентрації нанорозмірних металів, носить зростаючий характер, незалежно від природи поверхні наповнювача. Так, у випадку систем наповнених нанодисперсним ніхромом, отриманим методом електричного вибуху провідника $(\text{ПВХ}[\text{С65}] + \text{NiCr}[\text{ЕВП}])$ при $T = 303\text{K}$ вона складає величину $-5{,}23 \cdot 10^{-20}$ моль$\cdot$об.%$^{-1}$ $([0{,}05 \le \varphi \le 0{,}10]$об.%), $-1{,}88 \cdot 10^{-20}$моль$\cdot$об.%$^{-1}$ $([0{,}10 \le \varphi \le 0{,}15]$об.%), $-5{,}22 \cdot 10^{-21}$моль$\cdot$об.%$^{-1}$ $([0{,}15 \le \varphi \le 0{,}30]$об.%) і $-2{,}09 \cdot 10^{-21}$моль$\cdot$об.%$^{-1}$ $([0{,}30 \le \varphi \le 0{,}50]$об.%).

Отже, величина α є кількісною мірою, яка характеризує активність впливу нанорозмірного наповнювача на електропровідність ПМНК. При цьому, при збільшенні величини φ, кількість неподілених пар електронів з полімерною матрицею збільшується, що в свою чергу призводить до зростаючого характеру залежності $\lg\sigma = f(\varphi)\big|_T$.

3.1.2. Температурна залежність електропровідності ПВХ – систем

Дослідження впливу ТП на питому електропровідність дозволяє зробити аналіз щодо зміни кінетики структуроутворень ГПС. Так, на рис. 3.3 представлені результати температурної залежності величини логарифма питомої об'ємної електропровідності систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$. З рисунка видно, що підвищення температури досліджуваних систем, призводить до збільшення величини σ.

При цьому, має місце перекривання кривих для зразків з концентрацією наповнювача $\varphi = (0{,}05;0{,}06)$об.% при температурі $T = 338\text{K}$, а також $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}08;0{,}09]$об.%) при $T = 310\text{K}$ та $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}08;0{,}10]$об.%) при $T = 318\text{K}$. Характерним є також і те, що найвища електропровідність спостерігається для зразка з $\varphi = 0{,}08$об.%Cu в діапазоні $(348 \le T \le 373)\text{K}$.

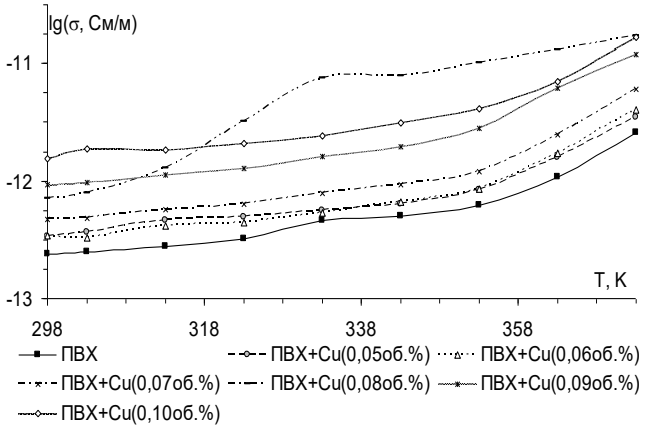


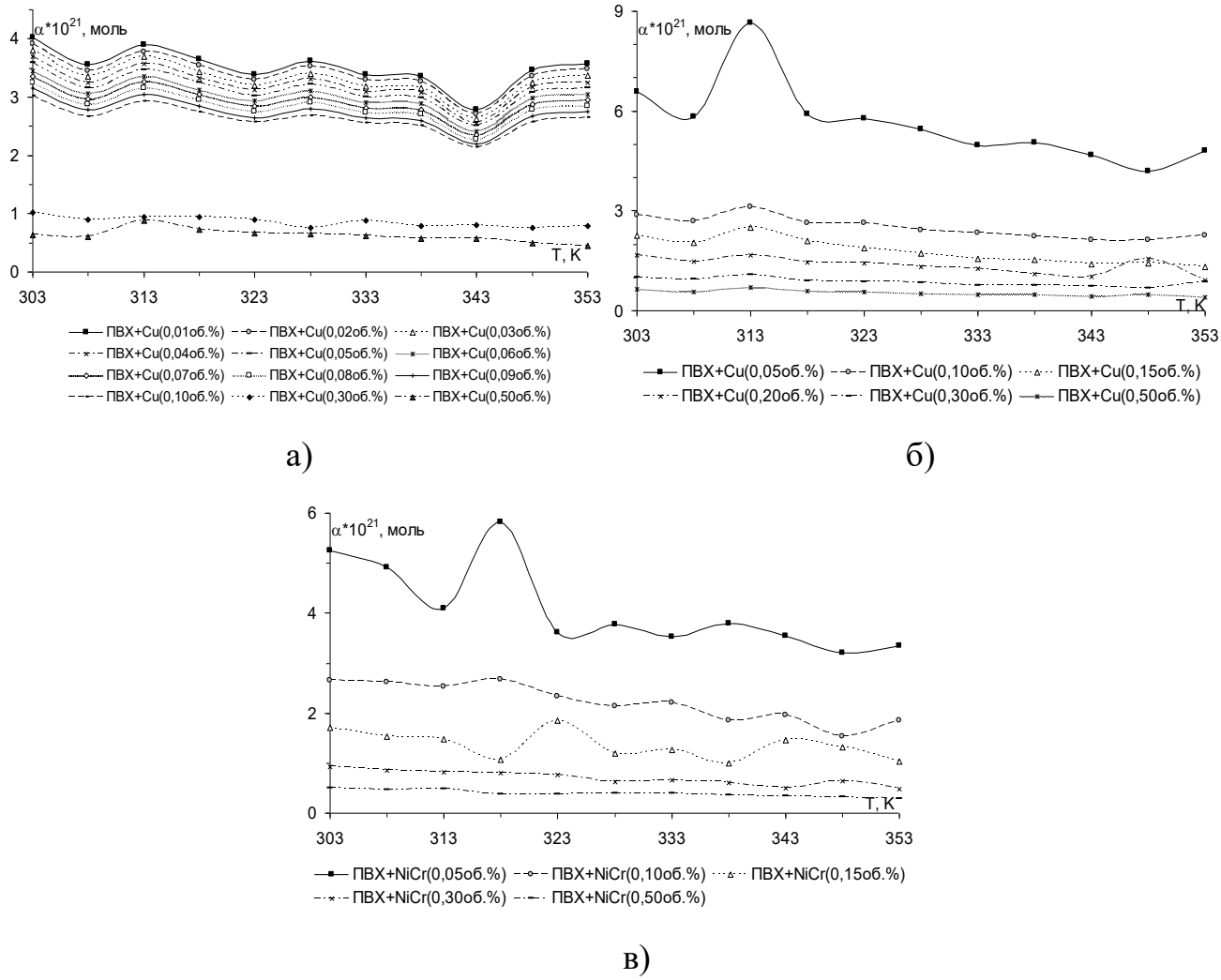
Рис. 3.3. Температурна залежність величини логарифма питомої об'ємної електропровідності систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$.

Зростання величини σ ГПС під впливом ТП, зумовлено зміною вільного об'єму їх структури, як функції T, p і порушенням зв'язку ПВХ–Ме. Відповідно, це викликає зміну часу релаксації електропровідності з врахуванням енергії активації характеру взаємодії між елементами структури ПКМ.

Щоб підтвердити дану гіпотезу дослідимо характер взаємодії активних центрів поверхні наповнювача з структурними елементами полімеру у випадку дії на систему ТП. Так, для систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ (рис. 3.4.а) в області $(303 \le T \le 343)\text{K}$, температурна залежність СКА наповнювача носить нелінійно – спадаючий характер. Зменшення величини α обумовлене зростанням величини кінетичної енергії асоціатів типу ПВХ+Ме. При цьому, енергетична та ентропійна складові взаємодії таких структонів порушується зростаючим ТП і як наслідок, змінюється кількість вільних носіїв заряду, які приймають участь в процесі. При цьому, спостерігається локальний максимум величини СКА при $T=(313;328)\text{K}$, характерний для області β – релаксації. Подальший вплив температури $(T \ge 343\text{K})$ призводить до зростаючого характеру залежності $\alpha = f(T)\big|_{\varphi}$.

Для систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+(\text{Cu}[\text{ЕХМ}],\text{NiCr}[\text{ЕВП}])$ температурна залежність СКА нанонаповнювача носить теж спадаючий характер. Проте, для систем з нанодисперсною міддю, характерний максимум при $T=313\text{K}$ (рис. 3.4.б). При цьому, у випадку $T \ge 348\text{K}$ для $\text{ПВХ}+\text{Cu}([0{,}05;0{,}10;0{,}30]\text{об.}\%)$ залежність

$\alpha = f(T)\big|_{\varphi}$ має зростаючий характер. Це свідчить про те, що наномідь, отримана ЕХМ, володіє більшим значенням поверхневої енергії в порівнянні з частинками міді отриманими методом ЕВП. Відповідно, температурна область склування таких систем, зміщається в область більш високих температур.



а) б)

в)

Рис. 3.4. Температурна залежність величини структурно – кінетичної активності нанодисперсного наповнювача в системах: $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ (а), $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕХМ})$ (б) і $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{NiCr}(\text{ЕВП})$ (в).

Аналіз досліджуваної залежності систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{NiCr}(\text{ЕВП})$ (рис. 3.4.в) показує, що область екстремуму притаманна для більш високих температур: $\text{ПВХ}+\text{NiCr}([0{,}05;0{,}10]\text{об.}\%)$ при $T = 318\text{K}$ і $\text{ПВХ}+\text{NiCr}(0{,}15\text{об.}\%)$ при $T = 323\text{K}$. В свою чергу, для $\text{ПВХ}+\text{NiCr}([0{,}05;0{,}10]\text{об.}\%)$ при $T \geq 348\text{K}$ спостерігається зростання величини кінетичної активності структуроутворень ГПС.

Зауважимо, що дію ТП на структуроутворення ГПС $(\text{ПВХ}[\text{С65}]+\text{Cu}[\text{ЕВП}])$, досліджували шляхом циклічного нагрівання №1 (Н.№1) → охолодження №1 (О.№1) → нагрівання №2 (Н.№2) → охолодження №2 (О.№2) зразків (табл. 3.1).

Таблиця 3.1.а.

Залежність $\lg\sigma = f(\varphi, T)$ систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ для процесу нагрівання №1 (↑) → охолодження №1 (↓).

T,K	$-\lg(\sigma, \text{См}\cdot\text{м}^{-1})$													
	0об.%		0,05об.%		0,06об.%		0,07об.%		0,08об.%		0,09об.%		0,10об.%	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
298	12,6	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,3	12,3	12,2	11,9	12,0	12,0	11,8	11,7
303	12,6	12,5	12,4	12,5	12,5	12,4	12,3	12,3	12,1	11,9	12,0	12,0	11,7	11,7
313	12,6	12,4	12,3	12,5	12,4	12,4	12,2	12,2	11,9	11,8	12,0	11,9	11,7	11,6
323	12,5	12,4	12,3	12,4	12,4	12,3	12,2	12,2	11,5	11,8	11,9	11,8	11,7	11,5
333	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	12,2	12,1	12,2	11,1	11,7	11,8	11,8	11,6	11,4
343	12,3	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,0	12,0	11,1	11,6	11,7	11,7	11,5	11,4
353	12,2	12,0	12,1	12,0	12,1	12,0	11,9	11,8	11,0	11,3	11,6	11,4	11,4	11,3
363	12,0	11,8	11,8	11,7	11,8	11,8	11,6	11,4	10,9	11,0	11,2	11,2	11,2	10,9
373	11,6	11,6	11,5	11,5	11,4	11,4	11,2	11,2	10,8	10,8	10,9	10,9	10,8	10,8

Таблиця 3.1.б.

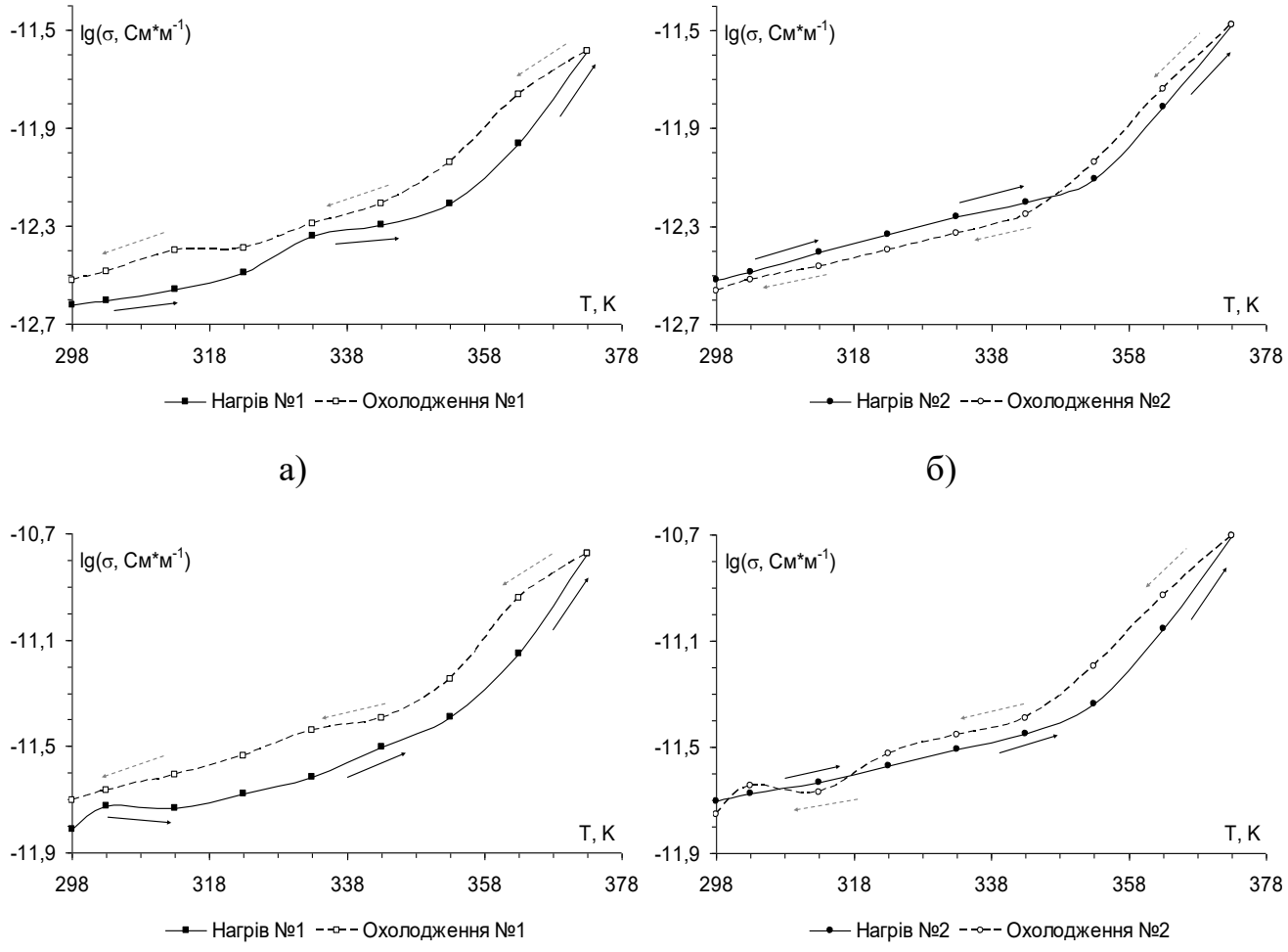
Залежність $\lg\sigma = f(\varphi, T)$ систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ для процесу нагрівання №2 (↑↑) → охолодження №2 (↓↓).

T,K	$-\lg(\sigma, \text{См}\cdot\text{м}^{-1})$													
	0об.%		0,05об.%		0,06об.%		0,07об.%		0,08об.%		0,09об.%		0,10об.%	
	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓
298	12,5	12,6	12,5	12,5	12,5	12,4	12,3	12,3	11,9	11,9	12,0	12,0	11,7	11,8
303	12,5	12,5	12,4	12,4	12,4	12,5	12,3	12,3	11,9	11,9	12,0	12,0	11,7	11,7
313	12,4	12,5	12,4	12,3	12,4	12,4	12,2	12,2	11,8	11,8	11,9	11,9	11,6	11,7
323	12,3	12,4	12,3	12,3	12,3	12,3	12,2	12,2	11,7	11,8	11,9	11,9	11,6	11,5
333	12,3	12,3	12,2	12,2	12,2	12,2	12,1	12,1	11,7	11,7	11,8	11,8	11,5	11,5

продовження таблиці 3.1.б

343	12,2	12,3	12,2	12,2	12,2	12,2	12,0	12,0	11,6	11,6	11,8	11,7	11,5	11,4
353	12,1	12,0	12,0	12,0	12,1	12,0	11,9	11,8	11,4	11,4	11,7	11,5	11,3	11,2
363	11,8	11,7	11,7	11,7	11,8	11,7	11,5	11,5	11,1	11,1	11,4	11,2	11,1	10,9
373	11,5	11,5	11,4	11,4	11,5	11,5	11,2	11,2	10,8	10,8	11,1	11,1	10,7	10,7

Результати експерименту фіксують наявність петлі гістерезису електропровідності матеріалу, що вказує на різну ступінь впорядкування структури ГПС, як прояв зміни її морфологічної гетерогенності (рис. 3.5).



а) б)

в) г)

Рис. 3.5. Температурна залежність величини логарифма питомої об'ємної електропровідності систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$: а), б) – ПВХ; в), г) – $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}10\text{об.}\%)$ для процесу нагрівання №1 → охолодження №1 (а, в) і нагрівання №2 → охолодження №2 (б, г).

При цьому, для всіх зразків спостерігається поступове нівелювання даного явища при кожному наступному термоциклові (рис. 3.5). Дане явище пов'язане з реалізацією квазірівноважного стану системи, коли при охолодженні середньої енергії теплового руху kT недостатньо для подальшої руйнівної дії T на характер між – та внутрішньомолекулярної взаємодії між елементами структури композиту.

В свою чергу, для більшості досліджуваних систем характерно те, що при $T \geq 353\text{K}$ величина електропровідності вища при охолодженні ніж при нагріванні. Це обумовлено зміною величини вільного об'єму структури ПКМ, за рахунок чого час нейтралізації нерівноважних зарядів зростає.

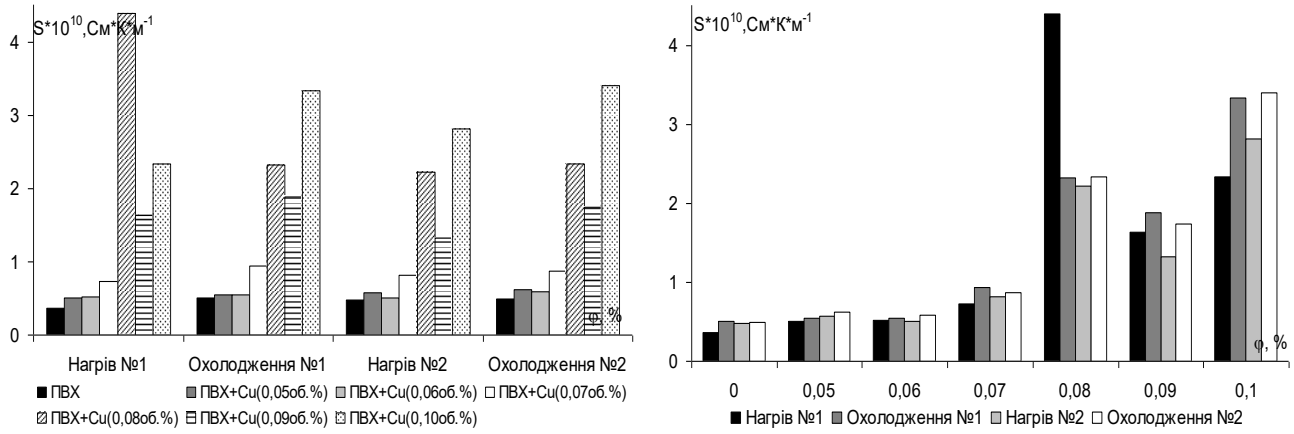
Оскільки енергетичні втрати на електропровідність:

$$p \sim \sigma, \tag{3.7}$$

тому дослідження площі кривої циклічного процесу температурної залежності σ ГПС в процесі нагрівання → охолодження дозволяє оцінити величину структурної дисипації енергії. Інтегрування залежності $\sigma = f(T)\big|_{\varphi}$ показало, що по мірі збільшення вмісту наповнювача в ПВХ спостерігається нелінійне зростання величини обрахованих площ петлі гістерезиса S (рис. 3.6.а). Однак, для процесу Н.№1/О.№1, аномально поводить себе система $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$, для якої дана тенденція порушується. Це стосується також і $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}06\text{об.}\%)$ для Н.№2/О.№2. Зростання величини S пов'язане зі збільшенням електропровідності досліджуваних систем. В свою чергу, відхилення від спостережуваного явища, зумовлене зростанням величини енергії активації процесу провідності. Це дозволяє за допомогою напруженості ЕП і/або провідності системи, шляхом зміни вмісту φ, при $T = \text{const}$ направлено регулювати втрати енергії ЕП в ГПС.

Результати експерименту, які представлені на рис. 3.6.б вказують на те, що при охолодженні спостерігаються більш інтенсивні зміни величини σ ніж при нагріванні. Виключенням з правил є зразок $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ при Н.№1/О.№1. При цьому, при кожному наступному термоциклові інтегральна величина площі $\sigma = f(T)\big|_{\varphi}$ нелінійно зростає, окрім $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$. Проте для $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0;0{,}07]\text{об.}\%)$ (О.№1), $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}06;0{,}10]\text{об.}\%)$ (Н.№2) і

ПВХ + Cu(0,09об.%) (Н.№2/О.№2) дана тенденція порушується.



а) б)

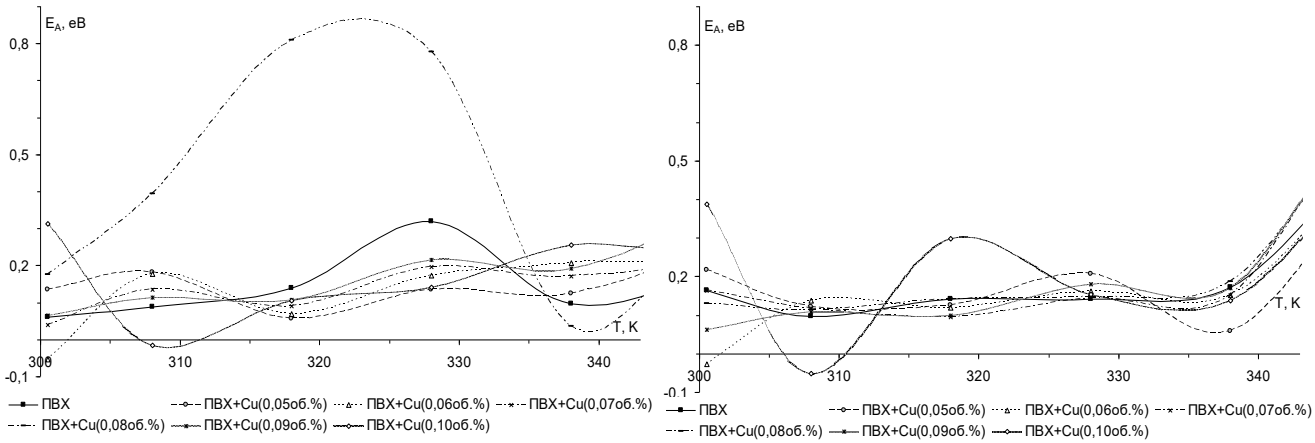
Рис. 3.6. Дисипація енергії провідності систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $(298 \le T \le 373)$К.

На рис. 3.7 представлені результати дослідження температурної залежності величини потенціалу міжструктурної взаємодії, яка обумовлює процес електропровідності систем. Розрахунки показують, що величина E_A зі збільшенням дії ТП нелінійно змінюється, вказуючи на відповідні зміни структурної гетерогенності композитів.

Так, для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}05\text{об.}\%)$ при $T = 300$К і $T = 368$К для Н.№1 (рис. 3.7.а), величина енергії взаємодії становить $1{,}36 \cdot 10^{-1}$еВ і $9{,}27 \cdot 10^{-1}$еВ, відповідно. Оскільки при зростанні T, об'ємна частка вільного об'єму збільшується, а величина СКА зменшується, тому величину потенціалу міжструктурної взаємодії, як одну з основних характеристик термічного активованого процесу електропровідності не можна вважати однаковою не лише для різних композитів відповідно до фізико – хімії поверхні наповнювача, але і для різних надмолекулярних структур матеріалу.

З рисунка також видно, що для всіх ПМНК при $T \ge 338$К для О.№2 (рис. 3.7.б) характерний спадаючий вид залежності $E_A = f(T)\big|_{\varphi}$, що може свідчити про чутливість величини питомої електропровідності до міжмолекулярної взаємодії, яка визначає характер залежності активності α

поверхні наповнювача та дефектів структури матеріалу (вільного об'єму, пакування елементів) від T та φ.



а) б)

Рис. 3.7. Температурна залежність величини потенціалу міжструктурної взаємодії систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ для процесу нагрівання №1 (а) і охолодження №2 (б).

Зауважимо також наявність температури та вмісту наповнювачів, при яких величина потенціалу міжструктурної взаємодії приймає від'ємні значення (рис. 3.7). Дане явище спостерігається при Н.№1/О.№2 для $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}06\text{об.}\%)$ $(T=300\text{K})$ і $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}10\text{об.}\%)$ $(T=308\text{K})$ та при О.№1 для $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ $(T=300\text{K})$. Це обумовлено тим, що між активними центрами поверхні нанодисперсної міді та атомами бокових груп полімеру домінують сили притягання, які виступають як джерело внутрішнього тиску композиту. Аналітично, потенціал взаємодії описують у вигляді суми парних членів, величина яких залежить від відстані між ядрами атомів. Таким чином, за допомогою T і/або φ можна напрямлено регулювати структурно – чутливі характеристики композиту.

3.1.3. Вплив структурночутливих характеристик на електропровідність ПВХ – композитів

Використовуючи фізико – хімічні аспекти механізму взаємодії полімеру з

активними центрами поверхні дисперсного наповнювача, схематично структуру наповненого полімеру представимо у вигляді частинок високодисперсного наповнювача (Н), МШ і полімеру в об'ємі (П) [7]. Таку ГПС при вмісті φ наповнювача менше критичного $\varphi_{кр}$, розглядають як невпорядковану, в якій частинки розділені між собою полімерною матрицею товщиною d_1, а на частці наповнювача адсорбується МШ ефективної товщини d_2. Оскільки наповнювач являє собою високодисперсні частинки металу, електрофізичні властивості якого на $(17 \div 20)$ порядків відрізняються від відповідних характеристик вихідного полімеру, ГПС розглянемо у вигляді двошарової системи типу П – МШ (рис. 3.8):

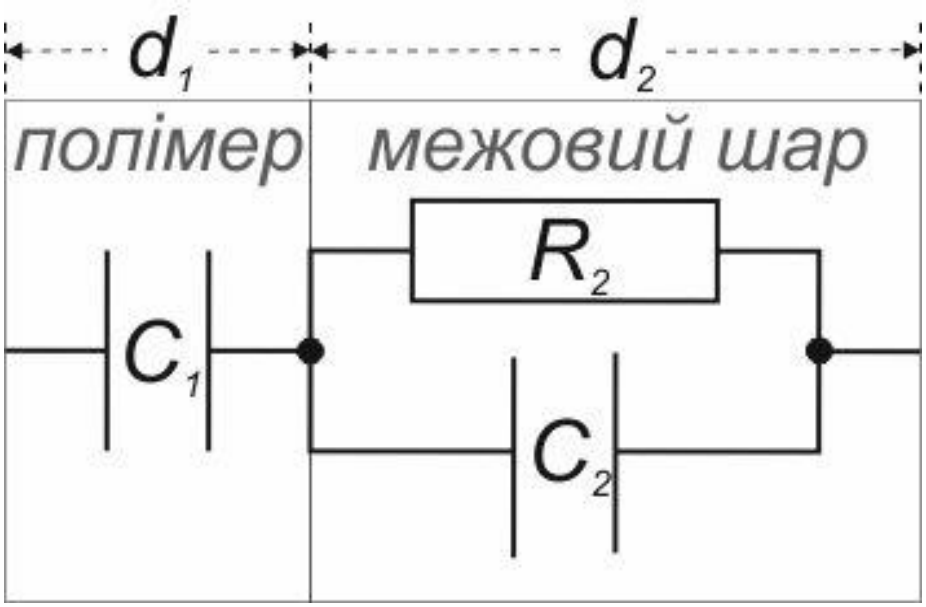


Рис. 3.8. Електрофізична модель ПКМ.

Величину полімерного прошарку знайдемо згідно умови [8]:

$$\frac{d_1}{d_0} \approx 0{,}8\varphi^{-\frac{1}{3}} - 1, \tag{3.8}$$

де d_0 – діаметр наночастинки.

В свою чергу товщину МШ обрахуємо як [9]:

$$d_2 = \frac{d_0}{2}\left\{\left[1 + \frac{\rho_1}{\rho_2\varphi}\left(1 - \exp\left(-\alpha N\right)\right)\right]^{\frac{1}{3}} - 1\right\}, \tag{3.9}$$

де ρ_1 – густина полімеру в об’ємі; ρ_2 – густина МШ, яка визначається згідно [10]:

$$\rho_2 = \frac{\rho - \rho_1\{1-\varphi-[1-\exp(-\alpha N)]\} - \rho_H\varphi}{1-\exp(-\alpha N)}, \tag{3.10}$$

де ρ, ρ_H – густина ПКМ і наповнювача, відповідно. Врахуємо, що [10, 11]:

$$\rho_2 = \rho_1 \exp\left[\frac{W(l)}{kT}\right], \tag{3.11}$$

де $W(l)$ – робота, яку потрібно здійснити, щоб наблизити структурний елемент макромолекули на відстань l до активного центру наночастинки; k – стала Больцмана; T – температура.

Тоді величина ефективної відстані між i та $(i+1)$ частинкою наповнювача [12]:

$$L = d_1 + 2d_2. \tag{3.12}$$

Оскільки полімер в об'ємі має властивість накопичувати електричну енергію (володіє ємністю C_1), а МШ окрім ємності C_2 характеризується ще і електропровідними властивостями (має активний опір R_2), тоді схему заміщення кластеру виду П – МШ можна представити у вигляді послідовно з'єднаного конденсатора C_1 з паралельно з'єднаними ємністю C_2 та опором R_2. При цьому, величини діелектричної проникності П та МШ, а також їх питомі електропровідності складають величини $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ і σ_1, σ_2, відповідно.

Розглянемо процес зарядки такої системи джерелом постійної напруги U. Вважаючи, що U_1 – спад напруги на C_1; U_2 – спад напруги на C_2 (R_2); $\tau_2 = R_2C_2$ – час релаксації Максвелла; можна записати, що сила струму в такій схемі заміщення рівна:

$$I = \frac{dq}{dt} = C_2\frac{dU_2}{dt} + \frac{U_2}{R_2}. \tag{3.13}$$

Врахувавши, що $U = U_1 + U_2$ маємо:

$$\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right)\frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_1R_2} = \frac{U}{R_2}, \tag{3.14}$$

де q – накопичений заряд.

Розв'язуючи дане диференціальне рівняння, отримуємо:

$$q = C_1 U + A\exp\left(-\frac{t}{\tau_2'}\right), \tag{3.15}$$

де $\tau_2' = R_2(C_1 + C_2)$.

Виходячи з граничних умов, що в початковий момент часу $(t_0 = 0)$ заряд такої системи рівний $q_0 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} U$, знаходимо константу A. Тоді, залежність $q = f(t)$ прийме вигляд:

$$q = C_1 U\left[1 - \frac{C_1}{C_1 + C_2}\exp\left(-\frac{t}{\tau_2'}\right)\right], \tag{3.16}$$

що у випадку повної зарядки $(t \to \infty)$ $q = C_1 U$.

Якщо величину q представити у вигляді адитивної складової виду

$$q = q_0 + q_{дод}, \tag{3.17}$$

тоді величина додаткового заряду, отриманого системою за час t, рівна:

$$q_{дод} = \frac{C_1^2}{C_1 + C_2} U\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2'}\right)\right]. \tag{3.18}$$

При $t \to \infty$ такий релаксаційний заряд знаходиться як:

$$q_{дод} = \frac{C_1^2}{C_1 + C_2} U \tag{3.19}$$

і його величина в основному визначається характеристиками полімеру $(C)_1$.

Диференціюючи (3.16) по t, знаходимо густину струму зарядки системи згідно схеми заміщення:

$$j = \frac{1}{S\tau_2'}\frac{C_1^2 U}{C_1 + C_2}\exp\left(-\frac{t}{\tau_2'}\right), \tag{3.20}$$

де S – площа поперечного перерізу кластера П – МШ.

Враховуючи, що $U_1 + U_2 = 0$ аналогічно отримуємо рівняння розрядки такого кластера, як складової електричної системи:

$$q = B\exp\left(-\frac{t}{\tau_2'}\right). \tag{3.21}$$

Оскільки при $t_0 = 0$ заряд такої системи рівний $q_0 = C_1 U,$ знаходимо, що:

$$q = C_1 U \exp\left(-\frac{t}{\tau_2'}\right), \tag{3.22}$$

звідки:

$$j = -\frac{C_1 U}{S\tau_2'} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2'}\right). \tag{3.23}$$

В свою чергу, величина зменшення заряду системи визначається як:

$$q_{спад} = q_0 - q = C_1 U\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2'}\right)\right], \tag{3.24}$$

що при $t \to \infty$ відповідає повній розрядці системи П – МШ.

Для знаходження C_1, C_2, R_2 необхідно знати відповідні їм величини діелектричної проникності $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ і питомої електропровідності σ_2. Величину ε_1 полімеру знайдемо екстраполюючи криву дисперсійної залежності $\varepsilon_1 = f(\omega)$ (де ω – циклічна частота) на „нульову" частоту. Значення ε_2 і σ_2 знайдемо згідно [7, 12] як:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{2\varepsilon\varepsilon_1 d_2}{L\varepsilon_1 - \varepsilon d_1}; \\ \sigma_2 &= \frac{\delta_1 d_2}{S_{ел}\delta_1 R - d_1}, \end{aligned} \tag{3.25}$$

де ε – діелектрична проникність ПКМ, яка теж відповідно екстраполюється; $S_{ел}$ – площа вимірювального електрода.

Знайдемо площу поперечного перерізу S схеми заміщення П – МШ. Вважатимемо, що наночастинки металу розподілені рівномірно в об'ємі полімеру. Тоді на основі геометричних міркувань можна показати, що:

$$S = \frac{S_{ел} - L^2\left(\sqrt{n} - 1\right)^2}{2\sqrt{n} - 1}, \tag{3.26}$$

де n – кількість наночастинок на площині електрода.

У випадку квадратних електродів справедлива рівність:

$$L^2 n_0^2 - 2L^2 n_0 + \left(L^2 - D^2\right) = 0, \tag{3.27}$$

де n_0 – кількість наночастинок на площині квадратного електрода; D – сторона квадратного електроду.

Розв'язуючи дане квадратне рівняння, знаходимо величину n_0. Переходячи до вимірювального конденсатора з круглими електродами маємо, що:

$$n = \frac{\pi n_0}{4}. \tag{3.28}$$

Підставляючи (3.28) в (3.26), знаходимо площу поперечного перерізу кластера П – МШ. Знаючи S, обраховуємо C_1, C_2 і R_2.

Вважатимемо, що струм в зразку проходить в напрямку ліній напруженості ЕП. Тоді ПКМ в об'ємі можна змоделювати у вигляді стержнів, кількість яких дорівнює n і які складаються з певної кількості кластерів П – МШ.

Оскільки в одному стержневі міститься

$$m = \frac{d}{d_1 + d_2} \tag{3.29}$$

досліджуваних кластерів (де d – товщина зразка), знаючи характер залежності $q = f(t)$ для зарядки одного кластера та кількості стержнів n, можна перейти до функції $q = f(t)$ для ПКМ в об'ємі.

Так, обрахунок товщини П d_1, МШ d_2 та відстані між частинками Н L для систем $\text{ПВХ(С65)} + (\text{Cu[ЕВП/ЕХМ]}, \text{NiCr[ЕВП]})$ при $T = 303\text{K}$ показує (табл. 3.2), що по мірі збільшення концентрації наповнювача, досліджувані величини проявляють нелінійно – спадаючий характер. При цьому, найбільші значення d_1, d_2 (окрім $\varphi = 0{,}01$об.%) і L характерні для $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$, а найменші – $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$. Так, для $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$, у випадку $\varphi = 0{,}03$об.% відстань між наночастинками становить $9{,}68 \cdot 10^{-7}$ м, для $\text{ПВХ(С65)} + \text{NiCr(ЕВП)}$ – $9{,}20 \cdot 10^{-7}$ м, а для $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$ – $8{,}46 \cdot 10^{-7}$ м. Зауважимо, що найбільшої інтенсивності зменшення величин d_2 і L набуває система $\text{ПВХ(С65)} + \text{NiCr(ЕВП)}$ в області низьких φ. Так, приріст $\frac{d(d_2)}{d\varphi}$ для такої системи в області $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}02)$об.% становить $-7{,}60$мкм $\cdot$ об.%$^{-1}$, в той час як для

$\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$, $\text{ПВХ(С65)} + \text{NiCr(ЕВП)}$: $-7{,}27\text{мкм} \cdot \text{об.}\%^{-1}$ і $-5{,}96\text{мкм} \cdot \text{об.}\%^{-1}$, відповідно. Спадаючий характер $d_1, d_2, L = f(\varphi)\big|_T$ вказує на топологію наночастинок і витіснення ними полімеру в об'ємі.

Таблиця 3.2.

Концентраційна залежність величини товщини полімерного прошарку d_1, межового шару d_2 і відстані між наночастинками L для систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ (I), $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$ (II) і $\text{ПВХ(С65)} + \text{NiCr(ЕВП)}$ (III) при $T = 303\text{K}$.

φ, об.%	$d_2 \cdot 10^7$, м			$d_1 \cdot 10^7$, м			$L \cdot 10^7$, м		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0,01	3,68	3,46	3,73	6,33	5,52	6,01	13,69	12,35	13,47
0,02	3,08	2,74	2,97	4,95	4,31	4,69	11,11	9,78	10,64
0,03	2,70	2,37	2,58	4,27	3,72	4,05	9,68	8,46	9,20
0,04	2,45	2,14	2,32	3,84	3,35	3,65	8,74	7,63	8,29
0,05	2,26	1,97	2,14	3,54	3,09	3,36	8,06	7,03	7,65
0,06	2,12	1,85	2,01	3,31	2,88	3,14	7,54	6,58	7,15
0,07	2,00	1,75	1,90	3,12	2,72	2,96	7,12	6,22	6,76
0,08	1,90	1,66	1,81	2,97	2,59	2,82	6,78	5,92	6,44
0,09	1,82	1,59	1,74	2,84	2,48	2,70	6,49	5,67	6,17
0,10	1,75	1,53	1,67	2,73	2,38	2,59	6,24	5,45	5,93

Згідно (3.11) було обраховано величину роботи, яку необхідно затратити, щоб наблизити структурний елемент ПВХ на відстань l до активного центру наночастинки. З даних, представлених на рис. 3.9 слідує, що метод отримання нанодисперсного металу по різному впливає на величину W. Так, для систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ енергетичні затрати зростають з підвищенням вмісту нанорозмірної міді, в той час як для систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$ величина W спадає, причому реакція є екзотермічною. Це свідчить про те, що спорідненість між атомами Cl і Cu(ЕХМ) є вищою ніж для Cl і Cu(ЕВП). В свою чергу, для

ПМНК $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ спостерігається явно виражений максимум при $\varphi = 0{,}04$об.%NiCr, де $W = 1{,}10\cdot 10^{-4}$ еВ. При цьому, в області $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}07)$об.%NiCr спостерігаються затрати енергії, в той час як при $\varphi \ge 0{,}07$об.%NiCr відбувається її вивільнення.

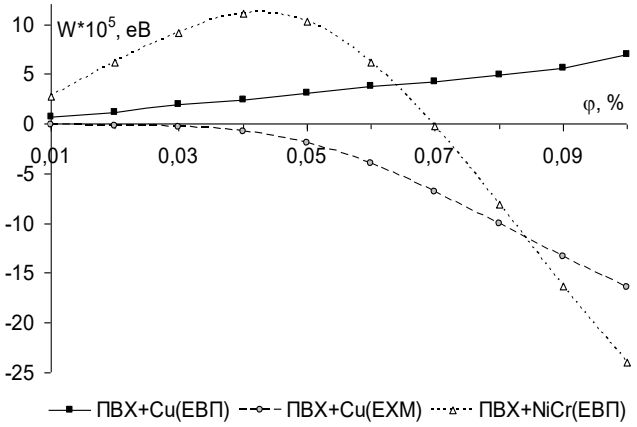


Рис. 3.9. Концентраційна залежність величини енергетичних затрат W для систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+(\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}],\text{NiCr}[\text{ЕВП}])$ при $T = 303$K.

Розрахунки логарифма питомої об’ємної електропровідності МШ для систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $T = 303$K показують (табл. 3.3), що концентраційна залежність досліджуваної величини має дві ділянки: в області $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}06)$об.%Cu крива має тенденцію до монотонного зменшення, а при $\varphi \ge 0{,}06$об.%Cu – $\lg\sigma_2 = f(\varphi)\big|_T$ набуває більш різкого зростаючого характеру. Така зміна величини σ може свідчити про початок зародження перколяційної структури композиту, починаючи з $\varphi = 0{,}06$об.%Cu, де $\lg\sigma_2 = -15{,}33\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$. При цьому, в порівнянні з вихідним ПВХ, величина електропровідності для МШ на декілька порядків нижча. Так, для $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}10\text{об.}\%)$ $\lg\sigma_2 = -14{,}65\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$, а $\lg\sigma = -12{,}61\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$. Дослідження залежності $\lg\sigma_2 = f(\varphi)\big|_T$ показує, що по мірі збільшення концентрації наповнювача, величина σ_2 нелінійно зростає, залишаючись значно меншою ніж провідність ПКМ. Це свідчить про те, що структура МШ при збільшенні φ має тенденцію до впорядкування, зазнаючи ущільнення.

Таблиця 3.3.

Концентраційна залежність величини логарифма питомої об'ємної електропровідності МШ $(\lg \sigma_2)$, часів релаксації МШ (τ_2) і кластеру (τ_2') систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $T = 303\text{K}$.

φ, об.%	$\lg(\sigma_2, \text{См} \cdot \text{м}^{-1})$	$\tau_2 \cdot 10^{-4}$, с	$\tau_2' \cdot 10^{-4}$, с
0,01	-15,18	4,87	7,73
0,02	-15,22	5,43	8,77
0,03	-15,24	5,92	9,52
0,04	-15,25	6,25	9,97
0,05	-15,26	8,05	11,8
0,06	-15,33	8,88	13,3
0,07	-15,19	6,73	9,96
0,08	-15,00	5,12	7,20
0,09	-14,92	3,96	5,71
0,10	-14,65	2,42	3,35

В свою чергу, величини часів релаксації електропровідностей τ_2, τ_2' в об'ємі МШ і кластера ПКМ відповідно для досліджуваних систем представлені в табл. 3.3. Розрахунки показують, що залежність $\tau_2, \tau_2' = f(\varphi)\big|_T$ носить нелінійний характер з явно вираженим максимумом для ПВХ + Cu(0,06об.%). Так, в області $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}04)$об.%Cu час релаксації лінійно зростає, однак при $(0{,}04 \le \varphi \le 0{,}06)$об.%Cu залежність $\tau_2, \tau_2' = f(\varphi)\big|_T$ носить нелінійно зростаючий характер. При $\varphi \ge 0{,}60$об.%Cu спостерігається зменшення величин τ_2 і τ_2' з підвищенням вмісту наповнювача φ. Причиною цього служить наявність конкуруючих факторів: з одного боку – електропровідні властивості нанорозмірного наповнювача, а з іншого – діелектричні властивості полімерної матриці. При цьому, $\tau_2' > \tau_2$, що є свідченням того, що густина МШ більша від густини кластеру ПКМ, що забезпечує більшу густину об'ємного заряду, який

акумулюється на межі розподілу фаз полімер – нанодисперсний наповнювач. Так, наприклад для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}03\text{об.}\%)$ величини τ_2, τ_2' становлять $5{,}92 \cdot 10^4$ і $9{,}52 \cdot 10^4$ (с), відповідно.

Як показують порівняння експериментальних з теоретично отриманими даними (рис. 3.10), запропонована схема заміщення дозволяє охарактеризувати проходження струму через ГПС.

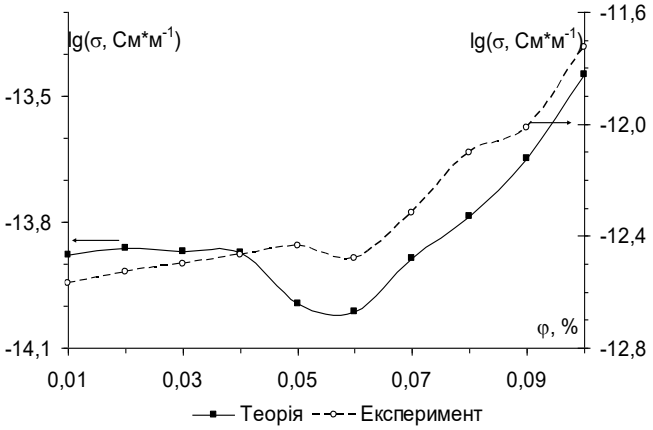


Рис. 3.10. Концентраційна залежність величини логарифма питомої об’ємної електропровідності систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $T = 303\text{K}$.

При цьому, ВАХ, як і у випадку експерименту носить лінійний характер, що характерно для структур з власною провідністю. Різниця в один порядок величини електропровідності досліджуваних систем пов’язана з тим, що теоретична модель розглядає щільне пакування кластерів П – МШ в об’ємі, в той час як реальна структура ПКМ не являє собою щільну упаковку, а між даними провідними кластерами містяться зони вільного об’єму, що буде показано далі. Ще однією з причин розбіжності розрахунків з експериментом, може служити наявність в структурі ГПС наночастинок власне вихідного полімеру. Так, згідно методики запропонованої в розділі 1, було розраховано імовірнісний критичний розмір таких нанооб’єктів і показано, що дана величина для ПВХ становить 18,4нм. При цьому, нівелювати вплив таких нанорозмірних характеристик можливо за рахунок збільшення ступеня полімеризації макромолекул ПВХ, в процесі їх хімічного синтезу.

3.2. Наноструктуровані ПВХ – системи в електричному полі при змінній напрузі джерела живлення

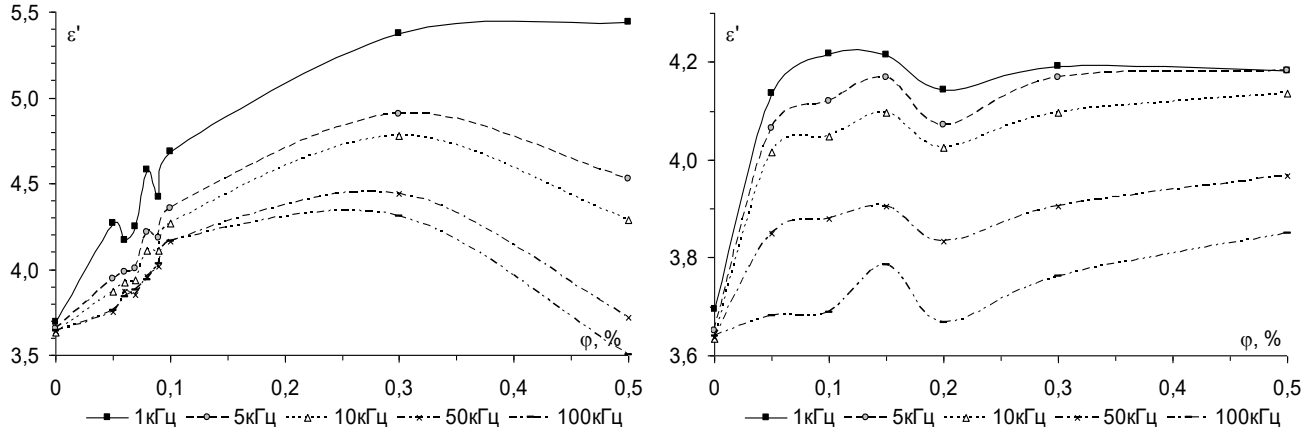
Використовуючи результати експериментальних досліджень діелектричної спектроскопії, визначимо вплив нанорозмірних металів різної фізико – хімічної природи, частоти дії змінного електричного та температурного поля на діелектричні властивості (дійсна та уявна частини діелектричної проникності, тангенс кута діелектричних втрат) ПКМ. Встановимо кількісний взаємозв'язок між коефіцієнтом пакуванням структури ГПС та її кінетикою. При цьому, враховані дисипативні процеси, що відбуваються при проходженні змінного електричного струму через композит.

3.2.1. Концентраційно – частотна/температурна залежність діелектричної проникності композитів

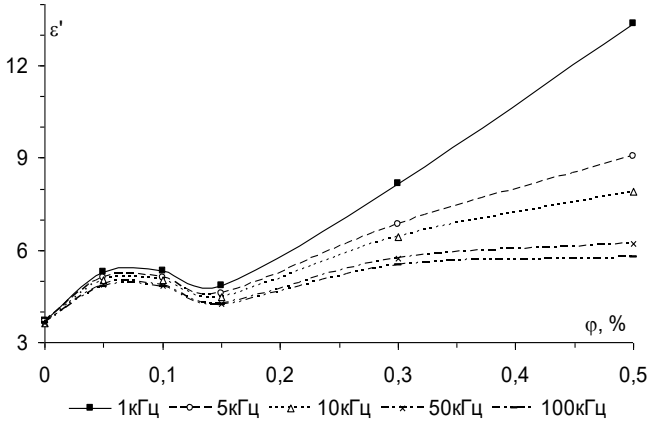
На рис. 3.11 представлені результати концентраційної залежностей величини дійсної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+(\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}],\text{NiCr}[\text{ЕВП}])$. Вимірювання були проведені в діапазоні частот $(1\le\nu\le100)$кГц ЕП в ізотермічних умовах $(T=298\text{K})$.

Як показують результати експерименту, для ПМНК $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ на частоті $\nu=1$кГц, крива залежності $\varepsilon'=f(\varphi)|_{\nu}$ (рис. 3.11.а) має тенденцію до нелінійного зростання у всьому діапазоні концентрації вмісту наповнювача. Особливо інтенсивні зміни величини ε' мають місце при $\varphi=(0{,}05;0{,}08)$об.%Cu. Збільшення величини ε' обумовлено впливом високодисперсного металу, для якого $\varepsilon\to\infty$. Подальше збільшення частоти силового поля призводить до впорядкування кривої $\varepsilon'=f(\varphi)|_{\nu}$. Так, ділянка залежності $\varepsilon'=f(\varphi)|_{\nu}$ $(0{,}05\le\varphi\le0{,}10)$об.% із збільшенням частоти до $\nu=100$кГц вироджується в пряму, яка має зростаючий характер. Проте, на відміну від $\nu=1$кГц, в діапазоні $(0{,}30\le\varphi\le0{,}50)$об.% концентрації нанодисперсної міді, при вищих частотах спостерігається зменшення величини дійсної частини діелектричної проникності. При цьому, на частоті $\nu=100$кГц для зразка, що містить 0,50об.%Cu, має місце

зменшення величини ε' навіть по відношенню до вихідного полімеру. Це вказує на те, що зміна величини провідності ПВХ – систем, при зростанні вмісту наповнювача, активізує релаксаційні процеси в матеріалі.



а) б)



в)

Рис. 3.11. Концентраційна залежність величини дійсної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ (а), $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕХМ})$ (б) і $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{NiCr}(\text{ЕВП})$ (в) при $T=298\text{K}$ для $(1\le\nu\le100)$кГц.

Концентраційна залежність дійсної частини діелектричної проникності систем з міддю, отриманою ЕХМ, має дещо інший вигляд (рис. 3.11.б). Характерно, що залежність $\varepsilon'=f(\varphi)\big|_{\nu}$, в основному, має тенденцію до зростання. Так, в області $(0\le\varphi\le0{,}05)$об.%Cu, величина ε' зростає стрибкоподібно, після

чого при $(0{,}05 \le \varphi \le 0{,}15)$об.%Cu йде монотонна зміна діелектричної проникності. В діапазоні $(0{,}15 \le \varphi \le 0{,}20)$об.%Cu, крива $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_{\nu}$ набуває спадаючий характер. При подальшому підвищенні концентрації наповнювача $([0{,}20 \le \varphi \le 0{,}50]$об.%), величина ε' починає збільшуватися, причому інкремент $\dfrac{d\varepsilon'}{d\varphi}$ зростає з підвищенням частоти дії силового поля.

Концентраційна залежність $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_{\nu}$ систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ представлена на рис. 3.11.в. Як показують результати експерименту, при збільшенні вмісту наповнювача в ПКМ, відбувається зростання досліджуваного параметру по відношенню до вихідного полімеру у всьому діапазоні змін частот. Виключенням є лише зразок з $\varphi = 0{,}15$об.%NiCr, для якого спостерігається локальний мінімум величини ε'. При цьому характерно, що дійсна частина діелектричної проникності для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ в 3 рази більша ніж для систем ПВХ + нанорозмірна мідь, отриманої як електрохімічним методом так і методом електричного вибуху провідника. Такий вплив фізико – хімічної природи поверхні нанодисперсного металу на величину дійсної частини діелектричної проникності, вказує на різну ступінь енергетичного зв'язку елементів структури ПВХ з активними центрами наповнювача. В кінцевому результаті це впливає на провідність матеріалу та величину ε'.

Значний інтерес становить експериментальне дослідження впливу ТП на процеси діелектричної релаксації ГПС. На рис. 3.12 представлені ізотерми концентраційної залежності $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_{T}$ систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $\nu = 100$кГц для $(293 \le T \le 380)$K. Виявилось, що по мірі збільшення об'ємного вмісту наповнювача в області температур $T = (293;303;313)$K, залежність $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_{T}$ носить практично однаковий характер. Це вказує на те, що в усьому діапазоні вмісту наповнювача, при даних температурах, задіяні одні і ті ж кінетичні елементи структури системи ПВХ + Cu. При $T = (325;333;343)$K, крива $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_{T}$ має три ділянки: при $(0 \le \varphi \le 0{,}07)$об.% концентрації нанодисперсної

міді, спостерігається плавне зростання величини дійсної частини діелектричної проникності; при $(0{,}07 \le \varphi \le 0{,}08)$об.%Cu величина ε' різко збільшується; а при $(0{,}08 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu – ε' не змінюється. Це вказує на те, що в цьому діапазоні Cu при даних температурах наповнювач не впливає на кінетику дипольних процесів макромолекул ПВХ. Схожий характер функції $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_T$ спостерігається і при $T = 354$K, виключенням із якої є ПКМ з $\varphi = 0{,}10$об.%Cu, дійсна складова діелектричної проникності якого зменшується по відношенню до композитів з нижчим вмістом нанорозмірної міді. В свою чергу, при $T = (364;373;380)$K характер залежності ізотерм $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_T$ дещо змінюється: в області $(0 \le \varphi \le 0{,}08)$об.%Cu по мірі його збільшення, величина ε' нелінійно зростає, за виключенням зразка з $\varphi = 0{,}07$об.%Cu, в той час як при $(0{,}08 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu дійсна складова діелектричної проникності спадає, за виключенням зразка ПВХ + Cu(0,10об.%) при $T = 380$K. Наявність екстремумів на кривій $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_T$ зумовлене різними значеннями електропровідності досліджуваних ГПС (розділ 3.1).

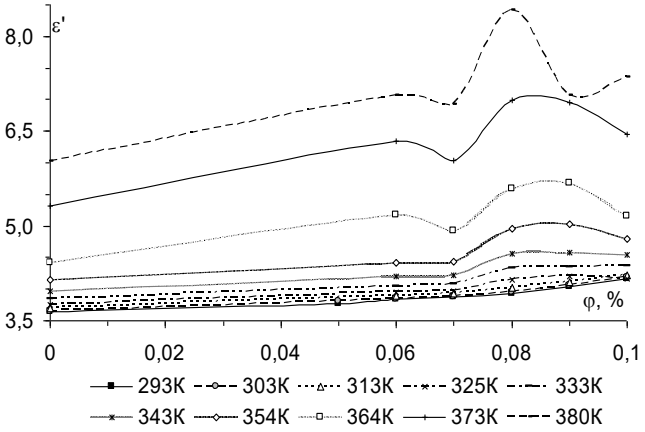


Рис. 3.12. Концентраційна залежність величини дійсної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при $\nu = 100$кГц для $(293 \le T \le 380)$K.

Для пояснення одержаних результатів використаємо теорію вільного об’єму [13, 14]. Зокрема, розрахуємо величину коефіцієнта пакування *k* структурних

елементів систем ПВХ + Ме, як реальний показник ступеня ущільнення конденсованого стану речовини та структурно – чутливого параметру морфологічної гетерогенності композитів. З цією метою, визначимо частку зайнятого об'єму полімерного тіла, як відношення власного об'єму $V_{власн}$ сукупності макромолекул до загального об'єму $V_{заг}$ по відношенню до 1 моля речовини [15]:

$$k = \frac{V_{власн}}{V_{заг}} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M/\rho}, \tag{3.30}$$

де N_A – стала Авогадро; ΔV_i – інкремент Ван – дер – Вальсового об'єму i – того атома; M – молекулярна маса повторюваної ланки; ρ – густина полімеру.

Знаючи Ван – дер – Вальсовий радіус окремо взятого атома R, довжини хімічних зв'язків з оточуючими атомами, величину його інкременту ΔV_i розрахуємо як [15]:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3}\pi h_i^2 (3R - h_i), \tag{3.31}$$

де h_i – висота шарового сегменту, який відсікається на даному атомі хімічно зв'язаними з ним сусідніми. Величину h_i знайдемо за наступною формулою [15]:

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}, \tag{3.32}$$

де R_i – Ван – дер – Вальсовий радіус сусіднього, валентно зв'язаного атома; d_i – довжина хімічного зв'язку.

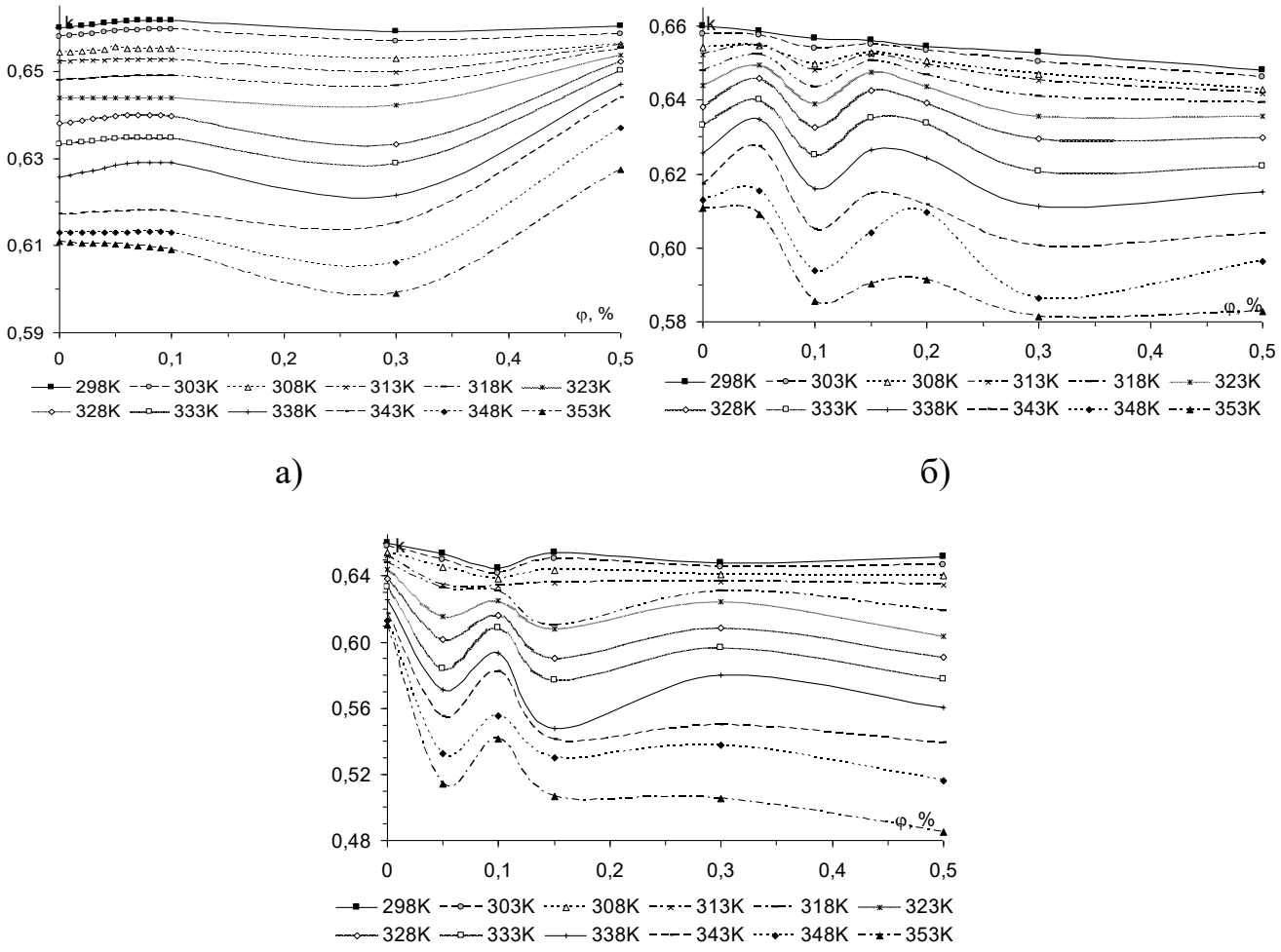
Врахувавши всі мікропараметри повторюваної ланки та активних центрів поверхні металу, отримано величину коефіцієнта пакування систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + (\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}], \text{NiCr}[\text{ЕВП}])$. Як показують розрахунки, фізико – хімія поверхні нанодисперсної міді при подальшому введенні наповнювача в полімерну матрицю по різному впливає на щільність пакування структуроутворень досліджуваних систем. Так, для зразків $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ величина k при $T = 298\text{K}$ нелінійно змінюється в усьому діапазоні φ. При $(0 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu спостерігається ущільнення структури металокомпозитів (рис. 3.13.а). Таке

поводження досліджуваних зразків, пов'язане з утворенням локальних асоціатів між молекулами полімеру та наповнювача, що призводить до структурного впорядкування систем. В області $(0{,}10 \le \varphi \le 0{,}30)$об.%Cu, відносна частка вільного об'єму має зростаючий характер, що і проявляється на залежності $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_{\nu}$ (рис. 3.11.а), де величина дійсної частини діелектричної проникності зростає. При цьому, коефіцієнт пакування структури ПКМ для зразка $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}30\text{об.}\%)$ приймає мінімальне значення, в тому числі і по відношенню до вихідного полімеру. Це свідчить про те, що при даній концентрації, наповнювач максимально розупорядковує надмолекулярну структуру ПВХ. В свою чергу, подальше підвищення концентрації наповнювача $([0{,}30 \le \varphi \le 0{,}50]$об.%) призводить знову ж таки до ущільнення структури системи полімер + нанодисперсна мідь, що проявляється в зменшенні рухливості диполів під впливом ЕП і як наслідок – спадаючий характер залежності $\varepsilon' = f(\varphi)\big|_{\nu}$.

Для металокомпозитів $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕХМ})$ у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій наповнювача, по мірі його збільшення $(T = 298\text{K})$, спостерігається практично лінійне зменшення величини k (рис. 3.13.б). Розрихлення структури ПВХ – систем призводить до зниження кінетичної активності структурних блоків, що реалізується в збільшенні величини дійсної частини діелектричної проникності (рис. 3.11.б).

Подальша дія ТП на досліджувані зразки показує, що тенденція до зменшення величини коефіцієнта молекулярного пакування не зберігається. Так, в області $(0 \le \varphi \le 0{,}05)$об.% концентрації наповнювача при $(308 \le T \le 348)$K структура зазнає ущільнення. При $(0{,}05 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu і $(0{,}20 \le \varphi \le 0{,}30)$об.%Cu характер залежності залишається спадаючим. В області $(0{,}10 \le \varphi \le 0{,}15)$об.%Cu, окрім $T = 298\text{K}$ величина вільного об'єму будови ПКМ зазнає зменшення. При $(0{,}15 \le \varphi \le 0{,}20)$об.%Cu спадаючий характер $k = f(\varphi)\big|_{T}$ залишається в інтервалі температур $(298 \le T \le 343)$K, після чого структура зазнає ущільнення. Зміна концентрації в області $(0{,}30 \le \varphi \le 0{,}50)$об.%Cu призводить до того, що при

$(298 \le T \le 328)$K досліджувані системи зазнають розрихлення, в той час як при $T \ge 333$K величина k збільшується.



а) б)

в)

Рис. 3.13. Концентраційна залежність величини коефіцієнта пакування молекулярної структури систем: $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ (а), $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$ (б) і $\text{ПВХ(С65)} + \text{NiCr(ЕВП)}$ (в) при $(298 \le T \le 353)$K.

В свою чергу, зміна величини вільного об'єму систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{NiCr(ЕВП)}$ при $T = 298$K носить нелінійний характер (рис. 3.13.в). При цьому, на залежності $k = f(\varphi)\big|_T$ можна виділити чотири ділянки: при $(0 \le \varphi \le 0{,}10)$об.% концентрації наповнювача спостерігається різке розрихлення структури ПКМ; при $(0{,}10 \le \varphi \le 0{,}15)$об.%NiCr – її ущільнення; при $(0{,}15 \le \varphi \le 0{,}30)$об.%NiCr – розрихлення; а в діапазоні $(0{,}30 \le \varphi \le 0{,}50)$об.%NiCr величина молекулярного

пакування монотонно зростає. Така особливість зміни пакування структурних елементів досліджуваних систем, знаходить відтворення в залежності $\varepsilon' = f(\varphi)|_{\nu}$ (рис. 3.11.в). Характерно, що незначне зменшення величини коефіцієнта молекулярного пакування для даних систем в порівнянні з $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП/ЕХМ})$ призводить до збільшення втричі величини дійсної частини діелектричної проникності.

Дослідження показують (рис. 3.13.в), що при зміні температури структури даних систем, характер залежності $k = f(\varphi)|_{T}$ теж змінюється. Особливо характерною є ділянка $(0 \le \varphi \le 0{,}05)$об.%NiCr, де відбувається розрихлення структури ПКМ у всьому діапазоні досліджуваних температур. При $(0{,}05 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%NiCr зменшення величини k спостерігається для $(298 \le T \le 308)$K та $T = 318$K; при інших температурах відбувається ущільнення структури ПКМ. В області $(0{,}10 \le \varphi \le 0{,}15)$об.% і $(0{,}30 \le \varphi \le 0{,}50)$об.% концентрації нанорозмірного наповнювача при $(298 \le T \le 313)$K спостерігається зменшення величини вільного об'єму, в той час як при $T \ge 318$K відбувається розрихлення структури. При $(0{,}15 \le \varphi \le 0{,}30)$об.%NiCr зменшення величини k відбувається в області $(298 \le T \le 313)$K та $T = 353$K; а при $(318 \le T \le 348)$K величина коефіцієнта пакування зростає.

Слід також зауважити, що спільною ознакою для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + (\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}], \text{NiCr}[\text{ЕВП}])$ є те, що з підвищенням температури, градієнт $\dfrac{dk}{d\varphi}$ має тенденцію до збільшення при зростанні об'ємного вмісту нанорозмірного наповнювача.

3.2.2. Концентраційно – частотна/температурна залежність діелектричних втрат енергії ПВХ – систем

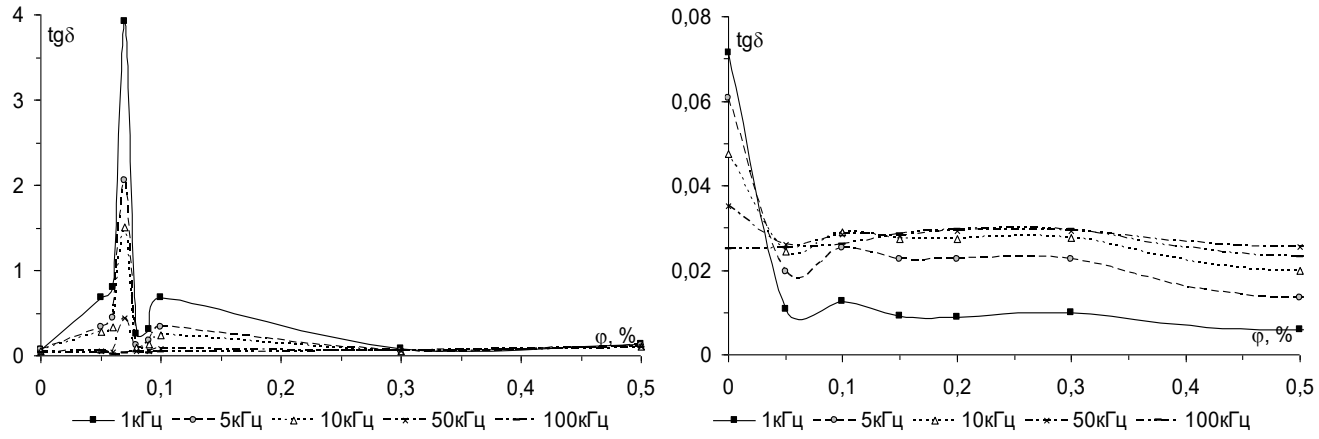
Значний інтерес викликає дослідження діелектричних втрат систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + (\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}], \text{NiCr}[\text{ЕВП}])$. На рис. 3.14 представлені результати концентраційної залежності тангенса кута діелектричних втрат досліджуваних

ПКМ при $T = 298\text{K}$.

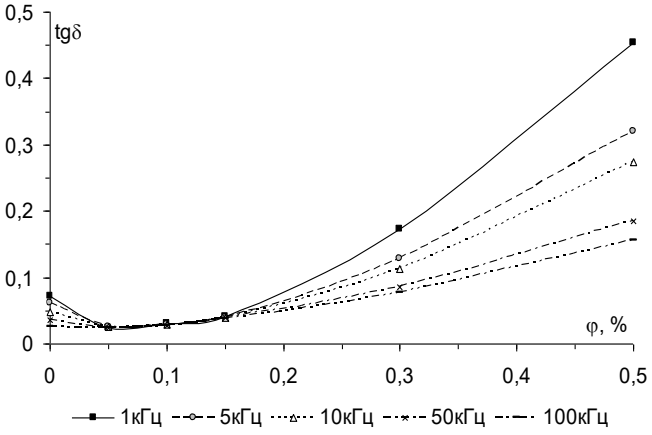
Характерною особливістю кривої $tg\delta = f(\varphi)|_{\nu}$ для ПМНК $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ (рис. 3.14.а) є наявність максимуму для зразка, який містить $0{,}07\text{об.\%Cu}$. Він проявляється у всьому діапазоні досліджуваних частот окрім $\nu = 100\text{кГц}$. При цьому, по мірі подальшого зростання частоти дії ЕП, діелектричні втрати в композиті зменшуються, а сам характер концентраційної залежності $tg\delta = f(\varphi)|_{\nu}$ є нелінійним. Характерно, що при $\nu = (1;5;10)\text{кГц}$ досліджувана крива має дві ділянки: при $(0 \le \varphi \le 0{,}07)\text{об.\%}$ спостерігається різке зростання величини $tg\delta$, в той час як при $(0{,}07 \le \varphi \le 0{,}50)\text{об.\%}$ проявляється таке ж різке зменшення тангенса кута діелектричних втрат. Виключення становлять зразки з $\varphi = (0{,}08;0{,}09)\text{об.\%Cu}$ для яких дана тенденція порушується. Зміна знаку $\frac{d(tg\delta)}{d\varphi}$ при $\varphi = 0{,}07\text{об.\%Cu}$ зумовлена присутністю двох конкуруючих факторів: зменшення величини коефіцієнта активності наповнювача у формуванні МШ та зростання діелектричної проникності ПКМ за рахунок наповнювача. Утворення нескомпенсованого електричного заряду на межі поділу фаз ПВХ – поверхня нанодисперсного металу викликає не лише збільшення провідності матеріалу, але і обумовлює дисипацію енергії Максвелл – Вагнерівського типу [16], про що засвідчує наявність максимуму втрат енергії в низькочастотній області дії поля при $T = 298\text{K}$ (рис. 3.14.а).

На частоті $\nu = 50\text{кГц}$, характер досліджуваної кривої змінюється по відношенню до нижчих частот: перша ділянка залежності $tg\delta = f(\varphi)|_{\nu}$ має виключення при $\varphi = 0{,}06\text{об.\%Cu}$; друга – мінімізується до діапазону $(0{,}07 \le \varphi \le 0{,}30)\text{об.\%Cu}$, після чого величина $tg\delta$ знову починає зростати.

При частоті $\nu = 100\text{кГц}$, величина тангенса кута діелектричних втрат по мірі збільшення концентрації наповнювача лише зростає, за виключенням зразків з $\varphi = (0{,}06;0{,}09)\text{об.\%Cu}$. При цьому, максимуму $tg\delta = f(\varphi)|_{\nu}$ для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}07\text{об.\%})$ не спостерігається.



. а) б)



в)

Рис. 3.14. Концентраційна залежність величини тангенса кута діелектричних втрат систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ (а), $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕХМ)}$ (б) і $\text{ПВХ(С65)}+\text{NiCr(ЕВП)}$ (в) при $T=298\text{K}$ для $(1\le\nu\le100)$кГц.

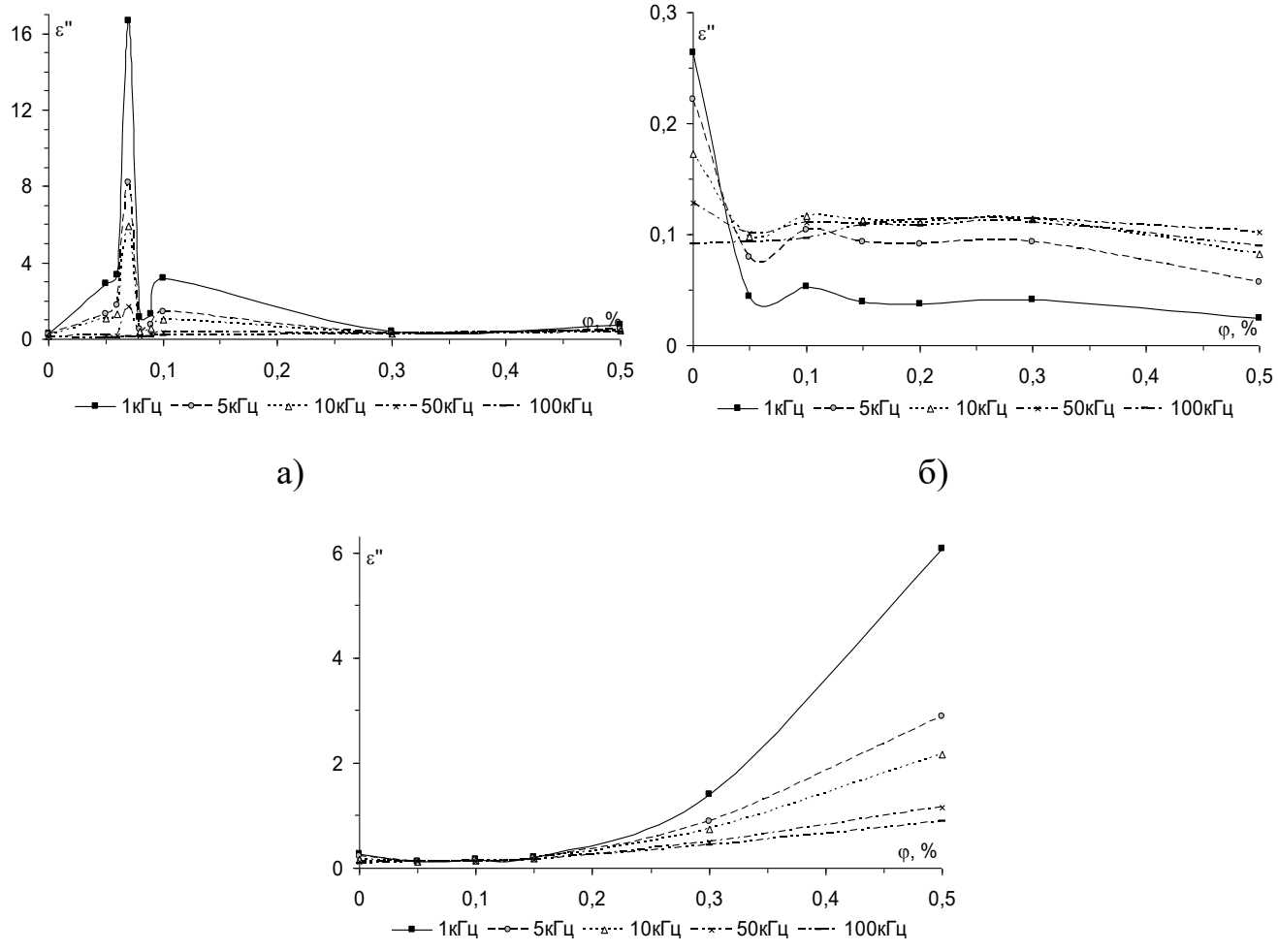
Концентраційна залежність величини діелектричних втрат систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕХМ)}$ представлена на рис. 3.14.б. Експеримент показує, що з підвищенням вмісту нанодисперсної міді в діапазоні частот $(1\le\nu\le50)$кГц величина $tg\delta$ досліджуваних зразків нелінійно зменшується. Зменшення діелектричних втрат пов'язане зі зміною морфологічної гетерогенності ПКМ під дією наповнювача, вплив якого обумовлює провідність матеріалу та величину ε'. Конкуруючий ефект між процесами провідності та релаксації визначає складний характер зміни $tg\delta=f(\varphi)\big|_{\nu}$. При частотах $\nu\le50$кГц та провідності композиту

більшій від величини вихідного ПВХ, $tg\delta$ зменшується із збільшенням частоти. При $(50 \le \nu \le 100)$кГц, через слабко виражені релаксаційні процеси, максимум $tg\delta$ вироджується і крива залежності $tg\delta = f(\varphi)|_{\nu}$ має більш простий вигляд. При цьому характерно, що величина тангенса кута діелектричних втрат в області $(0 \le \varphi \le 0{,}05)$об.% зменшується стрибкоподібно. Це вказує на те, що нанодисперсний наповнювач проявляє високу ступінь кінетичної активності в області малих концентрацій. При частоті $\nu = 100$кГц спостерігається монотонне зростання величини $tg\delta$ в діапазоні зміни концентрації наповнювача $(0 \le \varphi \le 0{,}20)$об.%. Подальше збільшення φ призводить до зменшення числової характеристики діелектричних втрат.

Залежність $tg\delta = f(\varphi)|_{\nu}$ для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ представлена на рис. 3.14.в, з якого слідує, що в діапазоні $(0 \le \varphi \le 0{,}05)$об.%NiCr енергетичні втрати композитів зменшуються, в той час як при подальшому збільшенні концентрації ніхрому $(0{,}05 \le \varphi \le 0{,}50)$об.% величина $tg\delta$ збільшується. Це пояснюється збільшенням Максвелл – Вагнерівських втрат в ПКМ. При цьому, чим менша частота ЕП, тим швидше зростає величина $\frac{d(tg\delta)}{d\varphi}$. Це вказує на реалізацію процесу релаксації структури ПВХ + NiCr. При цьому, на відміну від систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}\,(\text{ЕВП / ЕХМ})$, зразки $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ мають більшу величину тангенса кута діелектричних втрат в усьому діапазоні φ. Це обумовлено тим, що дані системи є більш неоднорідними, оскільки містять значну кількість модифікаторів у вигляді МШ, Ni, Cr і ПВХ. При цьому, між структурними елементами ПВХ та поверхні металу виникає донорно – акцепторний зв'язок [9]. На поверхні наповнювача існують координаційно – ненасичені атоми металу, які вступають у взаємодію з атомами хлору, утворюючи енергетичний зв'язок [10]. Оскільки понад 50% маси повторювальної ланки ПВХ припадає на атом хлору, це викликає зміну рухливості елементів структури матеріалу, а відповідно і величини $tg\delta$.

Характерним є і те, що в області $(0{,}05 \le \varphi \le 0{,}15)$об.%NiCr зміна величини тангенса кута діелектричних втрат в усьому діапазоні досліджуваних частот має однаковий характер. Це свідчить про участь в релаксаційному процесові однакових структонів системи $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$, які володіють різною рухливістю для реалізації якої потрібно затратити різну кількість енергії.

На рис. 3.15 представлена концентраційна залежність величини уявної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + (\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}], \text{NiCr}[\text{ЕВП}])$ при $T = 298\text{K}$. Загальний характер залежності $\varepsilon'' = f(\varphi)\big|_\nu$ тотожний до $tg\delta = f(\varphi)\big|_\nu$.

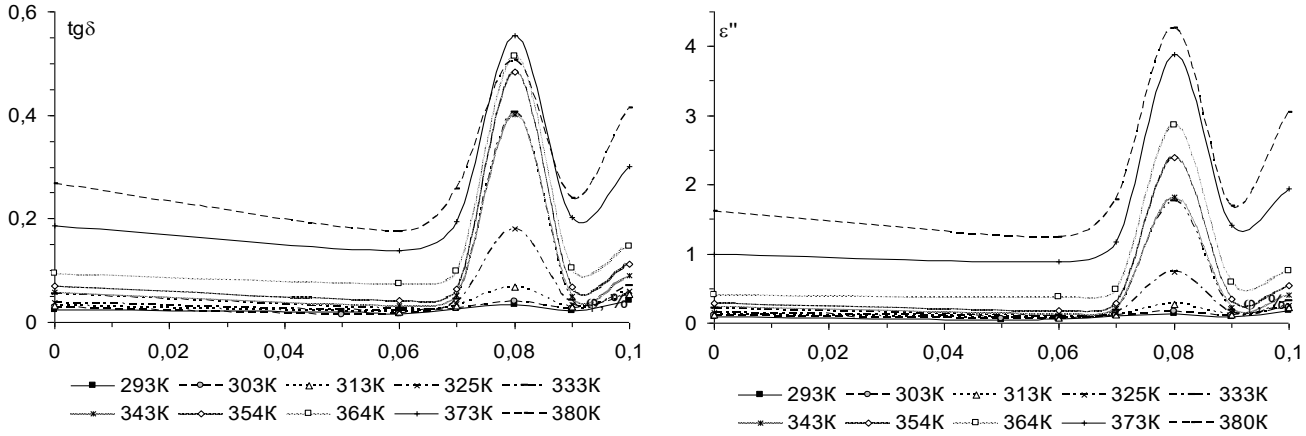


а) б)

в)

Рис. 3.15. Концентраційна залежність величини уявної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ (а), $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕХМ})$ (б) і $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ (в) при $T = 298\text{K}$ для $(1 \le \nu \le 100)$кГц.

На рис. 3.16.а представлені ізотерми концентраційної залежності тангенса кута діелектричних втрат систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ при $\nu = 100\text{кГц}$ для $(293 \le T \le 380)\text{K}$. Встановлено, що при $\varphi \le 0{,}06\text{об.\%Cu}$ спостерігається спадаючий характер залежності $tg\delta = f(\varphi)\big|_T$. З підвищенням об'ємного вмісту наповнювача, в температурному інтервалі $(293 \le T \le 303)\text{K}$, величина діелектричних втрат набуває зростаючого характеру, за виключенням зразка $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}09\text{об.\%})$. Подальша зміна дії зовнішніх чинників, у вигляді зростання термічного фактора $(T \ge 313\text{K})$, призводить до появи чітко вираженого максимуму для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.\%})$. При цьому, досліджувана залежність має дві характерні області: перша – при $(0{,}06 \le \varphi \le 0{,}08)\text{об.\%Cu}$, де спостерігається збільшення $tg\delta$; друга – в діапазоні $(0{,}08 \le \varphi \le 0{,}10)\text{об.\%}$ концентрації наповнювача, де крива $tg\delta = f(\varphi)\big|_T$ приймає нелінійно – спадаючий характер.



а) б)

Рис. 3.16. Концентраційна залежність величини тангенса кута діелектричних втрат (а) і уявної частини діелектричної проникності (б) систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ при $\nu = 100\text{кГц}$ для $(293 \le T \le 380)\text{K}$.

Концентраційна залежність величини уявної частини діелектричної проникності при $\nu = 100\text{кГц}$ представлена на рис. 3.16.б. Як показує експеримент,

графічна залежність $\varepsilon'' = f(\varphi)\big|_T$ носить ідентичний характер, як і залежність $tg\delta = f(\varphi)\big|_T$.

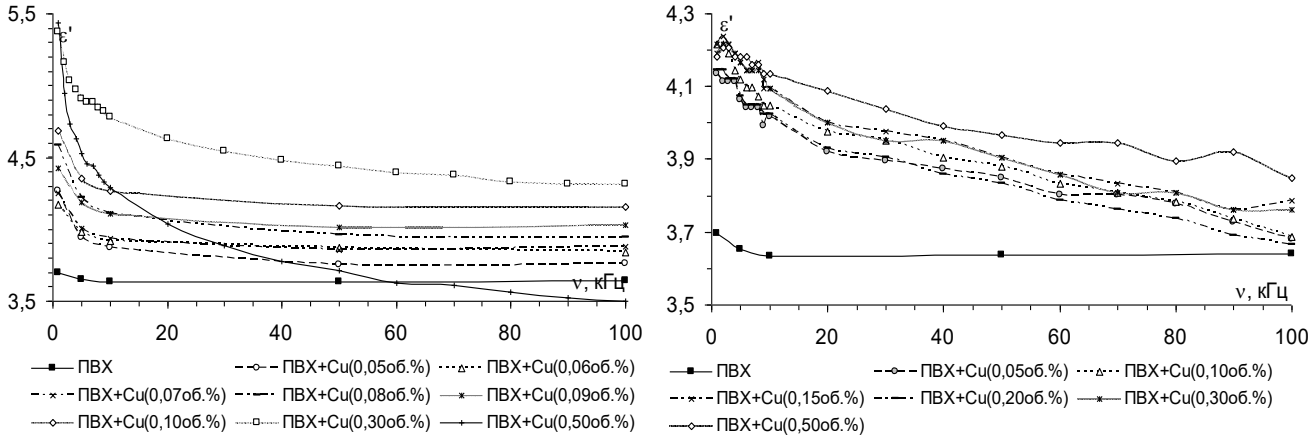
3.2.3. Частотна дисперсія діелектричної проникності ПВХ – композитів

Важливий інтерес становлять дослідження частотної дисперсії діелектричних характеристик систем ПВХ + нанодисперсний метал. На рис. 3.17 представлені результати частотної залежності величини дійсної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + (\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}], \text{NiCr}[\text{ЕВП}])$ при $T = 298\text{K}$.

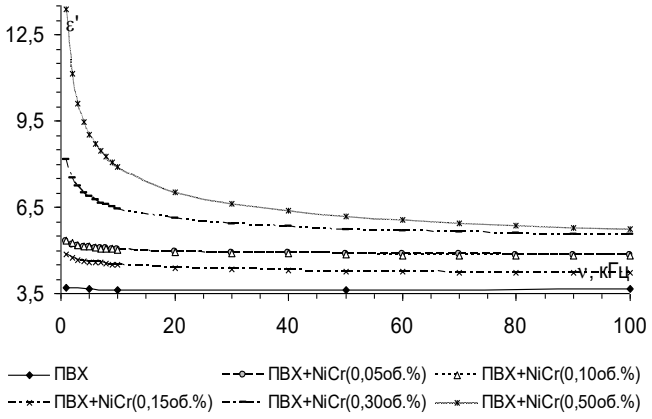
Спільним для розглянутих металокомпозитів є те, що в усьому діапазоні досліджуваних частот по мірі її збільшення, залежність $\varepsilon' = f(\nu)\big|_\varphi$ носить спадаючий характер. Характерно, що при $\nu \to \infty$ величина ε' інтенсивно зростає, вказуючи на наявність вільних зарядів в композиті. Це свідчить про ефект виродження діелектрика, по мірі зростання вмісту нанорозмірного металу в системі, в провідний композит з властивим запізнення переорієнтації дипольної структури досліджуваних систем під впливом силового поля. Наслідком цього є те, що з підвищенням частоти дипольно – орієнтаційна складова поляризації зменшується, в той час як зростає вплив деформаційної складової. Найменший вплив на величину $\varepsilon' = f(\nu)\big|_\varphi$ зазнає вихідний полімер, де спостерігається монотонне спадання досліджуваної характеристики в області $(1 \le \nu \le 10)$кГц, після чого, по мірі підвищення ν, величина ε' приймає стале значення. Це вказує на домінування деформаційної складової процесу поляризації структури ПВХ.

Для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ в діапазоні $(0 \le \varphi \le 0{,}50)$об.%Cu, інтеграл кривої $\varepsilon' = f(\nu)\big|_\varphi$ приймає більші значення з підвищенням вмісту наповнювача (рис. 3.17.а). Виключенням з правила є зразок з $\varphi = 0{,}50$об.%Cu, для якого величина дійсної складової діелектричної проникності зі зростанням частоти силового поля спадає більш різко та набуває мінімальних значень по відношенню до досліджуваних зразків при частоті $\nu \ge 60$кГц. Також на відміну від інших, для зразка $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ в області частот $(1 \le \nu \le 10)$кГц спостерігається

зростання величини ε' в порівнянні з ПМНК ПВХ + Cu(0,09об.%). Характерно, що при підвищенні вмісту нанодисперсної міді в ПВХ, по мірі підвищення частоти, дійсна складова діелектричної проникності спадає більш різко.



а) б)



в)

Рис. 3.17. Частотна залежність величини дійсної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ (а), $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$ (б) і $\text{ПВХ(С65)} + \text{NiCr(ЕВП)}$ (в) при $T = 298\text{K}$.

Як засвідчують результати експерименту (рис. 3.17.б), для систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$ величина дійсної частини діелектричної проникності для $T = 298\text{K}$ при зміні частоти силового поля лежить в ширшому діапазоні ніж для ідентичних зразків, отриманих методом ЕВП. При цьому, для досліджуваних зразків більший внесок в релаксаційний процес дає дипольно – орієнтаційна поляризація, на що вказує стала величина частотного градієнту зміни ε'. У

випадку систем ПВХ + Cu(ЕВП) дана тенденція в більшій мірі характерна лише на низьких частотах дії ЕП. В свою чергу, спостерігається наявність ділянок, де величина дійсної частини діелектричної проникності залишається сталою у випадку зразків: ПВХ + Cu(0,05об.%) при $(2 \le \nu \le 4)$кГц і $(6 \le \nu \le 8)$кГц; ПВХ + Cu(0,10об.%) при $(1 \le \nu \le 2)$кГц і $(6 \le \nu \le 7)$кГц; ПВХ + Cu(0,15об.%) при $(6 \le \nu \le 7)$кГц і $(9 \le \nu \le 10)$кГц; ПВХ + Cu(0,20об.%) при $(1 \le \nu \le 2)$кГц, $(3 \le \nu \le 4)$кГц і $(6 \le \nu \le 8)$кГц; ПВХ + Cu(0,30об.%) при $(2 \le \nu \le 3)$кГц і $(6 \le \nu \le 8)$кГц; ПВХ + Cu(0,50об.%) при $(2 \le \nu \le 3)$кГц, $(4 \le \nu \le 6)$кГц, $(7 \le \nu \le 8)$кГц і $(9 \le \nu \le 10)$кГц. Характерно також наявність локальних максимумів величини ε' для зразків з концентраціями наповнювача: $\varphi = 0{,}15$об.% при частоті 2кГц і 8кГц; $\varphi = 0{,}20$об.% при $(6 \le \nu \le 8)$кГц і $(9 \le \nu \le 10)$кГц; $(0{,}30 \le \varphi \le 0{,}50)$об.% при $(2 \le \nu \le 3)$кГц.

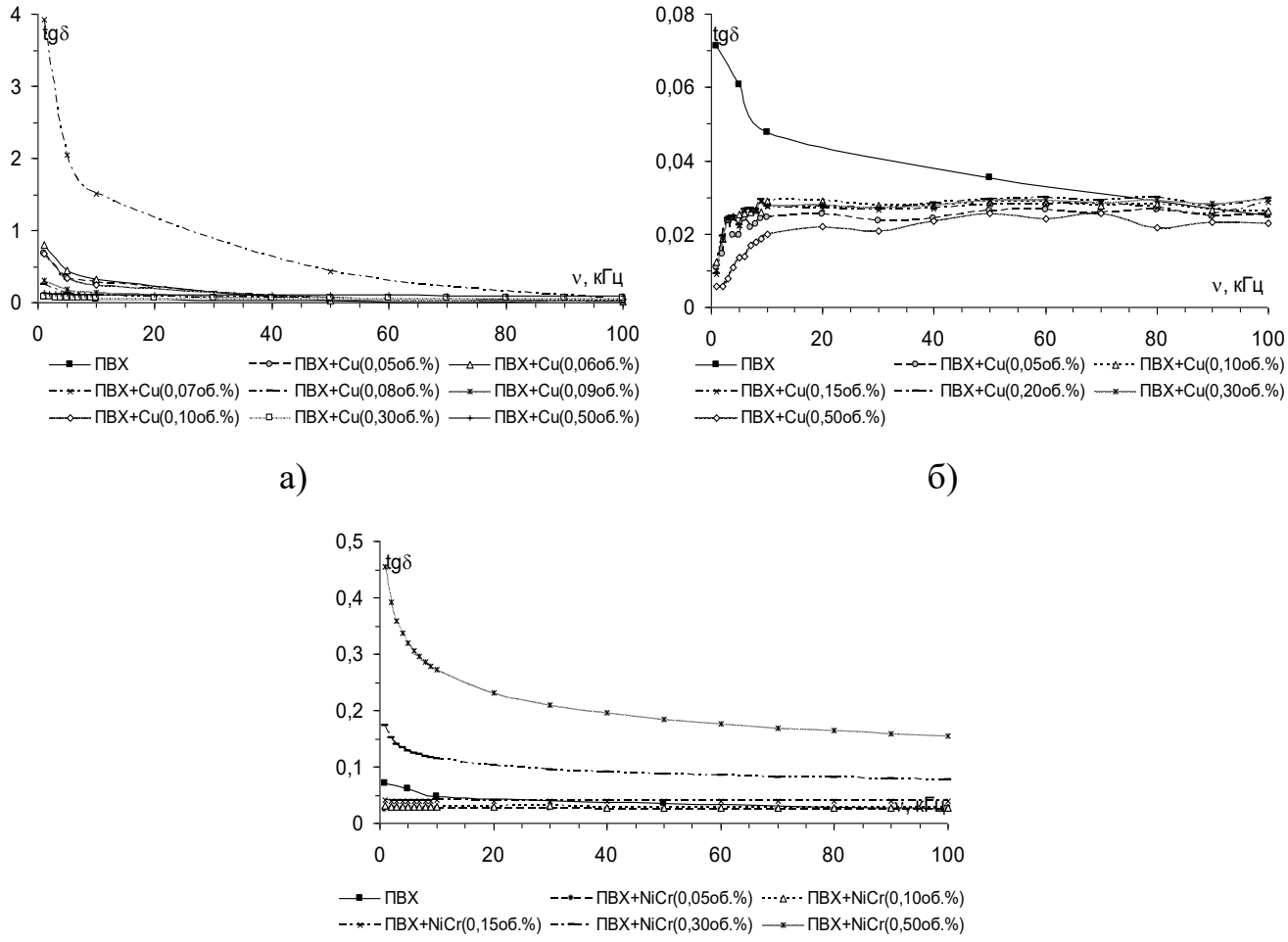
Дослідження показують (рис. 3.17.в), що найбільша величина діелектричної проникності спостерігається для систем ПВХ(С65) + NiCr (ЕВП) в порівнянні з ПВХ + Cu(ЕВП/ЕХМ). При цьому, по мірі підвищення частоти дії ЕП, величина ε' спадає більш інтенсивно при зростанні вмісту концентрації наповнювача. Як видно з рисунка, найменша величина ε' спостерігається для зразків з $\varphi = (0{,}05;0{,}10;0{,}15;)$об.%NiCr для яких характер спадання дійсної частини діелектричної проникності є практично однаковим.

3.2.4. Частотна дисперсія діелектричних втрат ПМНК

На рис. 3.18 представлені результати дослідження величини діелектричних втрат ($tg\delta = f(\nu)|_{\varphi}$) систем ПВХ(С65) + (Cu[ЕВП/ЕХМ], NiCr[ЕВП]) при $T = 298$K.

Спільним для ПМНК ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) (рис. 3.18.а) і ПВХ(С65) + NiCr (ЕВП) (рис. 3.18.в) є спадаючий характер залежності $tg\delta = f(\nu)|_{\varphi}$. При цьому, найбільші енергетичні втрати спостерігаються при низьких частотах, що свідчить про домінуючий внесок у дисипацію енергії процесу електропровідності [17]. Для систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) найбільші

втрати характерні для зразка з $\varphi = 0{,}07$об.% на частоті $\nu = 1$кГц. Найменші ж втрати спостерігаються для зразка ПВХ + Cu(0,30об.%). В свою чергу, для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ найбільші втрати мають місце для зразка з максимальним вмістом наповнювача. В області концентрацій нанодисперсного ніхрому $(0 \le \varphi \le 0{,}15)$об.%, в усьому діапазоні досліджуваних частот характерно практично незмінна залежність $tg\delta = f(\nu)\big|_{\varphi}$, що свідчить про ідентичність спектру кінетичної активності структурних елементів композитів.



а) б)

в)

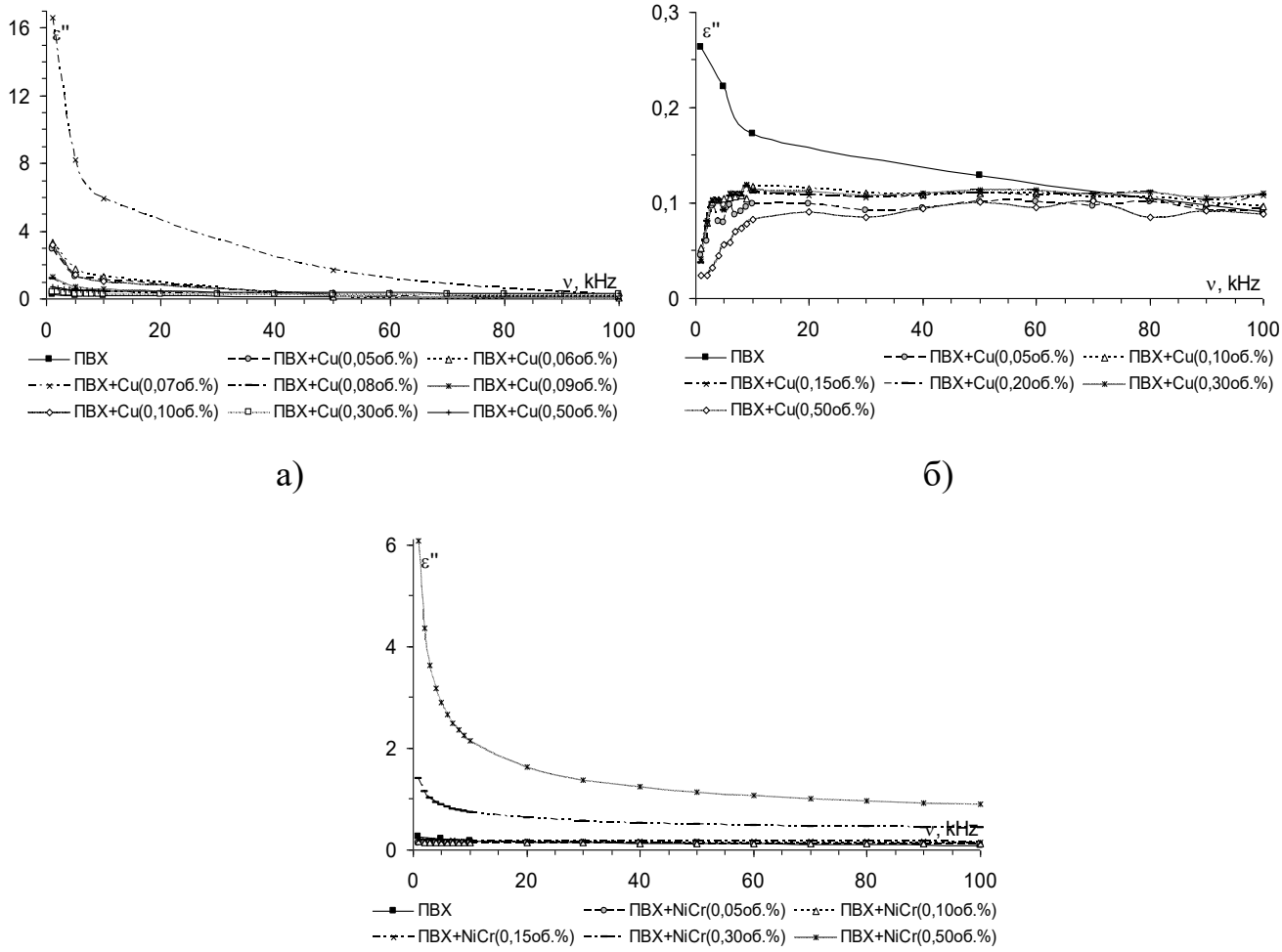
Рис. 3.18. Частотна залежність величини тангенса кута діелектричних втрат систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ (а), $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕХМ})$ (б) і $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{NiCr}\,(\text{ЕВП})$ (в) при $T = 298$K.

Нелінійний дисперсійний характер діелектричних втрат проявляють і

системи $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕХМ})$ (рис. 3.18.б). Проте, на відміну від систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+(\text{Cu}[\text{ЕВП}],\text{NiCr}[\text{ЕВП}])$, величина тангенса кута діелектричних втрат в діапазоні $(1\le\nu\le10)$кГц характеризується послідуючим виходом на область „плато”. Це вказує на те, що рух носіїв заряду в даних композитах супроводжується зміною характера взаємодії між ними. Зокрема, встановлення електронної поляризації та іонного зміщення, обумовлює релаксаційний характер діелектричних втрат. Крім цього, тут домінує, в порівнянні з частотною дією ЕП, процес електропровідності композитів. Характерно, що при $\nu\ge10$кГц має місце суперпозиція цих двох процесів, результат якої виражається лінійною залежністю $tg\delta=f(\nu)\big|_{\varphi}$.

На рис. 3.19 приведена частотна залежність величини уявної частини діелектричної проникності для систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+(\text{Cu}[\text{ЕВП/ЕХМ}],\text{NiCr}[\text{ЕВП}])$ при $T=298\text{K}$, яка по характеру змін тотожна кривій $tg\delta=f(\nu)\big|_{\varphi}$. При цьому, для ПМНК $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕХМ})$ (рис. 3.19.б) на кривій $\varepsilon''=f(\nu)\big|_{\varphi}$ спостерігається наявність декількох максимумів, які відповідають процесам α – і β – релаксації. Зокрема низькочастотні максимуми величини ε'' спостерігаються для зразків з концентрацією наповнювача: $\varphi=0{,}05$об.%Cu при 3кГц $(\tau=53\text{мкс})$ і 6кГц $(\tau=27\text{мкс})$; $\varphi=0{,}10$об.%Cu при 8кГц $(\tau=20\text{мкс})$ і 10кГц $(\tau=16\text{мкс})$; $\varphi=0{,}15$об.%Cu при 3кГц $(\tau=53\text{мкс})$ і 9кГц $(\tau=18\text{мкс})$; $\varphi=0{,}20$об.%Cu при 4кГц $(\tau=40\text{мкс})$ і 9кГц $(\tau=18\text{мкс})$; $\varphi=0{,}30$об.%Cu при $(3\le\nu\le4)$кГц ($[40\le\tau\le53]$мкс) і 9кГц $(\tau=18\text{мкс})$. Характер змін величини $\dfrac{d\varepsilon''}{d\nu}$ в околі значення ε''_{max} вказує на кооперативний механізм релаксації процесу дисипації енергії [18]. В свою чергу, широкі локальні максимуми величини ε'' зміщаються в область вищих частот і спостерігаються для зразків: $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}05\text{об.}\%)$ при $(50\le\nu\le60)$кГц ($[2{,}7\le\tau\le3{,}2]$мкс); $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}20\text{об.}\%)$ при 60кГц $(\tau=2{,}7\text{мкс})$ і 80кГц $(\tau=2{,}0\text{мкс})$; $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}30\text{об.}\%)$ при 50кГц $(\tau=3{,}2\text{мкс})$ і 80кГц $(\tau=2{,}0\text{мкс})$; $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}50\text{об.}\%)$ при 20кГц $(\tau=8{,}0\text{мкс})$, 50кГц $(\tau=3{,}2\text{мкс})$, 70кГц

$(\tau = 2{,}3\text{мкс})$ і 90кГц $(\tau = 1{,}8\text{мкс})$.



а) б)

в)

Рис. 3.19. Частотна залежність величини уявної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ (а), $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕХМ)}$ (б) і $\text{ПВХ(С65)} + \text{NiCr(ЕВП)}$ (в) при $T = 298\text{K}$.

3.2.5. Релаксаційні процеси в режимі „нагрівання → охолодження" композитів

Значний науково – прикладний інтерес становлять процеси дослідження поведінки полімерних нанокомпозитів в періодично – змінних ТП.

Загалом дія ТП проводилася у вигляді циклу послідуючого нагрівання №1 → охолодження №1 → нагрівання №2 → охолодження №2 зразків. В табл. 3.4 представлені результати зміни величини дійсної частини діелектричної проникності композитів при $\nu = 100\text{кГц}$, отримані в результаті експерименту.

Таблиця 3.4.а.

Залежність величини $\varepsilon' = f(\varphi, T)$ систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при $\nu = 100\text{кГц}$ для процесу нагрівання №1 (↑) → охолодження №1 (↓).

T,K	ε'											
	0об.%		0,06об.%		0,07об.%		0,08об.%		0,09об.%		0,10об.%	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
293	3,64	3,67	3,83	3,57	3,88	3,65	3,94	4,75	4,03	3,53	4,16	4,64
298	3,63	3,62	3,84	3,63	3,87	3,68	3,93	4,81	4,05	3,81	4,16	4,67
303	3,65	3,65	3,84	3,66	3,88	3,72	3,94	4,82	4,06	3,84	4,18	4,71
305	3,66	3,67	3,85	3,67	3,88	3,74	3,96	4,84	4,07	3,86	4,17	4,74
308	3,67	3,68	3,86	3,69	3,89	3,76	3,97	4,80	4,08	3,89	4,18	4,74
310	3,68	3,70	3,88	3,71	3,90	3,78	3,99	4,82	4,09	3,91	4,20	4,77
313	3,69	3,73	3,90	3,73	3,92	3,80	4,02	4,84	4,12	3,93	4,21	4,80
318	3,71	3,77	3,93	3,76	3,95	3,90	4,08	4,90	4,16	3,88	4,24	4,87
325	3,75	3,81	3,95	3,74	3,98	3,94	4,14	4,96	4,20	3,93	4,16	4,93
327	3,79	3,86	4,00	3,78	4,03	4,01	4,23	5,05	4,26	3,97	4,32	5,01
333	3,84	3,95	4,05	3,85	4,08	4,08	4,34	5,19	4,35	4,04	4,37	5,08
338	3,90	4,01	4,11	3,90	4,15	4,15	4,44	5,30	4,47	4,11	4,44	5,15
343	3,97	4,09	4,20	3,96	4,22	4,25	4,56	5,36	4,58	4,17	4,54	5,24
347	4,02	4,15	4,24	4,01	4,27	4,26	4,67	5,49	4,69	4,28	4,60	5,30
349	4,06	4,20	4,30	4,04	4,32	4,35	4,75	5,59	4,78	4,34	4,67	5,35
352	4,10	4,26	4,34	4,11	4,37	4,43	4,85	5,73	4,89	4,45	4,72	5,42
354	4,15	4,35	4,41	4,18	4,44	4,53	4,96	5,87	5,03	4,56	4,79	5,52
357	4,21	4,44	4,49	4,27	4,55	4,61	5,11	6,03	5,21	4,67	4,88	5,66
359	4,29	4,56	4,62	4,38	4,65	4,70	5,30	6,25	5,38	4,84	4,99	5,78
363	4,42	4,70	5,17	4,63	4,92	5,18	5,59	6,44	5,67	4,97	5,15	5,84
366	4,61	4,87	5,46	4,78	5,16	5,38	5,97	6,68	6,05	5,13	5,42	6,13
368	4,86	5,05	5,85	4,98	5,43	5,62	6,36	6,98	6,42	5,25	5,76	6,29
371	5,12	5,25	6,03	5,13	5,71	5,91	6,73	7,28	6,76	5,48	6,13	6,56

продовження таблиці 3.4.а

373	5,31	5,45	6,34	5,37	6,04	6,16	6,99	7,63	6,95	5,64	6,45	6,85
375	5,66	5,69	6,57	5,59	6,46	6,42	7,35	7,96	7,05	5,85	6,79	7,11
378	5,89	5,93	6,89	5,84	6,81	6,59	7,88	8,29	7,11	6,04	7,20	7,44
380	6,02	6,18	7,07	6,12	6,91	7,06	8,41	8,41	7,06	7,06	7,34	7,76

Таблиця 3.4.б.

Залежність величини $\varepsilon' = f(\varphi, T)$ систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при $\nu = 100\text{кГц}$ для процесу нагрівання №2 (↑↑) → охолодження №2 (↓↓).

T,K	ε'											
	0об.%		0,06об.%		0,07об.%		0,08об.%		0,09об.%		0,10об.%	
	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓
293	3,67	3,36	3,51	3,61	3,61	3,48	4,75	4,78	3,53	3,61	4,64	4,45
298	3,59	3,39	3,52	3,63	3,64	3,53	4,69	4,83	3,53	3,57	4,65	4,52
303	3,61	3,42	3,53	3,65	3,65	3,57	4,69	4,79	3,54	3,60	4,65	4,57
305	3,62	3,43	3,55	3,66	3,66	3,59	4,70	4,82	3,55	3,62	4,66	4,59
308	3,64	3,45	3,56	3,68	3,67	3,61	4,73	4,85	3,56	3,64	4,67	4,61
310	3,64	3,46	3,57	3,70	3,69	3,62	4,74	4,87	3,57	3,66	4,69	4,67
313	3,66	3,47	3,59	3,72	3,70	3,64	4,76	4,90	3,59	3,67	4,72	4,68
318	3,70	3,50	3,62	3,76	3,74	3,61	4,81	4,94	3,62	3,70	4,76	4,72
325	3,73	3,56	3,65	3,81	3,79	3,66	4,86	5,01	3,65	3,73	4,81	4,65
327	3,79	3,62	3,70	3,78	3,83	3,71	4,92	5,11	3,68	3,80	4,86	4,71
333	3,84	3,68	3,74	3,83	3,89	3,77	4,98	5,22	3,73	3,85	4,92	4,78
338	3,89	3,74	3,80	3,90	3,95	3,82	5,06	5,32	3,78	3,91	5,00	4,84
343	3,95	3,81	3,85	3,95	4,00	3,89	5,15	5,40	3,83	3,99	5,07	4,93
347	4,00	3,87	3,90	4,03	4,06	3,98	5,22	5,53	3,87	4,08	5,14	5,00
349	4,03	3,92	3,93	4,07	4,14	4,04	5,28	5,62	3,90	4,16	5,20	5,06
352	4,08	4,00	3,97	4,13	4,17	4,16	5,34	5,74	3,93	4,24	5,25	5,15
354	4,14	4,08	4,01	4,23	4,27	4,27	5,41	5,89	3,96	4,34	5,33	5,25
357	4,20	4,19	4,07	4,34	4,38	4,38	5,54	6,06	4,03	4,45	5,40	5,36

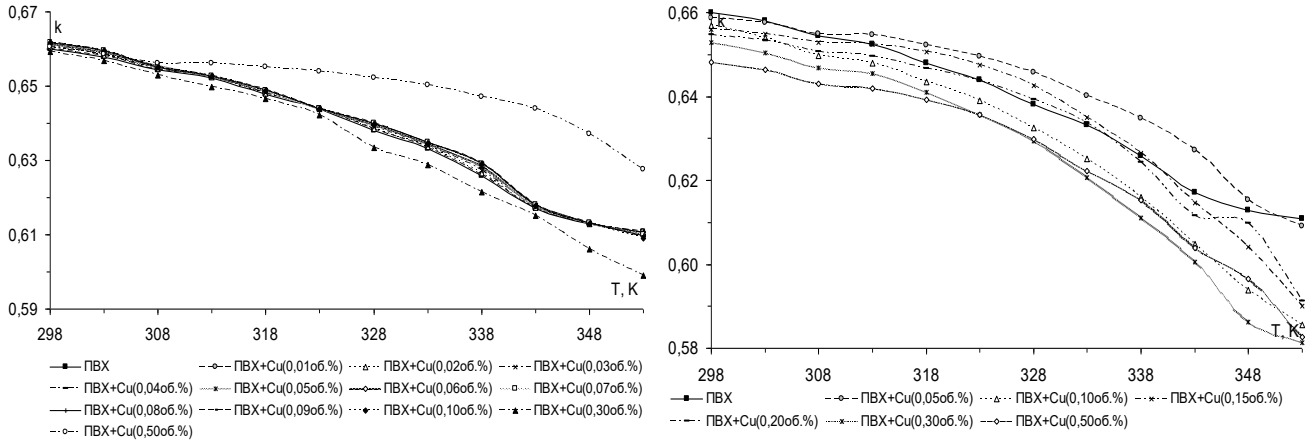
продовження таблиці 3.4.б

359	4,32	4,31	4,15	4,47	4,58	4,52	5,73	6,28	4,13	4,57	5,55	5,49
363	4,44	4,43	4,28	4,61	4,66	4,69	5,98	6,47	4,25	4,71	5,73	5,67
366	4,64	4,62	4,42	4,78	4,88	4,84	6,21	6,75	4,39	4,81	5,92	5,84
368	4,82	4,78	4,58	4,95	5,06	5,05	6,45	6,99	4,55	4,96	6,17	6,08
371	5,03	4,98	4,72	5,13	5,30	5,26	6,73	7,33	4,73	5,14	6,44	6,27
373	5,56	5,40	5,15	5,61	5,88	5,72	7,38	7,96	5,11	5,54	7,06	6,85
375	5,85	5,83	5,90	6,02	6,65	6,20	7,95	7,95	5,52	5,52	7,52	7,39
378	3,67	3,36	3,51	3,61	3,61	3,48	4,75	4,78	3,53	3,61	4,64	4,45
380	3,59	3,39	3,52	3,63	3,64	3,53	4,69	4,83	3,53	3,57	4,65	4,52

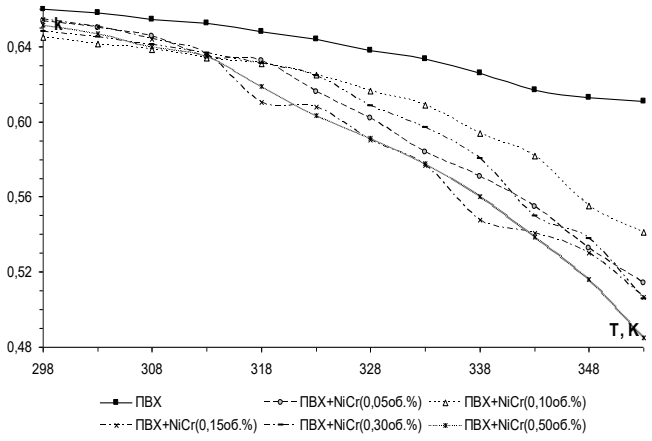
Встановлено, що температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності нанокомозитів у всьому діапазоні досліджуваних температур носить переважно зростаючий характер.

При цьому, характерно, що величина градієнту дійсної частини діелектричної проникності $\frac{d\varepsilon'}{dT}$ зростає з підвищенням температури. Це свідчить про „розморожування" рухливості структурних одиниць ПКМ і як наслідок, поряд із дипольно – груповою, проявляє себе і дипольно – сегментальна поляризація. Так, найбільший приріст досліджуваної величини спостерігається в області температур $(378 \le T \le 380)\text{K}$ для зразка $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}07\text{об.}\%)$ при О.№1, де $\frac{d\varepsilon'}{dT} = 0{,}45\text{K}^{-1}$, в той час як для цього ж таки зразка при інтенсивності дії ТП $(293 \le T \le 298)\text{K}$ величина градієнту дійсної частини діелектричної проникності становить $3{,}5 \cdot 10^{-3}\,\text{K}^{-1}$.

Взагалому, збільшення величини ε' пояснюється: розрихленням структури ПМНК (рис. 3.20) і як наслідок – зростанням величини вільного об'єму, що забезпечує підвищення локальної рухливості структурних елементів матеріалу, кут повороту яких зростає; збільшенням величини питомої об'ємної електропровідності досліджуваних систем (розділ 3.1).



а) б)



в)

Рис. 3.20. Температурна залежність величини коефіцієнта пакування молекулярної структури систем: $\text{ПВХ}(\text{C65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ (а), $\text{ПВХ}(\text{C65})+\text{Cu}(\text{ЕХМ})$ (б) і $\text{ПВХ}(\text{C65})+\text{NiCr}(\text{ЕВП})$ (в).

В свою чергу, зменшення величини дійсної частини діелектричної проникності спостерігається при високих температурах в діапазоні $(378 \le T \le 380)\text{K}$ для ПМНК: $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ при О.№2; $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}09\text{об.}\%)$ при Н.№1 і О.№2; $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}10\text{об.}\%)$ при О.№1. Така зміна величини ε' свідчить про те, що під дією ТП реалізується тепловий рух диполів, який протидіє встановленню квазірівноважного стану. При цьому, на кривій присутні також і мінімуми величини ε' для зразків: ПВХ при $T = 298{,}0\text{K}$ для Н.№1, О.№1, Н.№2; $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}06\text{об.}\%)$ при $T = 324{,}5\text{K}$ для О.№1 і

$T = 327{,}4\text{K}$ для О.№2; ПВХ + Cu(0,07об.%) при $T = 298{,}0\text{K}$ для Н.№1 і $T = 317{,}6\text{K}$ для О.№2; ПВХ + Cu(0,08об.%) при $T = 298{,}0\text{K}$ для Н.№1, Н.№2 і $T = 303{,}0\text{K}$ для О.№2 і $T = 307{,}9\text{K}$ для О.№1; ПВХ + Cu(0,09об.%) при $T = 298{,}0\text{K}$ для Н.№1, О.№1 і $T = 317{,}6\text{K}$ для О.№1; ПВХ + Cu(0,10об.%) при $T = 305{,}4\text{K}$ і $T = 324{,}5\text{K}$ для Н.№1. Наявні низькотемпературні екстремуми величини дійсної частини діелектричної проникності обумовлені розупорядкуванням структури нанокомпозитів.

В табл. 3.5 представлені дані щодо величини тангенса кута діелектричних втрат досліджуваних систем при $\nu = 100\text{кГц}$. Експеримент показує, що по мірі підвищення температури, крива $tg\delta = f(T)\big|_{\varphi}$ носить переважно зростаючий характер, що обумовлено зростанням електропровідності матеріалу [19].

Таблиця 3.5.а.

Залежність величини $tg\delta = f(\varphi, T)$ систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $\nu = 100\text{кГц}$ для процесу нагрівання №1 (↑) → охолодження №1 (↓).

T,K	$tg\delta \cdot 10^3$											
	0об.%		0,06об.%		0,07об.%		0,08об.%		0,09об.%		0,10об.%	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
293	25	31	17	18	25	27	34	47	23	26	42	55
298	27	36	17	18	27	29	35	60	25	28	42	50
303	28	39	16	20	27	29	40	57	26	30	53	54
305	30	40	19	20	29	31	43	53	27	31	51	55
308	30	42	19	20	30	36	47	63	29	32	50	57
310	31	43	19	21	31	38	53	65	29	35	52	60
313	32	47	21	20	32	39	69	69	30	37	53	62
318	35	50	22	21	35	38	114	74	32	42	59	70
325	38	47	22	25	36	41	180	79	34	45	61	73
327	43	52	26	28	41	44	297	84	37	47	69	74
333	55	59	27	32	44	35	406	86	43	51	71	90

продовження таблиці 3.5.а

338	53	63	29	32	46	50	403	106	48	55	79	90
343	59	70	33	34	51	57	401	109	51	59	90	98
347	62	75	35	37	54	69	424	126	54	70	98	104
349	66	79	36	39	56	79	441	140	58	76	101	121
352	67	87	38	43	60	89	462	163	61	89	107	119
354	70	98	41	48	64	100	484	184	68	103	113	134
357	77	111	43	54	71	110	504	211	78	116	121	167
359	81	129	48	63	78	120	504	246	86	137	130	192
363	93	150	73	83	98	176	513	279	104	151	147	181
366	114	172	89	93	115	196	523	312	128	169	178	249
368	136	200	110	109	141	217	531	354	156	182	215	266
371	163	225	121	120	165	238	541	389	183	201	258	325
373	187	250	139	133	194	252	555	426	203	214	300	350
375	227	272	151	145	227	260	559	453	216	226	347	385
378	255	293	165	154	237	266	564	486	230	235	401	434
380	268	306	174	162	257	270	506	506	238	238	414	466

Таблиця 3.5.б.

Залежність величини $tg\delta = f(\varphi, T)$ систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при $\nu = 100\text{кГц}$ для процесу нагрівання №2 (↑↑) → охолодження №2 (↓↓).

T,K	$tg\delta \cdot 10^3$											
	0об.%		0,06об.%		0,07об.%		0,08об.%		0,09об.%		0,10об.%	
	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓
293	31	30	16	18	26	25	47	48	26	23	55	42
298	32	34	17	19	28	29	50	54	28	32	57	45
303	34	38	17	19	31	32	54	60	30	33	61	60
305	36	38	18	19	31	34	56	62	30	35	63	54
308	39	40	19	20	31	35	60	66	30	36	64	54
310	41	41	19	22	33	37	59	65	32	38	67	43

продовження таблиці 3.5.б

313	42	43	20	22	33	37	59	68	33	39	68	54
318	49	46	22	24	37	38	65	73	36	41	73	53
325	50	50	24	25	40	42	70	80	39	42	78	80
327	57	53	26	29	43	44	75	85	40	47	84	78
333	58	57	28	30	46	49	80	90	46	51	89	93
338	60	62	29	33	49	51	85	96	46	55	94	98
343	66	67	31	35	52	55	95	107	50	59	100	105
347	67	74	32	39	56	64	105	123	51	69	106	106
349	70	80	34	41	61	73	112	137	53	78	111	120
352	73	93	36	46	64	90	121	157	55	87	117	138
354	79	103	37	53	73	97	131	180	59	101	125	160
357	86	120	41	68	86	113	156	208	64	112	136	177
359	100	139	41	71	109	133	183	244	71	129	158	175
363	114	161	56	84	120	154	223	273	87	147	192	224
366	144	189	67	97	146	173	260	314	102	158	222	264
368	171	211	80	109	167	194	297	347	122	174	267	306
371	202	237	91	121	192	214	338	386	143	192	312	335
373	237	253	106	135	219	231	376	418	164	206	366	388
375	266	282	121	147	240	245	416	443	186	223	407	412
378	286	298	142	154	263	256	447	455	199	231	445	451
380	294	311	157	160	266	263	460	460	221	221	460	461

В свою чергу, зниження величини $tg\delta$ при Н.№1 спостерігається для зразків: ПВХ при $(333 \le T \le 338)$K; ПВХ + Cu(0,06об.%) при $(305 \le T \le 308)$K; ПВХ + Cu(0,08об.%) при $(333 \le T \le 343)$K і $(378 \le T \le 380)$K; ПВХ + Cu(0,09об.%) при $(308 \le T \le 310)$K; ПВХ + Cu(0,10об.%) при $(303 \le T \le 308)$K. При О.№1 для: ПВХ при $(318 \le T \le 325)$K; ПВХ + Cu(0,06об.%) при $(310 \le T \le 313)$K і $(333 \le T \le 338)$K; ПВХ + Cu(0,07об.%) при

$(327 \le T \le 333)$K; ПВХ + Cu(0,08об.%) при $(298 \le T \le 305)$K; ПВХ + Cu(0,10об.%) при $(349 \le T \le 352)$K і $(359 \le T \le 363)$K. При Н.№2 для: ПВХ + Cu(0,07об.%) при $(303 \le T \le 305)$K і $(310 \le T \le 313)$K; ПВХ + Cu(0,08об.%) при $(308 \le T \le 310)$K; ПВХ + Cu(0,09об.%) при $(303 \le T \le 305)$K. При О.№2 для: ПВХ + Cu(0,06об.%) при $(298 \le T \le 303)$K; ПВХ + Cu(0,08об.%) при $(308 \le T \le 310)$K; ПВХ + Cu(0,09об.%) при $(378 \le T \le 380)$K; ПВХ + Cu(0,10об.%) при $(303 \le T \le 310)$K, $(325 \le T \le 327)$K і $(357 \le T \le 359)$K.

При цьому, дія ТП невеликої інтенсивності призводить до нелінійної зміни величини $\frac{d(tg\delta)}{dT}$. Такий характер проявляється в спільних локальних максимумах при: $(303 \le T \le 308)$K окрім ПВХ + Cu(0,08об.%) для Н.№1; $(325 \le T \le 328)$K окрім ПВХ + Cu(0,08об.%) для Н.№1 та ПВХ + Cu([0,06;0,07]об.%) для Н.№2. Подальше збільшення інтенсивності термічної дії призводить до різкого зростання градієнту $\frac{d(tg\delta)}{dT}$, характеризуючи процес склування. При цьому, зміна процесу Н.№1 → О.№1 → Н.№2 → О.№2 зміщує релаксаційний процес в область більш низьких температур. В свою чергу, при досягненні глобального максимуму, величина $\frac{d(tg\delta)}{dT}$ набуває інтенсивно – спадаючого нелінійного характеру.

Зменшення величини $tg\delta$ обумовлено зниженням релаксаційних втрат за рахунок розрихлення структури досліджуваних ПМНК. Низькотемпературні зміни характерні для процесу β – релаксації, які пов'язані з рухливістю бокових груп, в той час як при більш високих температурах спостерігається α – релаксація, для якої характерне розморожування сегментальної рухливості макромолекул.

Результати розрахунку величини уявної частини діелектричної проникності систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) під дією ТП представлені в табл. 3.6. Загалом залежність $\varepsilon'' = f(T)|_{\varphi}$ носить ідентичний характер по відношенню до кривої

$tg\delta = f(T)\big|_{\varphi}$. При цьому, на відміну від тангенса кута діелектричних втрат, величина ε'' спадає в діапазоні: $(293 \le T \le 298)$K для ПВХ при Н.№2; $(378 \le T \le 380)$K для ПВХ + Cu(0,08об.%) при О.№2; $(293 \le T \le 298)$K при Н.№1/О.№1 та $(313 \le T \le 318)$K при О.№2 для ПВХ + Cu(0,10об.%). В свою чергу, спадання величини $tg\delta$ для ПКМ: ПВХ + Cu(0,08об.%) в інтервалі $(313 \le T \le 318)$K при Н.№1; ПВХ + Cu(0,10об.%) в інтервалі $(357 \le T \le 359)$K при О.№2; не призводить до такої ж закономірності зміни $\varepsilon'' = f(T)\big|_{\varphi}$.

Таблиця 3.6.а.

Залежність величини $\varepsilon'' = f(\varphi, T)$ систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $\nu = 100$кГц для процесу нагрівання №1 (↑) → охолодження №1 (↓).

T,K	ε''											
	0об.%		0,06об.%		0,07об.%		0,08об.%		0,09об.%		0,10об.%	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
293	0,09	0,12	0,06	0,06	0,10	0,10	0,14	0,22	0,09	0,09	0,18	0,25
298	0,10	0,13	0,07	0,07	0,10	0,11	0,14	0,29	0,10	0,11	0,17	0,23
303	0,10	0,14	0,06	0,07	0,10	0,11	0,16	0,27	0,11	0,12	0,22	0,26
305	0,11	0,15	0,07	0,07	0,11	0,12	0,17	0,26	0,11	0,12	0,21	0,26
308	0,11	0,16	0,07	0,07	0,12	0,14	0,19	0,30	0,12	0,12	0,21	0,27
310	0,12	0,16	0,07	0,08	0,12	0,14	0,21	0,31	0,12	0,14	0,22	0,29
313	0,12	0,18	0,08	0,08	0,13	0,15	0,28	0,33	0,13	0,15	0,23	0,30
318	0,13	0,19	0,09	0,08	0,14	0,15	0,46	0,36	0,14	0,16	0,25	0,34
325	0,14	0,18	0,09	0,10	0,14	0,16	0,74	0,39	0,14	0,18	0,25	0,36
327	0,16	0,20	0,11	0,11	0,17	0,18	1,25	0,42	0,16	0,19	0,30	0,37
333	0,21	0,23	0,11	0,12	0,18	0,14	1,76	0,45	0,19	0,21	0,31	0,46
338	0,21	0,26	0,12	0,13	0,19	0,21	1,79	0,56	0,21	0,23	0,35	0,46
343	0,23	0,29	0,14	0,14	0,22	0,24	1,83	0,58	0,23	0,25	0,41	0,51
347	0,25	0,31	0,15	0,15	0,23	0,29	1,98	0,69	0,25	0,30	0,45	0,55
349	0,27	0,33	0,16	0,16	0,24	0,34	2,10	0,78	0,28	0,33	0,47	0,65

продовження таблиці 3.6.а

352	0,28	0,37	0,16	0,18	0,26	0,39	2,24	0,94	0,30	0,40	0,51	0,65
354	0,29	0,43	0,18	0,20	0,28	0,45	2,40	1,08	0,34	0,47	0,54	0,74
357	0,32	0,49	0,19	0,23	0,32	0,51	2,58	1,27	0,41	0,54	0,59	0,95
359	0,35	0,59	0,22	0,28	0,36	0,57	2,67	1,54	0,46	0,67	0,65	1,11
363	0,41	0,70	0,38	0,39	0,48	0,91	2,87	1,80	0,59	0,75	0,76	1,06
366	0,53	0,84	0,49	0,45	0,60	1,05	3,12	2,09	0,77	0,86	0,96	1,53
368	0,66	1,01	0,64	0,54	0,77	1,22	3,37	2,47	1,00	0,96	1,24	1,67
371	0,83	1,18	0,73	0,61	0,95	1,40	3,64	2,83	1,24	1,10	1,58	2,14
373	0,99	1,37	0,88	0,72	1,17	1,55	3,88	3,26	1,41	1,21	1,94	2,40
375	1,29	1,55	0,99	0,81	1,47	1,67	4,11	3,61	1,52	1,32	2,36	2,74
378	1,51	1,74	1,14	0,90	1,62	1,75	4,45	4,03	1,64	1,42	2,89	3,23
380	1,61	1,89	1,23	0,99	1,78	1,91	4,25	4,25	1,68	1,68	3,04	3,61

Таблиця 3.6.б.

Залежність величини $\varepsilon'' = f(\varphi, T)$ систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при $\nu = 100\text{кГц}$ для процесу нагрівання №2 (↑↑) → охолодження №2 (↓↓).

T,K	ε''											
	0об.%		0,06об.%		0,07об.%		0,08об.%		0,09об.%		0,10об.%	
	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓	↑↑	↓↓
293	0,12	0,10	0,06	0,07	0,09	0,09	0,22	0,23	0,09	0,08	0,25	0,19
298	0,11	0,12	0,06	0,07	0,10	0,10	0,24	0,26	0,10	0,11	0,27	0,20
303	0,12	0,13	0,06	0,07	0,11	0,12	0,25	0,29	0,11	0,12	0,29	0,27
305	0,13	0,13	0,06	0,07	0,11	0,12	0,26	0,30	0,11	0,13	0,29	0,25
308	0,14	0,14	0,07	0,07	0,11	0,13	0,29	0,32	0,11	0,13	0,30	0,25
310	0,15	0,14	0,07	0,08	0,12	0,13	0,28	0,32	0,12	0,14	0,32	0,20
313	0,15	0,15	0,07	0,08	0,12	0,14	0,28	0,34	0,12	0,14	0,32	0,25
318	0,18	0,16	0,08	0,09	0,14	0,14	0,31	0,36	0,13	0,15	0,35	0,25
325	0,19	0,18	0,09	0,10	0,15	0,15	0,34	0,40	0,14	0,16	0,38	0,37
327	0,22	0,19	0,10	0,11	0,16	0,17	0,37	0,43	0,15	0,18	0,41	0,37

продовження таблиці 3.6.б

333	0,22	0,21	0,10	0,12	0,18	0,18	0,40	0,47	0,17	0,20	0,44	0,44
338	0,24	0,23	0,11	0,13	0,19	0,20	0,43	0,51	0,18	0,22	0,47	0,47
343	0,26	0,26	0,12	0,14	0,21	0,22	0,49	0,58	0,19	0,24	0,51	0,52
347	0,27	0,29	0,13	0,16	0,23	0,25	0,55	0,68	0,20	0,28	0,55	0,53
349	0,28	0,31	0,14	0,17	0,25	0,29	0,59	0,77	0,21	0,33	0,58	0,61
352	0,30	0,37	0,14	0,19	0,27	0,37	0,65	0,90	0,21	0,37	0,62	0,71
354	0,33	0,42	0,15	0,22	0,31	0,42	0,71	1,06	0,23	0,44	0,66	0,84
357	0,36	0,50	0,17	0,30	0,38	0,49	0,86	1,26	0,26	0,50	0,74	0,95
359	0,43	0,60	0,17	0,32	0,50	0,60	1,05	1,53	0,29	0,59	0,88	0,96
363	0,51	0,71	0,24	0,39	0,56	0,72	1,33	1,77	0,37	0,69	1,10	1,27
366	0,67	0,88	0,30	0,47	0,71	0,84	1,61	2,12	0,45	0,76	1,32	1,54
368	0,82	1,01	0,37	0,54	0,85	0,98	1,91	2,43	0,55	0,87	1,65	1,86
371	1,02	1,18	0,43	0,62	1,02	1,13	2,27	2,83	0,68	0,99	2,01	2,10
373	1,26	1,29	0,52	0,73	1,22	1,26	2,64	3,20	0,80	1,09	2,48	2,55
375	1,48	1,52	0,62	0,82	1,41	1,40	3,07	3,52	0,95	1,24	2,88	2,82
378	1,65	1,67	0,79	0,90	1,66	1,53	3,46	3,71	1,05	1,30	3,30	3,22
380	1,72	1,81	0,93	0,97	1,77	1,63	3,66	3,66	1,22	1,22	3,45	3,40

Результати експерименту засвідчують наявність петлі гістерезису [20] залежностей $\varepsilon', \varepsilon'', tg\delta = f(T)\big|_{\varphi}$ при послідовному термоциклі Н.№1 → О.№1 → Н.№2 → О.№2. Дане явище підтверджує зроблений висновок про те, що воно обумовлене зміною величини флуктуаційного вільного об'єму ПВХ – систем, внаслідок чого проявляється статистичний перехід кінетичних елементів структури в новий енергетичний стан. Такий перехід носить явно виражену релаксаційну природу (рис. 3.21). При цьому, для досліджуваних систем характерне зменшення площі петлі гістерезису для процесу Н.№2/О.№2 по відношенню до Н.№1/О.№1 (рис. 3.21.в,г). Виключенням є лише вихідний ПВХ (рис. 3.21.а,б) та композит, що містить $\varphi = 0{,}07$об.%Cu.

Зменшення величини площ петлі гістерезису кривих $\varepsilon', \varepsilon'', tg\delta = f(T)\big|_{\varphi}$ свідчить про те, що фізичні величини $\varepsilon', \varepsilon'', tg\delta$, як характеристичні параметри ПКМ, залежать від температури термостату, що вказує на релаксаційний характер процесу досягнення системою квазірівноважного стану, оскільки ширина області температурного гістерезису прагне до нуля. При цьому, час релаксації залежить не лише від кінетики процесу нагрівання → охолодження композиту, але і від вмісту наповнювача та способу його отримання. В свою чергу, такий температурний гістерезис існує як наслідок існування метастабільних структуроутворень ГПС.

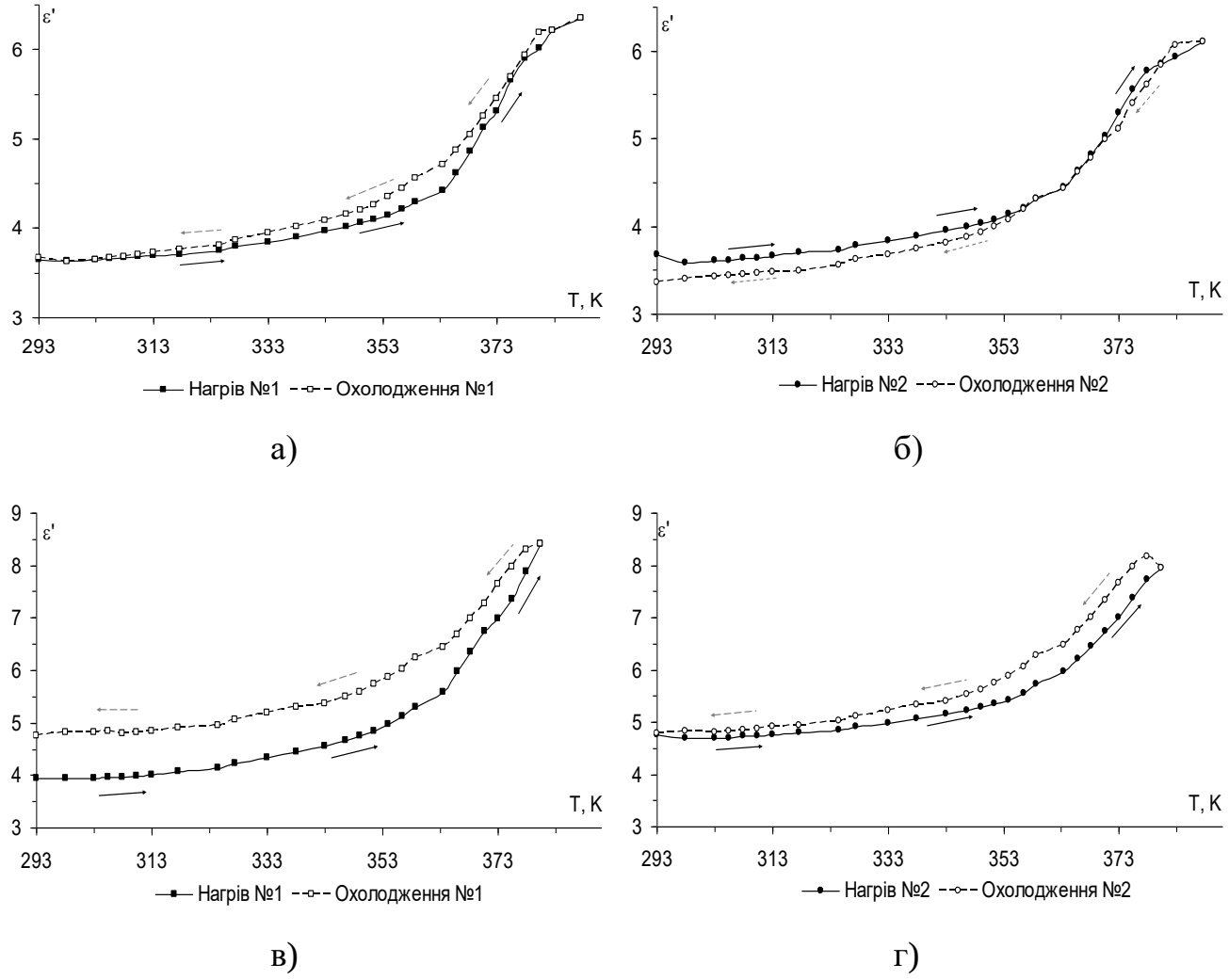
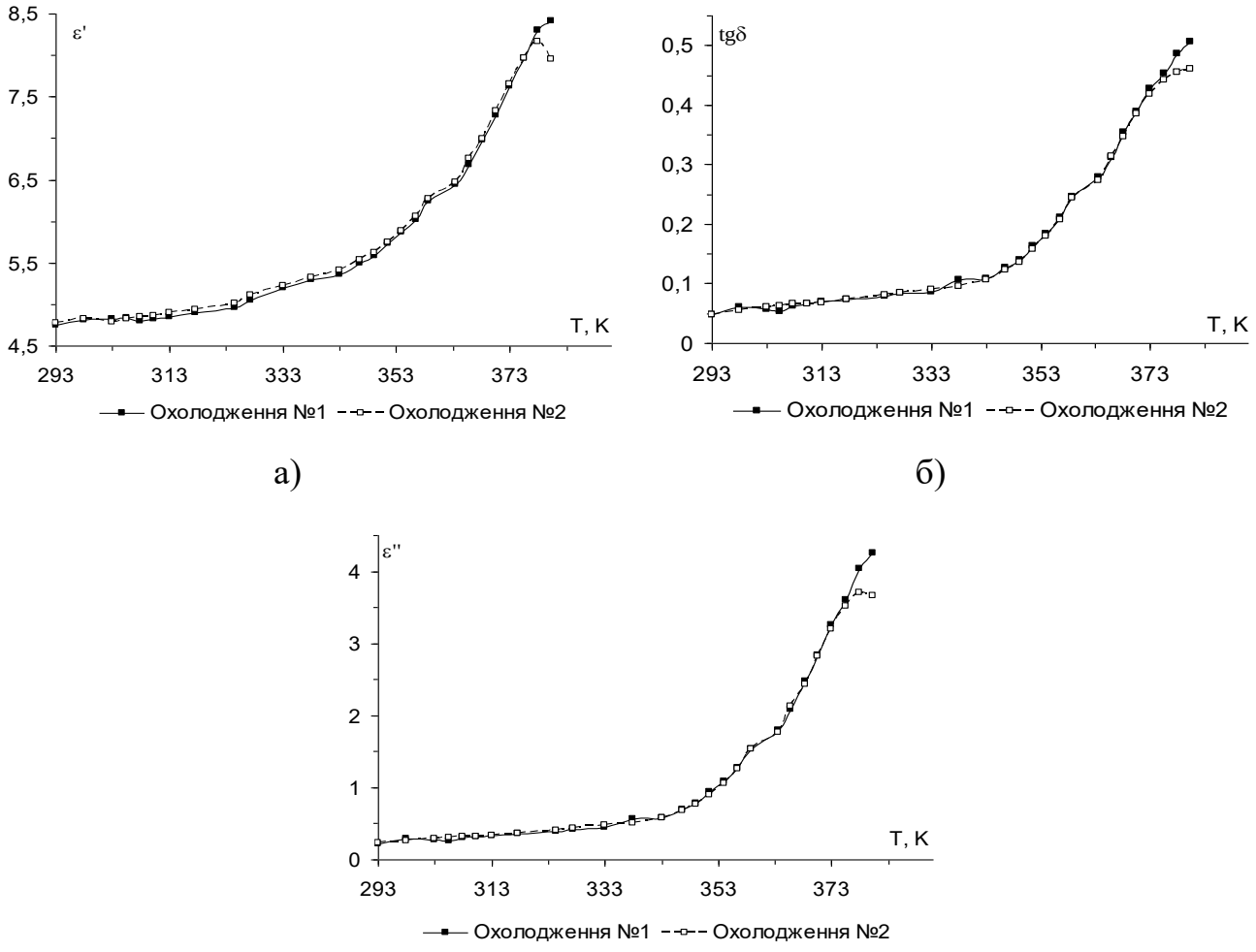


Рис. 3.21. Температурна залежність величини дійсної частини діелектричної проникності систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$: а), б) – ПВХ; в), г) – $\text{ПВХ} + \text{Cu(0,08об.\%)}$ для процесу нагрівання №1 → охолодження №1 (а, в) і нагрівання №2 → охолодження №2 (б, г) при $\nu = 100$кГц.

Характерно також і те, що для більшості композитів типу $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ для процесу О.№1/О.№2 спостерігається мінімальний ефект гістерезису температурних залежностей $\varepsilon', \varepsilon'', tg\delta = f(T)\big|_{\varphi}$ (рис. 3.22.а), що обумовлено зміною релаксаційного стану системи за рахунок зменшення часу осілого життя структурних елементів композиту.



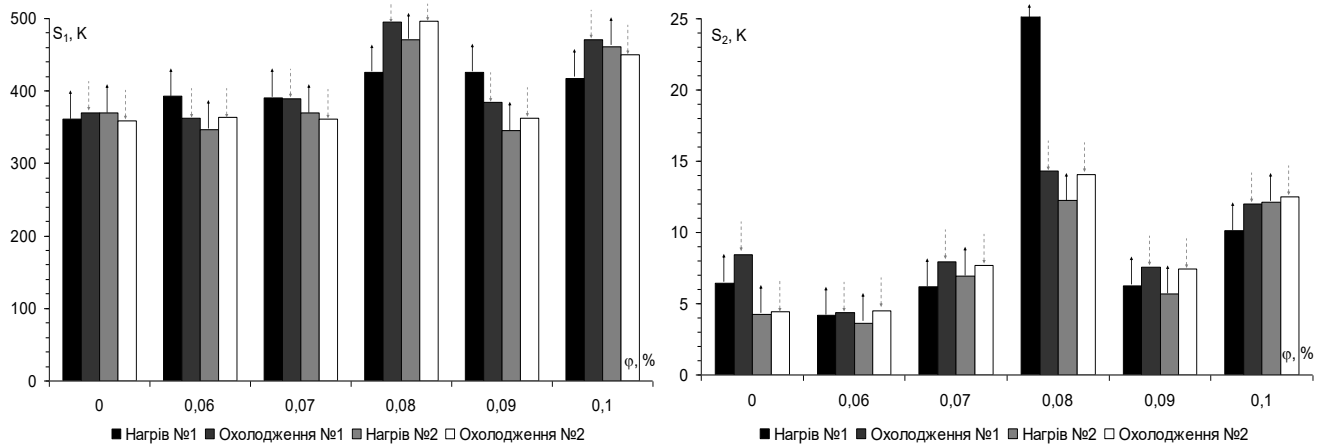
а) б)

в)

Рис. 3.22. Температурна залежність величини дійсної (а), уявної (в) частини діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат (б) ПМНК $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)(0,08об.\%)}$ для процесу охолодження №1 – охолодження №2 при $\nu = 100\text{кГц}$.

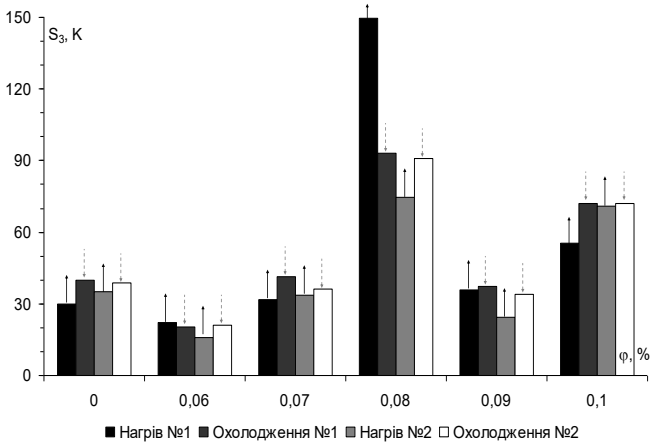
Встановлено, що величина площі S_1 під кривою $\varepsilon' = f(T)\big|_{\varphi}$ при Н.№1 збільшується по мірі підвищення об'ємного вмісту наповнювача (рис. 3.23.а),

окрім ПКМ з $\varphi = (0{,}07;0{,}10)$об.%Cu. При цьому, для процесу О.№2 спостерігається закономірність, при якій, величина S_1 практично залишається сталою, за винятком систем ПВХ + Cu($[0{,}08;0{,}10]$об.%). Характерно і те, що при циклічному Н.№1 → О.№1 → Н.№2 → О.№2 для кожного окремо взятого зразка, площа S_1 зменшується. Виключеннями є: вихідний полімер і ПВХ + Cu(0,10об.%) при Н.№1; ПВХ + Cu(0,06об.%) і ПВХ + Cu(0,09об.%) при О.№2; ПВХ + Cu(0,08об.%) при Н.№1 і О.№2.



а)

б)



в)

Рис. 3.23. Інтеграли температурних залежностей величини дійсної (а), уявної (в) складової діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат (б) систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $\nu = 100$кГц.

На рис. 3.23.б представлена величина площі S_2 під кривими температурної

залежності тангенса кута діелектричних втрат. Розрахунки показують, що принцип Ле Шательє — Брауна [21] в більшій мірі проявляється для композиту $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}06\text{об.}\%)$, оскільки S_2 зазнає незначних змін. При цьому, характерним є те, що величина площі поверхні, обмеженої кривою $tg\delta = f(T)\big|_{\varphi}$ при О.№1 в порівнянні з Н.№1 є більшою для досліджуваних систем, окрім зразка з $\varphi = 0{,}08\text{об.}\%\text{Cu}$, для якого при Н.№1 спостерігається максимум значення S_2. Аналогічна тенденція спостерігається також для процесу О.№1/Н.№2 (окрім $\text{ПВХ} + \text{Cu}[0{,}10\text{об.}\%]$). В свою чергу, для всіх зразків, величина площі поверхні під кривою $tg\delta = f(T)\big|_{\varphi}$ при О.№2 більша в порівнянні з процесом Н.№2.

Оскільки дисипація енергії ЕП в одиниці об'єму ГПС за одиницю часу складає величину [22]:

$$P = \omega E^2 \varepsilon' tg\delta, \tag{3.33}$$

де ω – циклічна частота; E – напруженість ЕП; і враховуючи, що $\varepsilon'' = \varepsilon' tg\delta$, слідує:

$$P \sim \varepsilon'' \sim S_3, \tag{3.34}$$

де S_3 – площа обмежена кривою $\varepsilon'' = f(T)\big|_{\varphi}$.

Розрахунки величини площі поверхні S_3, обмеженої кривими $\varepsilon'' = f(T)\big|_{\varphi}$ (рис. 3.23.в) показують, що найменші втрати спостерігаються для ПКМ $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}06\text{об.}\%)$, в той час як максимум енергетичних втрат спостерігається для зразка $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ при Н.№1, де $\frac{S_1}{S_3} = 2{,}84$. При цьому, для даного композиту при послідуючому циклічному О.№1/Н.№2 величина P зменшується, проте, при О.№2 знову ж таки зростає і приймає числове значення таке ж як і при О.№1. Така ж картина спостерігається і для ПМНК з $\varphi = 0{,}06\text{об.}\%\text{Cu}$. Для зразків вихідного полімеру і $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}07;0{,}10]\text{об.}\%)$ послідуючий чотирьохкратний термоцикл призводить до зростання величини P за виключенням О.№1. У випадку систем $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}09\text{об.}\%)$ енергетичні втрати зростають в наступному порядкові: Н.№2 → Н.№1 → О.№2 → О.№1. При цьому, для всіх зразків

характерно, що величина P завжди більша при О.№2 ніж при Н.№2. В той же час дисипативні втрати при О.№1 більші ніж при Н.№1 для ПКМ з $\varphi = (0;0,07;0,09;0,10)$об.%Cu. Зростання величини P при охолодженні зразків по відношенню їх нагрівання свідчить про більшу ступінь впорядкованості топології фази систем під впливом дії зовнішніх полів.

3.2.6. Аналітичний опис електричних властивостей ПВХ – систем

Проаналізуємо поведінку досліджуваних ГПС в змінному ЕП з допомогою моделі описаної в розділі 3.1. Розглянемо процес розрядки кластера виду П – МШ. Силу змінного струму, який проходить в полімерному прошарку визначимо як:

$$I_1 = I_{пр} + I_{зм} = \sigma_1 E_1 S_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_1 S_1 \frac{dE_1}{dt}, \qquad (3.35)$$

де σ_1 – питома електропровідність П; E_1 – напруженість ЕП в П; S_1 – площа поперечного перерізу П в розглянутому кластері; ε_0 – електрична стала; t – час.

Аналогічно, сила струму, який проходить через МШ, рівна:

$$I_2 = \sigma_2 E_2 S_2 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 S_2 \frac{dE_2}{dt} + \frac{U_2}{R_2}, \qquad (3.36)$$

де σ_2 – питома електропровідність МШ, E_2 – напруженість ЕП в МШ, S_2 – площа поперечного перерізу МШ в розглядуваному кластері.

Виходячи з умови, що $U_1 + U_2 = E_1 d_1 + E_2 d_2 = 0$ та $I_1 = I_2$, отримуємо:

$$\frac{dE_1}{dt}\left(\varepsilon_0 \varepsilon_1 S_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 S_2 \frac{d_1}{d_2}\right) + E_1\left(\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 \frac{d_1}{d_2}\right) = \frac{U_2}{R_2} \qquad (3.37)$$

розв’язок якого шукаємо у вигляді:

$$E_1 = A\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{U_2/R_2}{\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 \dfrac{d_1}{d_2}}, \qquad (3.38)$$

де $\tau = \varepsilon_0 \dfrac{\varepsilon_1 S_1 + \varepsilon_2 S_2 \dfrac{d_1}{d_2}}{\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 \dfrac{d_1}{d_2}}$.

Врахувавши, що $U_2 = -U_1 = -E_1 d_1$, маємо:

$$E_1 = \frac{A}{\frac{d_1}{R_2\left(\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 \frac{d_1}{d_2}\right)} + 1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \tag{3.39}$$

Відповідно до граничних умов, що в початковий момент часу $E_1 = E_{max} = \frac{U_{max}}{d_1}$, знаходимо константу інтегрування A:

$$A = \frac{U_{max}}{d_1}\left[\frac{d_1}{R_2\left(\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 \frac{d_1}{d_2}\right)} + 1\right], \tag{3.40}$$

де U_{max} – прикладена напруга.

Тоді

$$E_1 = \frac{U_{max}}{d_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \tag{3.41}$$

звідки

$$j_1 = \sigma_1 \frac{U_{max}}{d_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{U_{max}}{d_1 \tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \left(\sigma_1 - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\tau}\right) \frac{U_{max}}{d_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{3.42}$$

.

На основі рівняння (1.36) отримаємо аналітичний вираз для $tg\delta$ системи з умови, що:

$$tg\delta = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)a}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0 a^2}, \tag{3.43}$$

де ε_0 і ε_1 відповідно до [17] шукаємо як:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha_0 \tag{3.44}$$

та

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A}{3} \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{3.45}$$

і

$$a = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\omega\tau. \tag{3.46}$$

Вирази (3.44) і (3.45) представимо у вигляді [23]:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{\sum_i \Delta V_i}{k} = \sum_i R_i = R; \tag{3.47}$$

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{\sum_i \Delta V_i}{k} = \sum_i R_i + \sum_i \Delta P_i = P, \tag{3.48}$$

де R_i – інкременти окремих атомів і атомних груп; R – молярна рефракція; ΔP_i – додатки до рефракцій для визначення поляризованості; P – молярна поляризованість; $\sum_i \Delta V_i$ – Ван – дер – Ваальсовий об'єм повторювального ланцюга; k – коефіцієнт молекулярного пакування.

Відповідно з виразів (3.47) та (3.48) слідує, що:

$$\varepsilon_0 = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}R}{1 - \frac{\rho}{M}R}; \tag{3.49}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}P}{1 - \frac{\rho}{M}P}. \tag{3.50}$$

Підставивши дані співвідношення в рівняння (3.43) отримуємо наступну рівність:

$$tg\delta = \frac{Aa}{B + Ca^2}, \tag{3.51}$$

де $A = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}P}{1 - \frac{\rho}{M}P} - \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}R}{1 - \frac{\rho}{M}R}$; $B = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}P}{1 - \frac{\rho}{M}P}$; $C = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}R}{1 - \frac{\rho}{M}R}$; $a = D\omega\tau$ $\left(D = \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right)$.

Таким чином:

$$tg\delta = \frac{A}{\sqrt{BC}} \frac{\dfrac{\omega}{\omega_{max}}}{1+\left(\dfrac{\omega}{\omega_{max}}\right)^2}, \tag{3.52}$$

де $\omega_{max} = \dfrac{\sqrt{\dfrac{B}{C}}}{\tau D}$ – частота, що відповідає максимуму значення $tg\delta$.

Час релаксації процесу визначаємо згідно співвідношення Больцмана – Арреніуса [9]:

$$\tau = \tau_{0i} \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right). \tag{3.53}$$

При експериментальних дослідженнях функціональної залежності (3.52) можливі випадки:

1) $\dfrac{\omega}{\omega_{max}} << 1$ і $\omega_{max}\tau = 1,$ тоді отримуємо:

$$tg\delta = \frac{A}{\sqrt{BC}} \omega\tau; \tag{3.54}$$

2) $\dfrac{\omega}{\omega_{max}} >> 1,$ відповідно

$$tg\delta = \frac{A}{\sqrt{BC}} \frac{1}{\omega\tau}. \tag{3.55}$$

Враховуючи, що енергія активації (E_i) i – го релаксаційного процесу визначає поріг чутливості структурного елементу по відношенню до діючої сили з боку електричного поля, значення τ_{0i} (3.52), яке має розмірність часу, для різних i не обов'язково повинні співпадати. Відповідно E_i складається з компонентів енергії окремих атомів і атомних груп, тому пропонують співвідношення (3.54) представити у вигляді [24]:

$$tg\delta = 10^{-5} \exp\left(100 \frac{\sum\limits_i d_i}{M}\right), \tag{3.56}$$

де d_i, M – константи, які пов'язані з характеристиками матеріалу.

У випадку ПВХ, чисельні значення величини d_i для відповідних атомів, при досліджуваних частотах ν, представлені в наступній таблиці [24]:

Таблиця 3.7

Значення величини d_i для окремих атомів

Атом	d_i		
	1кГц	10кГц	100кГц
C	-0,58255	-0,31407	-1,95941
H	0,80332	0,59074	1,32710
Cl	4,06076	4,75600	4,71854

В табл. 3.8 представлені розрахунки величини $tg\delta$, згідно вище описаної методики, а також її співставлення з експериментальними даними.

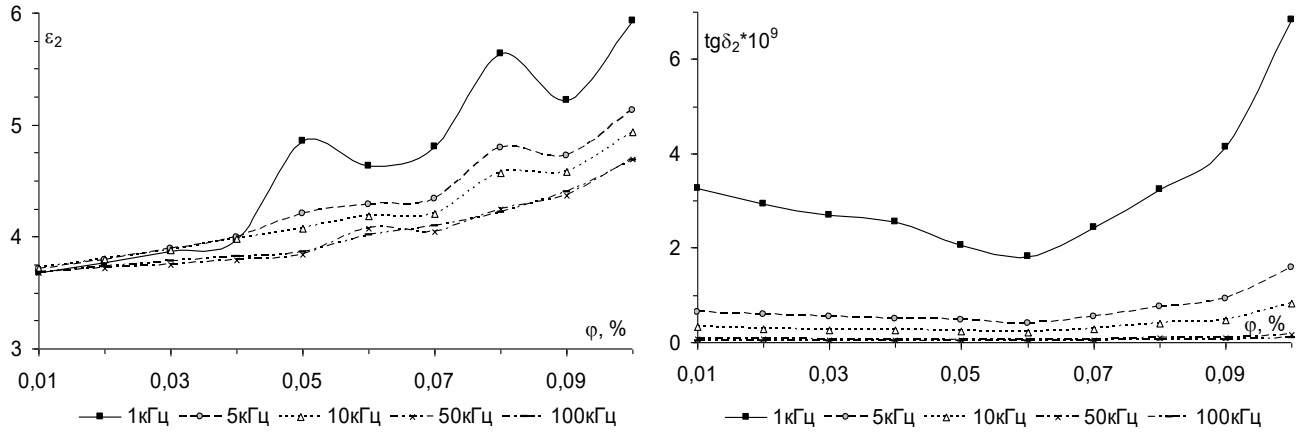
Таблиця 3.8

Значення величини тангенса кута діелектричних втрат для ПВХ

	$tg\delta$		
	1кГц	10кГц	100кГц
теорія	0,14787	0,02253	0,02100
експеримент	0,07131	0,04756	0,02498

Результати розрахунків концентраційної залежності діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат МШ систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ представлені на рис. 3.24. Як показують дані (рис. 3.24.а), величина ε_2 при збільшенні концентрації наповнювача нелінійно зростає [25], що обумовлено в першу чергу енергетичною/ентропійною взаємодією атомів Cl з активними центрами наповнювача. При цьому, для $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ при $\nu=(1;5)\text{кГц}$ і $\text{ПВХ}+\text{Cu}(0{,}05\text{об.}\%)$ при $\nu=1\text{кГц}$ спостерігається локальні максимуми залежності $\varepsilon_2=f(\varphi)|_\nu$, що вказує на релаксаційну природу процесу. Крім цього, зміна знаку $\frac{d\varepsilon_2}{d\varphi}$ обумовлена також зростанням густини МШ. В свою

чергу, залежність $tg\delta_2 = f(\varphi)\big|_\nu$ (рис. 3.24.б) має дві ділянки: перша – при $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}06)$об.%Cu, де величина $tg\delta_2$ спадає; друга – при $\varphi \ge 0{,}06$об.%, де спостерігається її інверсія, що обумовлено фактором зміни ε_2 і σ_2.



а) б)

Рис. 3.24. Концентраційна залежність величини діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат МШ систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $T = 303\text{K}$.

В свою чергу, результати розрахунків часу релаксації електропровідності кластера П – МШ систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ представлені в табл. 3.9. Як і очікувалося, виходячи з представлених розрахунків, з підвищенням концентрації наповнювача, залежність $\tau = f(\varphi)\big|_T$ носить нелінійно зростаючий характер. При цьому, при $\nu = (1;5)$кГц для $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}01;0{,}02]\text{об.}\%)$ спостерігається зменшення величини τ. Аналогічна закономірність проявляється в області $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}03)$об.%Cu при $\nu \ge 10$кГц. Зауважимо також наявність локальних максимумів для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}05\text{об.}\%)$ при $\nu = 1$кГц, $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$ при $(1 \le \nu \le 10)$кГц та $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}06\text{об.}\%)$ при $\nu = 50$кГц. Причиною, яка обумовлює хід кривої $\tau = f(\varphi)\big|_T$ є наявність конкуруючих факторів: електропровідних і діелектричних властивостей ГПС. Зауважимо також, що дисперсійна залежність $\tau = f(\nu)\big|_\varphi$ носить спадаючий характер, що обумовлено ефектом запізнення реакції структурних елементів ПМНК на дію зовнішнього ЕП.

Таблиця 3.9.

Концентраційно – частотна залежність величини часу релаксації електропровідності кластеру П – МШ систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ при $T=303\text{K}$.

φ, об.%	$\tau\cdot10^{-2}$, с				
	1кГц	5кГц	10кГц	50кГц	100кГц
0,01	3,56	3,57	3,57	3,54	3,55
0,02	3,46	3,46	3,46	3,41	3,42
0,03	3,49	3,48	3,47	3,40	3,42
0,04	3,53	3,53	3,52	3,41	3,43
0,05	4,02	3,64	3,56	3,44	3,45
0,06	3,89	3,69	3,62	3,56	3,53
0,07	3,98	3,71	3,63	3,54	3,57
0,08	4,43	3,95	3,82	3,64	3,62
0,09	4,19	3,90	3,82	3,70	3,72
0,10	4,55	4,10	3,98	3,85	3,85

Результати розрахунків густини сили струму j для систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ представлені в табл. 3.10. Характерно, що з підвищенням концентрації нанодисперсного наповнювача, величина j зростає. При цьому, залежність $j=f(\nu)\big|_{\varphi}$ носить в основному спадаючий характер.

Таблиця 3.10.

Концентраційно – частотна залежність величини густини сили струму систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ при $U=10\text{В}$ і $T=303\text{K}$.

φ, об.%	j, мкА·м$^{-2}$				
	1кГц	5кГц	10кГц	50кГц	100кГц
0,01	0,88	0,89	0,89	0,89	0,89
0,02	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99
0,03	1,07	1,08	1,08	1,07	1,07

продовження таблиці 3.10

0,04	1,14	1,15	1,15	1,13	1,13
0,05	1,27	1,22	1,20	1,18	1,18
0,06	1,30	1,27	1,26	1,25	1,24
0,07	1,35	1,31	1,30	1,28	1,28
0,08	1,45	1,39	1,37	1,33	1,33
0,09	1,45	1,41	1,40	1,37	1,38
0,10	1,53	1,47	1,45	1,43	1,43

При цьому, результати теоретичних розрахунків задовільно узгоджуються з даними експерименту (рис. 3.25), що як було показано (розділ 3.1), пов'язано з рядом факторів. Як і очікувалося, величина сили струму при змінному ЕП більша ніж у випадку постійного джерела живлення на 1÷2 порядки, що обумовлено наявністю струму зміщення в системі. В свою чергу, лінійний характер теоретичної залежності, зумовлений відповідними змінами електропровідних [26] та діелектричних [27] властивостей ПМНК.

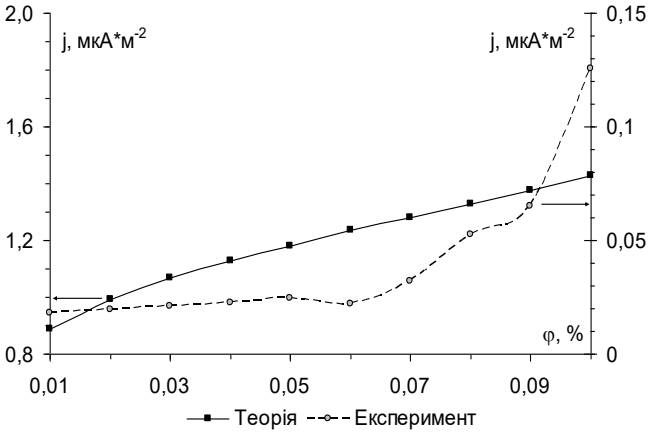


Рис. 3.25. Концентраційна залежність величини густини сили струму систем $\text{ПВХ(С65)}+\text{Cu(ЕВП)}$ при $T=303\text{K}$ і $\nu=100\text{кГц}$ (теорія).

Висновки

З допомогою методів ВАХ (постійне ЕП) та ДС (змінне ЕП) проведено дослідження електрофізичних властивостей полімерних нанокомпозитів

$\text{ПВХ(С65)} + (\text{Cu[ЕВП/ЕХМ]}, \text{NiCr[ЕВП]})$.

Показано, що збільшення концентрації нанорозмірного наповнювача в системах $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ призводить до нелінійного зростання величини їх питомої електропровідності при постійному ЕП. Це зумовлено СКА нанодисперсного металу, зростання величини вмісту якого в структурі композиту, призводить до спадаючого характеру залежності $\alpha = f(\varphi)|_T$. При цьому, починаючи з вмісту $\varphi = 0{,}06$об.%Cu, спостерігається початок прояву інтенсивного зростання величини питомої об'ємної електропровідності ПКМ.

Показано, що при зростанні температури відбувається збільшення величини електропровідності нанокомпозитів $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ за рахунок зміни частки вільного об’єму ПМНК та пониження СКА нанодисперсного металу. При цьому, спостерігається явище гістерезису величини σ. Встановлено, що замкнуті термоцикли нагрівання/охолодження призводять до впорядкування структуроутворень за рахунок релаксаційних процесів в системах. Показано, що енергетичні втрати, викликані електропровідністю, зростають зі збільшенням концентрації нанорозмірної міді в композиті.

Проведено аналіз впливу зовнішнього змінного ЕП на діелектричні властивості систем $\text{ПВХ(С65)} + (\text{Cu[ЕВП/ЕХМ]}, \text{NiCr[ЕВП]})$. Встановлено, що для них характерне нелінійне зростання величини діелектричної проникності, обумовлене наявністю нанорозмірного металу та зміною характеру пакування структури ПКМ. Показано, що хід залежності $tg\delta = f(\varphi)|_\nu$ для композитів обумовлений присутністю двох конкуруючих факторів: зменшенням СКА нанодисперсного металу і/або зростанням густини МШ та підвищенням діелектричної проникності систем за рахунок вмісту металонанонаповнювача. Встановлено явище частотної дисперсії величин $\varepsilon', \varepsilon'', tg\delta$, яке обумовлено процесом релаксації елементів структури ГПС.

Проаналізовано зростаючий характер залежностей $\varepsilon', \varepsilon'', tg\delta = f(T)|_\varphi$ систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$, як наслідок зміни частки вільного об’єму ГПС. При цьому, спостерігається явище гістерезису діелектричних характристик.

Запропоновано аналітичні співвідношення для розрахунку електрофізичних властивостей ПМНК та проведено порівняльний аналіз їх з результатами експерименту, що дозволяє прогнозувати поведінку ГПС в умовах дії зовнішніх електричних і температурних полів.

Список використаних джерел

1. Мамуня Є.П. Структура і електричні властивості електропровідних полімерних композицій / Є.П. Мамуня, С.Л. Василенко, І.М. Паращенко, Є.В. Лебедєв, М.І. Шут // Композ. полім. матер. – 2003. – Т.25, №1. – С. 36-42.

2. Mamunya Ye.P. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev // Europ. polym. j. – 2002. – V.38, №9. – P. 1887-1897.

3. Василенко С.Л. Вплив типу наповнювача на теплофізичні та релаксаційні характеристики композицій на основі епоксидної смоли / С.Л. Василенко, Т.Г. Січкарь, М.І. Шут // Фіз. конденс. високомолек. систем. – 2004. – №10. – С. 93-95.

4. *Ляшук Т.Г.* Диссипативные процессы в наполненных полимерных системах в области слабых электрических полей / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2012: Материалы докл. XIX Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 9-13 апреля 2012 г., – Москва. – с. 121.

5. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. Т.8. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Изд. 2-ое, перераб. и доп. – М.: Наука, 1982. – 621 с.

6. Pitsa D. Interfaces features in polymer nanocomposites: a review of proposed models / D. Pitsa, M. Danikas // NANO: Brief reports and reviews. – 2011. – V.6, №6. – P. 497-508.

7. *Lyashuk T.G.* Dynamics of a heterogeneous polymer system obtained as a result of a conductor explosion / *T.G. Lyashuk*, B.B. Kolupaev // Surf. eng. appl. electrochem. – 2012. – V.48, №5. – P. 487-490.

8. Веттегрень В.И. Влияние формы и концентрации частиц наполнителей на

тепловое расширение полимерных композитов / В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Суслов // ЖТФ. – 2007. – Т.77, №10. – С. 135-138.

9. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Б.С. Колупаев; под ред. С.Я. Френкеля. – Львов: Вища школа, 1980. – 206 с.

10. Бордюк М.А. Фізика полімерів. Спец. курс. Лекції: навч. пос. для студ. ВНЗ / М.А. Бордюк, Б.С. Колупаєв, Т.М. Шевчук. – Рівне: О.Зень, 2014. – 484 с.

11. Колупаев Б.Б. Роль поверхностных слоев в формировании электрофизических свойств гетерогенных полимерных систем / Б.Б. Колупаев // Электр. обраб. матер. – 2008. – Т.44, №2. – С. 67-72.

12. *Lyashuk T.G.* The electrophysical properties of a polyvinyl chloride composite produced by wire explosion / *T.G. Lyashuk,* B.B. Kolupaev // Intern. polym. sci. technol. – 2013. – V.40, №9. – P. 51-56.

13. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия / А.И. Китайгородский. – М.: АН СССР, 1955. – 558 с.

14. Шут Н.И. Влияние ДБФ на теплофизические и релаксационные свойства ЭС / Н.И. Шут, Т.Г. Сичкарь, О.С. Лопес, В.П. Дущенко // Пласт. массы. – 1987. – №4. – С. 34-36.

15. Аскадский А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно – молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондратенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.

16. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Лущейкин. – М.: Химия, 1988. – 160 с.

17. Электрические свойства полимеров / Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская, М.П. Эйдельнант, С.Н. Койков; под ред. Б.И. Сажина. Изд. 2-е, перераб. – Л.: Химия, 1977. – 192 с.

18. Блайт Э.Р. Электрические свойства полимеров / Э.Р. Блайт, Д. Блур; пер. с англ. В.Г. Шевченко. – 2008. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 376 с.

19. *Lyashuk T.G.* The electrical conductivity of composites based on polyvinyl chloride and copper nanoparticles / *T.G. Lyashuk* // Intern. polym. sci. technol. – 2012.

– V.39, №8. – P. 37-42.

20. Колупаєв Б.Б. Вплив нанодисперсного металу на гістерезисні явища в полімерних композитах / Б.Б. Колупаєв, *Т.Г. Ляшук*, Д.В. Оверчук, В.М. Радько // Нанотехнології у фармації та медицині: Матеріали доп. II Всеукр. науково – практичної інтернет – конф. з міжнар. участю, 19-20 квітня 2018 р., – Харків.– с.39.

21. Шут Н.И. Влияние реакционноспособных олигомеров на структуру и теплофизические свойства эпоксидных полимеров / Н.И. Шут, Т.Г. Сичкарь, Г.Д. Даниленко и др. // Пласт. массы. – 1988. – №12. – С. 31-33.

22. *Lyashuk T.G.* Effect of the PVC system's topology on the dielectric losses in the region of strong electric fields / *T.G. Lyashuk*, B.B. Kolupaev // Surf. eng. appl. electrochem. – 2011. – V.47, №1. – P. 94-99.

23. Askadskii A.A. Computational materials science of polymers / A.A. Askadskii. – Cambridge: Int. sci. publ., 2003. – 696 p.

24. Аскадский А.А. Расчетная схема для оценки тангенса угла диэлектрических потерь в полимерах / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев, Г.Л. Слабкая, О.В. Коврига, А.И. Иоффе, Л.В. Лучкина // ВМС. Сер. А. – 2008. – Т.50, №4. – С. 699-708.

25. *Ляшук Т.Г.* Релаксационные диэлектрические потери и поляризация в ПВХ – системах / *Т.Г. Ляшук* // Структурна релаксація в твердих тілах – 2012: Матеріали доп. IV Міжнар. наук. – практ. конф., 29-31 травня 2012 р., – Вінниця. – с. 153.

26. *Ляшук Т.Г.* Электропроводность композитов на основе линейных полимеров и наночастиц меди / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2011: Материалы докл. XVIII Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 11-15 апреля 2011 г., – Москва. – с. 126.

27. *Ляшук Т.Г.* Диэлектрическая релаксация нанокомпозитов на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2009: Материалы докл. XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 14-17 апреля 2009 г., – Москва. – с. 102-103.

РОЗДІЛ 4
ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОНАНОНАПОВНЕНОГО ПВХ

Значний інтерес при прогнозуванні теплофізичних властивостей ГПС відіграють дослідження впливу ТП та вмісту нанорозмірного металевого наповнювача на топологію структури, як факторів змін морфологічної гетерогенності. Встановлено, що основними чинниками формування комплексу таких властивостей, виступають інтра – та інтермолекулярна взаємодія структурних елементів ПКМ [1]. Проте, теплофізика, як одна з молодих областей науки про полімери, ще не в змозі пояснити вплив нанодисперсних металів на енергетично – ентропійний спектр такої взаємодії, як один з факторів формування фізичних процесів на різних рівнях структурної організації. При цьому, додатково слід враховувати вплив ТП на зміну коливального спектру кінетичних одиниць структури композиту [2]. Не з'ясовано також механізми теплопереносу в гнучколанцюгових полімерах та гетерогенних систем на їх основі. Потребує також дослідження питомої теплоємності таких композитів [3], адже загальновідомі теорії лише частково описують результати експериментів. При цьому, модельні підходи не враховують релаксаційний характер і гетерогенність молекулярно – кінетичних процесів на молекулярному та надмолекулярному рівнях композитних матеріалів.

В свою чергу, аналіз теплофізичних характеристик ГПС дозволяє прослідкувати конформаційні зміни макромолекул та їх структуроутворень під впливом нанорозмірних металевих наповнювачів в широкому діапазоні їх вмісту [4].

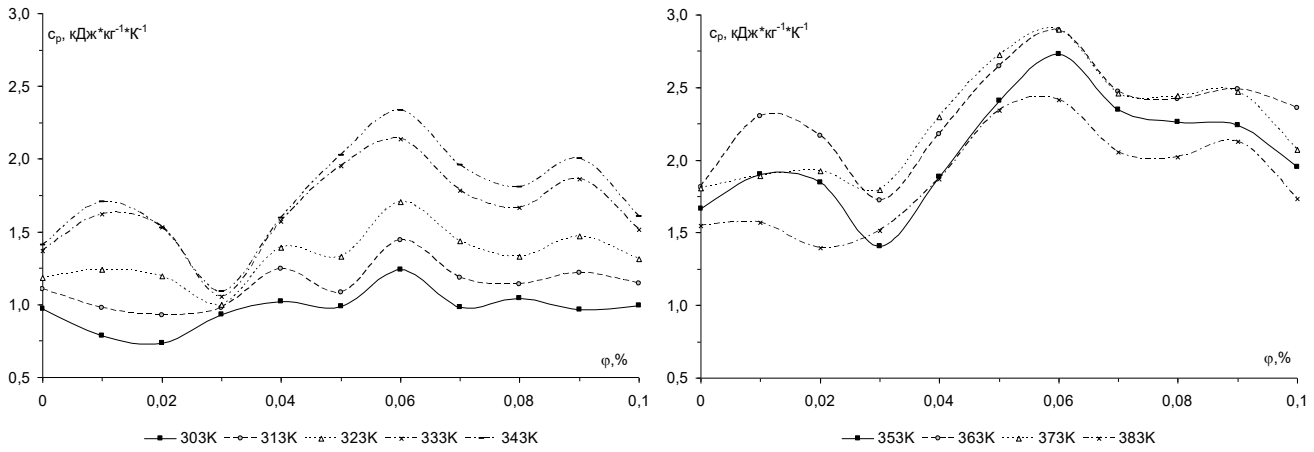
З'ясування сформульованих та ряду інших питань, що стосуються теплофізичних властивостей ПВХ, наповненого нанодисперсними порошками металів, зумовлює проведення експериментально – теоретичного дослідження та аналізу одержаних результатів, які представлені в розділі 4.

4.1. Вплив температурного поля та концентрації нанодисперсного металевого наповнювача на термодинамічні параметри ПМНК

З метою дослідження впливу зовнішнього ТП та вмісту нанорозмірного металевого наповнювача на теплофізичні властивості ПВХ – систем, вивчали їх наступні термічні характеристики: питомі теплоємність, зміна ентропії, ентальпії, енергії Гіббса. При цьому, використаємо методи термографії та підходи молекулярної динаміки.

4.1.1. Концентраційна залежність величини питомої теплоємності композитів

На рис. 4.1.а наведені результати концентраційної залежності питомої теплоємності системи $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ при температурі $T=303\text{K}$ і тиску $p\approx 1\,\text{атм}$.



а) б)

Рис. 4.1. Концентраційна залежність величини питомої теплоємності систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$: $(303\le T\le 343)\text{K}$ (а) і $(353\le T\le 383)\text{K}$ (б) при $p\approx 1\,\text{атм}$.

З рисунка видно, що чіткої тенденції зміни теплоємності досліджуваних систем не спостерігається. При цьому, можна виділити три ділянки залежності $c_p=f(\varphi)\big|_T$, зокрема: в області з низьким вмістом наповнювача $(0\le\varphi\le 0{,}03)$об.%, теплоємність досліджуваних систем зменшується по відношенню до вихідного полімеру; далі, з поступовим підвищенням концентрації нанодисперсної міді,

величина c_p починає стрімко зростати (окрім $\text{ПВХ} + \text{Cu}[0{,}05\text{об.}\%]$) і досягає свого максимуму при $\varphi = 0{,}06\text{об.}\%\text{Cu}$; при $\varphi \geq 0{,}06\%\text{об.Cu}$ величина теплоємності починає знову зменшуватися, окрім систем $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}08;0{,}10]\text{об.}\%)$, для яких дана тенденція порушується. Максимум залежності $c_p = f(\varphi)\big|_T$ характерний для композиту $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}06\text{об.}\%)$ і обумовлений інтенсивним переходом полімерної матриці в фазу МШ.

В розділі 3 було показано, що в області $(0 \leq \varphi \leq 0{,}10)\text{об.}\%$ концентрації нанорозмірної міді, топологія системи $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ зазнає ущільнення за рахунок утворення локальних асоціатів на межі полімерна матриця – активні центри поверхні наночастинок міді. Виходячи з того, що вільна енергія таких структуроутворень визначається як [5]:

$$\psi_i = -3N_i kT \ln\left(\frac{kT}{h\bar{\nu}_i}\right), \tag{4.1}$$

де N_i – кількість кінетичних елементів структури полімеру на одиницю поверхні наповнювача, які приймають участь в процесі; $\bar{\nu}_i = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2k_0}{m_0}}$ – середня частота коливального спектру (m_0 – приведена маса атомів наповнювача і полімеру; $k_0 = \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2}$); можна стверджувати, що при ущільненні структури ПМНК величина N_i зростає, змінюючи морфологічну гетерогенність систем, а отже і збільшується ψ. Це в свою чергу призводить до того, що величина питомої теплоємності ПКМ з підвищенням φ теж збільшується (рис. 4.1). З іншого боку, зменшення величини c_p зумовлене конкуруючим фактором, яким виступає частота коливань елементів структури композиту $\bar{\nu}_i$. Оскільки величина f_0 зазнає нелінійних змін при зменшенні асоціативної відстані x, то основним фактором який прямим чином впливає на $\bar{\nu}_i$ являється приведена маса m_0, яку можна описати з допомогою коефіцієнта γ, який визначає відносну зміну маси матриці під впливом нанорозмірного наповнювача, з врахуванням кінетичної енергії і

коливального руху його частинок. Розрахунок величини γ проведемо згідно [6]:

$$\gamma = \left[\left(\frac{1+2\varphi}{2(1-\varphi)} \right) \left(\frac{0{,}55}{\varphi + 0{,}01} + 1 \right) \right]^{\frac{2}{3}}. \qquad (4.2)$$

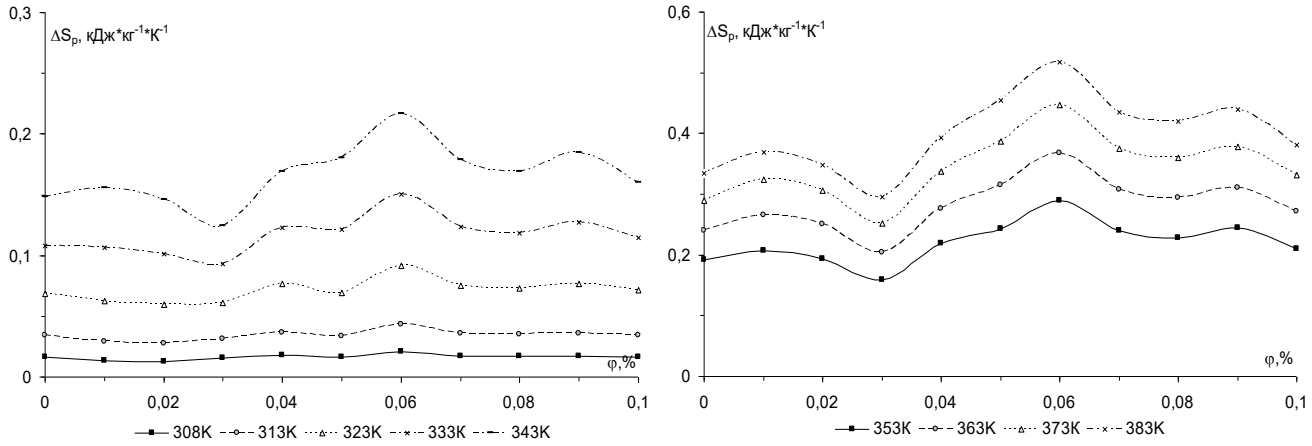
Обрахунки показують, що величина γ зменшується в усьому діапазоні досліджуваних концентрацій нанодисперсного наповнювача. Так, для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}02\text{об.}\%)$ коефіцієнт приведеної маси полімеру до поверхні наповнювача складає 9,11, для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}05\text{об.}\%)$ – 8,94, а для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}09\text{об.}\%)$ – 8,73. Дана тенденція узгоджується з ходом концентраційної залежності СКА наноCu (рис. 3.2), яка характеризується зменшенням величини α, визначаючи величину γ. В свою чергу, зменшення величини γ обумовлює спадаючий характер залежності $c_p = f(\varphi)\big|_T$ (рис. 4.1). Іншим чинником зменшення величини теплоємності досліджуваних систем, виступає адитивний внесок наповнювача, оскільки $c_p(\text{ПВХ}) >> c_p(\text{Cu})$.

З підвищенням температури досліджуваних зразків, характер концентраційної залежності питомої теплоємності змінюється (рис. 4.1). При цьому, найбільші зміни величини $c_p = f(\varphi)\big|_T$ спостерігаються в області низьких концентрацій $(0 \le \varphi \le 0{,}03)$об.%Cu та температурному діапазоні $(323 \le T \le 373)$K. Тут спостерігається явно виражений мінімум величини c_p для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}03\text{об.}\%)$. В свою чергу мінімум величини теплоємності, який спостерігався при $T = 303$K, переростає в локальний максимум для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}01\text{об.}\%)$. Із зміною вмісту нанорозмірної міді для ПМНК в області $(0{,}06 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu при $T \ge 313$K, має місце відхилення від спадаючого характеру залежності $c_p = f(\varphi)\big|_T$ для ПКМ $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}09\text{об.}\%)$. Результати експерименту також показують, що в діапазоні температур $(303 \le T \le 343)$K для системи $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}03\text{об.}\%)$ спостерігаються близькі значення величини питомої теплоємності. Це свідчить про те, що в коливному процесі приймають участь одні і ті ж структуроутворення композиту з відповідним вмістом наноміді.

4.1.2. Концентраційна залежність зміни величини питомої ентропії ПВХ – систем

Особливий інтерес також становить дослідження термодинамічних потенціалів як функцій стану досліджуваних систем. Проаналізуємо характер концентраційної залежності зміни величини питомої ентропії систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ (рис. 4.2). Результати експерименту показують, що характер залежності ізотерм $c_p = f(\varphi)\big|_T$ і $\Delta S_p = f(\varphi)\big|_T$ схожий між собою. При цьому, спостерігається три ділянки залежності $\Delta S_p = f(\varphi)\big|_T$. Так, в області концентрації $(0 \le \varphi \le 0{,}02)$об.%Cu відбувається зниження величини ΔS_p в температурному діапазоні $(308 \le T \le 313)$K. Дія ТП в бік його зростання призводить до зміщення мінімуму величини зміни питомої ентропії для зразка $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}03\text{об.}\%)$. При $(0{,}03 \le \varphi \le 0{,}06)$об.% концентрації нанодисперсної міді спостерігається збільшення величини зміни ентропії досліджуваних систем, яка досягає максимуму для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}06\text{об.}\%)$. В свою чергу при $\varphi \ge 0{,}06$об.%Cu залежність $\Delta S_p = f(\varphi)\big|_T$ носить спадаючий характер. Слід також зауважити і те, що площі, обмежені досліджуваними підінтегральними кривими зростають з підвищенням величини ТП. Зміна величини градієнту ентропії ($\left[\frac{dS_p}{d\varphi}\right]\Big|_T \le 0$) досліджуваних систем в залежності від концентрації нанорозмірного металу свідчить про те, що відбувається структурне впорядкування композиту за рахунок інтермолекулярних зв'язків, кількість яких зростає, що в свою чергу призводить до зміни морфологічної гетерогенності ПКМ. Відповідно, це викликає зростання величини резонансної частоти елементів структури, які безпосередньо перебувають у МШ композиту, а кількість метарівноважних станів досліджуваних систем зменшується ($\ln \Delta W = \frac{\Delta S_p}{k} \to \min,$ де k – стала Больцмана). В той же час при $\left(\frac{dS_p}{d\varphi}\right)\Big|_T \ge 0$ спостерігається протилежний ефект. Відповідно, результуючий

ефект такої дії є ще однією з причин, яка впливає на характер $c_p = f(\varphi)\big|_T$ ПКМ.



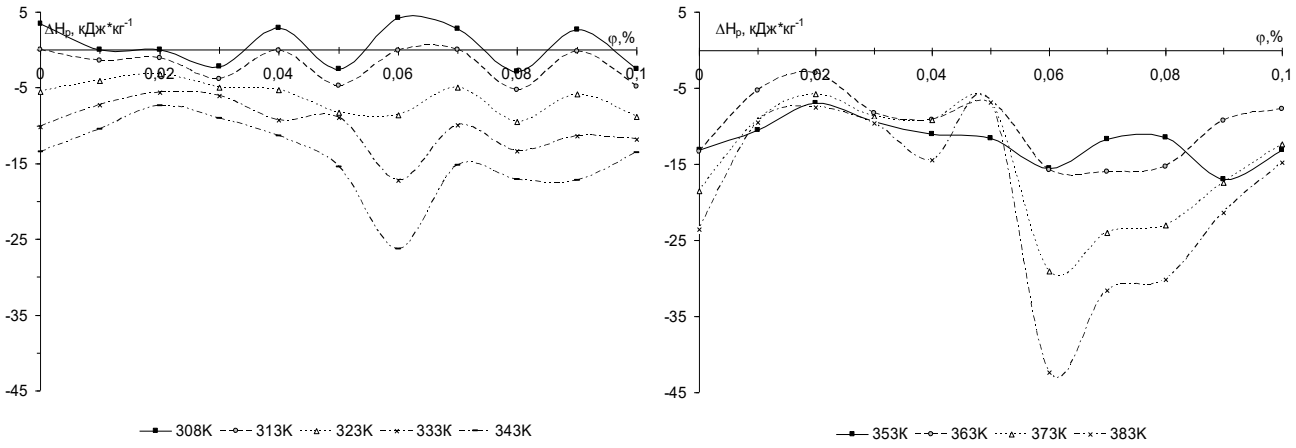
а) б)

Рис. 4.2. Концентраційна залежність величини зміни питомої ентропії систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$: $(308 \le T \le 343)\text{K}$ (а) і $(353 \le T \le 383)\text{K}$ (б) при $p \approx 1$ атм.

4.1.3. Концентраційна залежність зміни величини питомої ентальпії ПВХ – композитів

На рис. 4.3 представлені ізотерми концентраційної залежності зміни величини питомої ентальпії систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$. Як показують розрахунки (рис. 4.3.а), при низьких температурах $(308 \le T \le 313)\text{K}$ введення концентрацій наповнювача в області $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}03)$об.% призводить до зниження величини ентальпії по відношенню до вихідного полімеру. Подальше збільшення φ в діапазоні $(0{,}03 \le \varphi \le 0{,}06)$об.% викликає зростання досліджуваної характеристики, окрім ПКМ $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}05\text{об.}\%)$. Характерно, що на залежності $\Delta H_p = f(\varphi)\big|_T$ існує максимум при $\varphi = 0{,}06$об.%Cu. Подальше зростання вмісту наповнювача $(\varphi \ge 0{,}06\text{об.}\%\text{Cu})$ показує, що залежність $\Delta H_p = f(\varphi)\big|_T$ має тенденцію до спадання за виключенням зразка $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}08\text{об.}\%)$, для якого дана закономірність порушується. Слід також виділити системи $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0;0{,}04;0{,}06;0{,}07;0{,}09]\text{об.}\%)$, для яких зміна величини питомої ентальпії має додатні значення. Зауважимо також наявність лінійної кореляції між величинами ΔH_p та c_p для систем $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}01 \div 0{,}03;0{,}05;0{,}08;0{,}10]\text{об.}\%)$,

для яких коефіцієнт кореляції становить величину $\left|r_{\Delta H_p \Delta c_p}\right| = 0{,}89$. Подальша зміна ТП призводить до того, що відбувається інверсія залежності $\Delta H_p = f(\varphi)\big|_T$ по відношенню до більш низьких температур (рис. 4.3). Так, в області концентрацій наповнювача $(0 \le \varphi \le 0{,}02)$об.%Cu, спостерігається зростання величини питомої ентальпії процесу. В свою чергу, для $(0{,}02 \le \varphi \le 0{,}06)$об.% вмісту нанодисперсної міді проявляється пониження величини ΔH_p, окрім зразка з $\varphi = 0{,}05$об.%Cu при $T \ge 363$K. Подальше збільшення концентрації наповнювача $(\varphi \ge 0{,}06$об.%Cu$)$ спричинює зростаючий характер залежності $\Delta H_p = f(\varphi)\big|_T$. Дана тенденція найбільш характерна для температурної області $(363 \le T \le 383)$K.



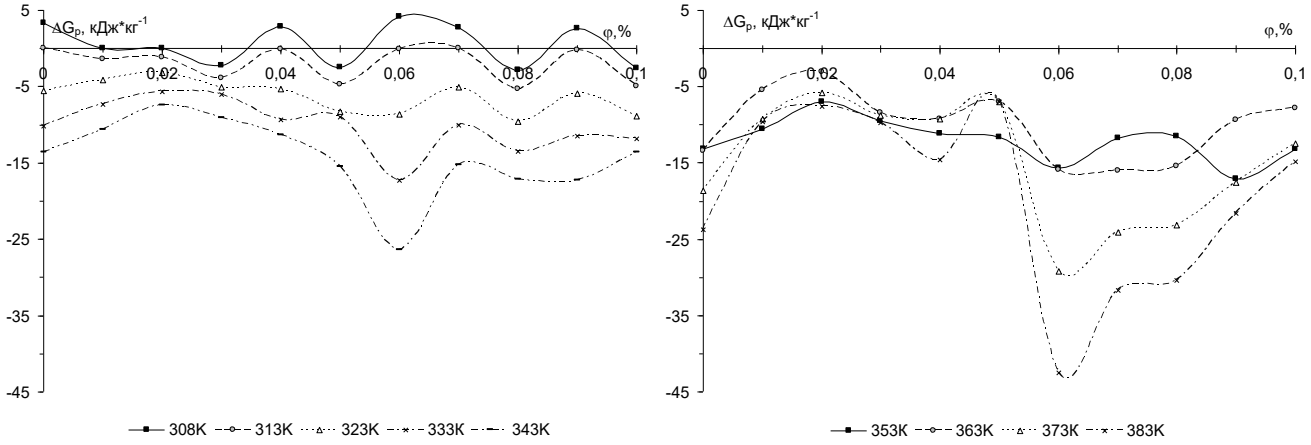
а) б)

Рис. 4.3. Концентраційна залежність величини зміни питомої ентальпії систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$: $(308 \le T \le 343)$K (а) і $(353 \le T \le 383)$K (б) при $p \approx 1$ атм.

4.1.4. Концентраційна залежність зміни величини питомої енергії Гіббса ПКМ

Експериментально встановлені залежності $\Delta H_p = f(\varphi)\big|_T$ і $\Delta S_p = f(\varphi)\big|_T$ дозволили обрахувати величину зміни питомої енергії Гіббса систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$. Як показують розрахунки (рис. 4.4), залежність $\Delta G_p = f(\varphi)\big|_T$ носить ідентичний характер з $\Delta H_p = f(\varphi)\big|_T$. Це свідчить про те, що

основний вклад в термодинамічний потенціал системи вносить ентальпійна складова. Окрім того, для вихідного ПВХ та ПМНК $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}04;0{,}06;0{,}07{,}0{,}09]\text{об.}\%)$ при $T = 308\text{K}$ зміна величини питомої енергії Гіббса приймає додатні значення, в той час як у всіх інших випадках, дана характеристика носить від'ємний характер. Це свідчить про те, що під дією нанодисперсної міді, як наповнювача ПВХ, змінюється не лише внутрішня енергія системи, але і зростає число мікростанів, завдяки яким реалізується структуроутворення композитів, які відповідають за релаксаційні процеси в ПКМ.



а) б)

Рис. 4.4. Концентраційна залежність величини зміни питомої енергії Гіббса систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$: $(308 \le T \le 343)\text{K}$ (а) і $(353 \le T \le 383)\text{K}$ (б) при $p \approx 1\,\text{атм}$.

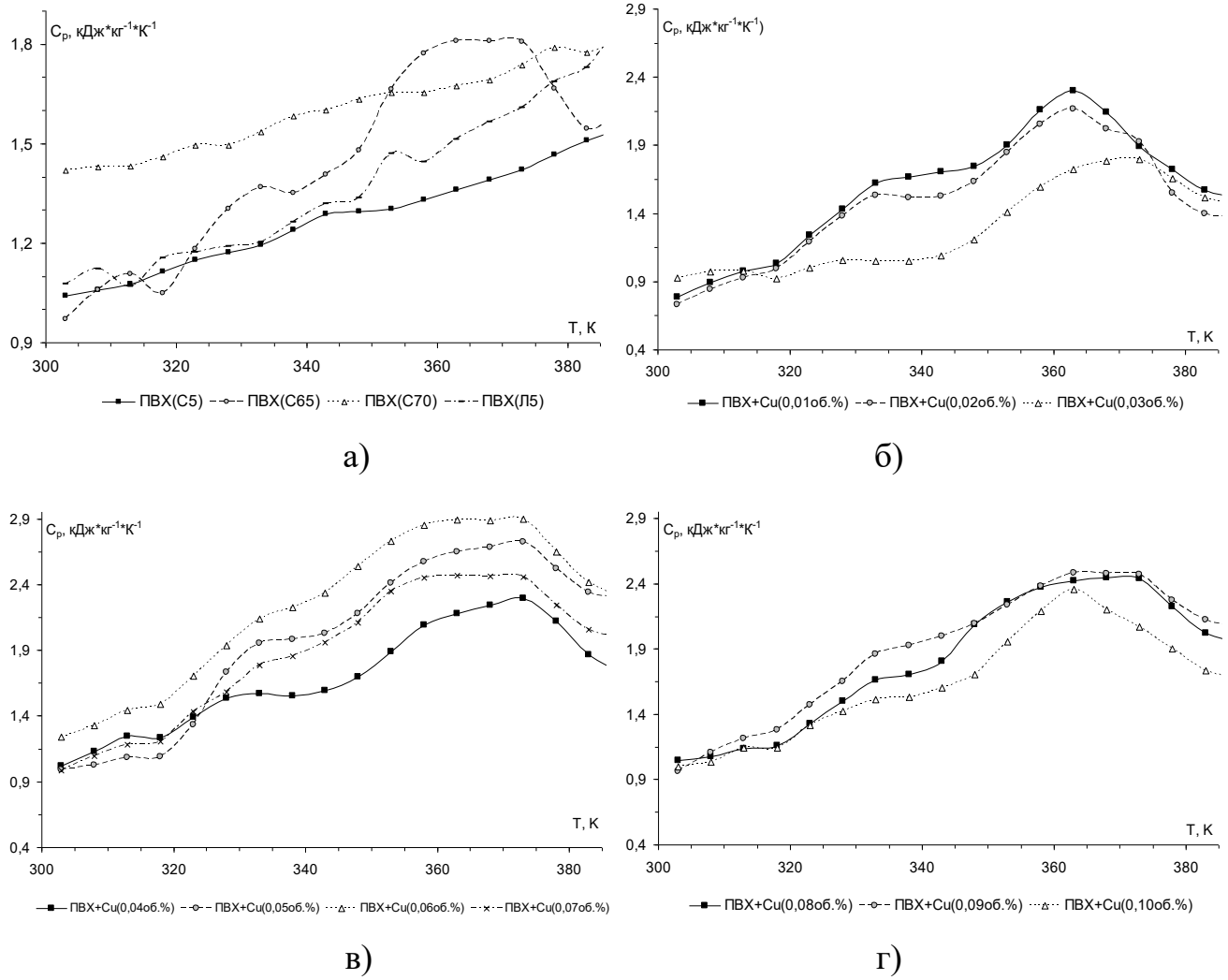
4.1.5. Динаміка структуроутворень в металонанодисперсних ПВХ – системах

З метою дослідження динаміки теплового руху структурних елементів ПКМ, проаналізуємо характер температурної залежності величини питомої теплоємності різних марок ПВХ та їх модифікацій типу $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$.

Аналіз експериментальних результатів засвідчує нелінійний характер зміни величини питомої теплоємності полімеру зі зміною дії зовнішнього ТП (рис. 4.5).

Так, для всіх досліджуваних марок ПВХ (рис. 4.5.а) спостерігається нелінійне зростання величини досліджуваного параметру. При цьому, для ПВХ(С65)

характерна область „плато” величини теплоємності в діапазоні температур $(358 \le T \le 373)$K, після чого, по мірі зростання інтенсивності дії ТП, залежність $c_p = f(T)\big|_{\varphi}$ приймає спадаючий характер. В свою чергу для даної марки ПВХ спостерігаються локальні максимуми величини c_p при $T = (313;333)$K. Такі ж максимуми спостерігаються і для ПВХ(С70/Л5) при $T = (323;378)$K та $T = (308;353)$K, відповідно. Таке поводження залежності $c_p = f(T)\big|_{\varphi}$ зумовлено її релаксаційною природою. При цьому, відмінний даної залежності для різних марок ПВХ свідчить про їх різну ступінь гетерогенності за рахунок наявності в їх структурі різнорідних емульгаторів, ініціаторів та інших складових.



а) б)

в) г)

Рис. 4.5. Температурна залежність величини питомої теплоємності систем: ПВХ(С5/С65/С70/Л5) (а); ПВХ(С65) + Cu(ЕВП): $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}03)$об.% (б), $(0{,}04 \le \varphi \le 0{,}07)$об.% (в), $(0{,}08 \le \varphi \le 0{,}10)$об.% (г) при $p \approx 1$ атм.

В свою чергу, дослідження температурної залежності величини питомої теплоємності ГПС типу $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ представлені на рис. 4.5.б-г. Так, для зразків $\text{ПВХ}+\text{Cu}([0{,}01;0{,}02;0{,}10]\text{об.}\%)$ (рис. 4.5.б,г) спостерігається явно виражений максимум величини c_p при $T=363\text{K}$. Зростання величини питомої теплоємності при збільшенні температури досліджуваних систем обумовлене „розморожуванням" коливальних мод їх структурних елементів. При подальшому збільшенні концентрації наповнювача $([0{,}03\le\varphi\le 0{,}05]\text{об.\%Cu})$ (рис. 4.5.б,в), максимум досліджуваної залежності зміщується в температурному діапазоні на +10К, що засвідчує наявність додаткових асоціатів, обумовлених взаємодією на межі поділу наночастинка – структон [7], як структурний елемент ПВХ. Для реалізації їх рухливості потрібно затрачати додаткову енергію зовнішнього ТП, яка проявляється у зміні частотно – амплітудного спектру коливань. Як і для вихідного ПВХ (рис. 4.5.а), так і для ПМНК в області концентрації нанорозмірної міді $(0{,}06\le\varphi\le 0{,}09)\text{об.}\%$ (рис. 4.5.в,г), в температурному діапазоні $(358\le T\le 363)\text{K}$ спостерігається область „плато" кривої $c_p=f(T)\big|_{\varphi}$. Це свідчить про те, що всі коливальні рівні збуджені і подальше „розморожування" структури в даному температурному діапазоні не відбувається. Послідуюче нагрівання досліджуваних систем, призводить до того, що підведене тепло витрачається на зростання рухливості елементів структури систем, яка проявляється в резонансній дисипації енергії у вигляді максимумів на кривій залежності $c_p=f(T)\big|_{\varphi}$.

Проаналізуємо, у випадку адіабатичного наближення, власні частоти структурних елементів ПВХ – систем. В основу аналізу покладемо видозмінену теорію теплоємності Дебая з врахуванням дії нанометалічного наповнювача, який змінює число N_i кінетичних елементів структури (співвідношення 4.1). При цьому, в композиті можливі три типи акустичних коливань: поздовжні l та два поперечних t, які поширюються зі швидкістю υ_l і υ_t, відповідно. Це дозволяє представити спектральну функцію розподілу мод у вигляді суми двох частин [5]:

$$\rho(\omega)=\rho_l(\omega)+2\rho_t(\omega), \qquad (4.3)$$

де $\rho_l(\omega)=\frac{V}{2\pi^2\upsilon_l^3}\omega_l^2$; $\rho_t(\omega)=\frac{V}{2\pi^2\upsilon_t^3}\omega_t^2$ (V – об'єм системи).

Врахувавши, що число можливих коливальних мод обмежується $3N$ ступенями вільності для N структонів, умова нормування набуде вигляду [6]:

$$\int_0^{\omega_{max}}\rho(\omega)d\omega=3N. \tag{4.4}$$

Звідки знаходимо обмежуючі частоти поздовжніх

$$\omega_l=\left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\upsilon_l \tag{4.5}$$

і поперечних хвиль:

$$\omega_t=\left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\upsilon_t, \tag{4.6}$$

а також відповідні їм характеристичні температури $\theta_l=\frac{\hbar\omega_l}{k}$, $\theta_t=\frac{\hbar\omega_t}{k}$.

Для оцінки обмежуючих частот коливань структурних елементів, використаємо інтерполяційну функцію, виражену через температуру Дебая, при якій збуджуються всі можливі моди коливань елементів структури:

$$\theta_D=\frac{\hbar\omega_{max}}{k}, \tag{4.7}$$

де $\omega_{max}=\left(\frac{18\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\upsilon$; $\frac{1}{\upsilon^3}=\left(\frac{1}{\upsilon_l^3}+\frac{1}{\upsilon_t^3}\right)$ – середня швидкість звуку в системі.

Використовуючи результати дилатометричних досліджень, розрахунки показують (табл. 4.1), що величини обмежуючих частот $\omega_i\ (i=l,t,max)$, характеристичних температур $\theta_i(i=l,t,D)$ та відповідні їм функції розподілу, по мірі збільшення концентрації нанодисперсної міді при $T=298\text{K}$ носять нелінійно зростаючий характер. При цьому, найбільш характерні зміни величин спостерігаються при $\varphi=0{,}06\text{об.\%Cu}$, де відбувається інтенсивне формування топології структури ГПС. Так, для систем: вихідний ПВХ; ПВХ + Cu(0,05об.%); ПВХ + Cu(0,10об.%) величина ω_{max} складає $1{,}04\cdot10^{12}$ с$^{-1}$, $2{,}03\cdot10^{12}$ с$^{-1}$ та $2{,}46\cdot10^{12}$ с$^{-1}$,

в той час як відповідні їм температури Дебая становлять 49,8К, 97,4К і 117,9К. В свою чергу, зміна функції $\rho(\omega)$ для всіх досліджуваних систем, знаходиться в межах $(5{,}8 \div 37{,}2)\cdot 10^{13}$.

Таблиця 4.1

Характеристичні параметри систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при $T = 298\text{K}$.

φ, об.%	$\omega_{\text{l}}\times$	$\omega_{\text{t}}\times$	$\omega_{max}\times$	θ_l,	θ_t,	θ_D,	$\rho_{\text{l}}(\omega_{\text{l}})\times$	$\rho_{\text{t}}(\omega_{\text{t}})\times$	$\rho(\omega)\times$
	$\times 10^{-12}$, с$^{-1}$			К			$\times 10^{-13}$		
0	1,71	0,76	1,04	82,0	36,4	49,8	1,1	2,4	5,8
0,01	2,27	1,01	1,38	109,2	48,7	66,5	1,9	4,3	10,5
0,02	2,64	1,18	1,61	126,6	56,5	77,1	2,6	5,9	14,4
0,03	2,91	1,30	1,77	139,7	62,4	85,2	3,3	7,3	17,8
0,04	3,13	1,40	1,91	150,2	67,3	91,8	3,8	8,6	21,0
0,05	3,32	1,49	2,03	159,3	71,4	97,4	4,4	9,8	24,0
0,06	3,48	1,56	2,13	166,9	75,0	102,4	4,9	11,0	26,9
0,07	3,62	1,63	2,22	173,8	78,3	106,8	5,4	12,1	29,6
0,08	3,75	1,69	2,31	179,9	81,3	110,8	5,9	13,1	32,2
0,09	3,86	1,75	2,38	185,3	84,1	114,5	6,4	14,2	34,8
0,10	3,96	1,80	2,46	190,4	86,6	117,9	6,9	15,2	37,2

Розглянемо коливальний процес в ПВХ – системі з врахуванням наявності інтра – та інтермолекулярної взаємодії між структурними елементами ПМНК. Для цього, внутрішньомолекулярну взаємодію опишемо з допомогою потенціалу Леннарда – Джонса [8]:

$$U_1(r_i) = D_1\left[\left(\frac{a}{r_i}\right)^{n_1} - \left(\frac{a}{r_i}\right)^{n_2}\right], \qquad (4.8)$$

де D_1 – енергія дисоціації зв'язку; r_i, a – відстань між центрами взаємодіючих елементів у будь – який проміжок часу і в стані рівноваги ($a = r_i$ при $U_1(r_i) = 0$ та $T \to 0\text{K}$); $n_1 > n_2$.

При цьому силу, яка виникає за рахунок такої взаємодії, обрахуємо як:

$$|F_1(r_i)| = -\frac{\partial U_1(r_i)}{\partial r_i}. \tag{4.9}$$

Міжмолекулярну взаємодію опишемо за допомогою потенціалу Морзе [9]:

$$U_2(r_i) = D_2\{\exp[-2\gamma(a-r_i)] - 2\exp[-\gamma(a-r_i)]\}, \tag{4.10}$$

де D_2 – енергія дисоціації зв'язку; γ – стала, що пов'язана з величиною амплітуди r_i структурних елементів полімеру як $\gamma = \frac{1{,}61}{r_i}$.

В свою чергу сила, яка виникає за рахунок інтермолекулярної взаємодії визначається як:

$$|F_2(r_i)| = -\frac{\partial U_2(r_i)}{\partial r_i}. \tag{4.11}$$

Вважаючи складові сил взаємодії між атомами системи центральними і квазіпружними у випадку малих відхилень, рівняння руху структурних елементів досліджуваних систем опишемо наступним чином:

$$m\frac{d^2\xi}{dt^2} = |F| = -k\xi, \tag{4.12}$$

де $m^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$ ($m_i[i=1,2]$ – маса i - го кінетичного елементу); $k = k_1 + k_2$ – коефіцієнт квазіупружної сили ($k_1 = \frac{F_1(r_i)}{\xi_1}$; $k_2 = \frac{F_2(r_i)}{\xi_2}$; $\xi_i[i=1,2]$ – зміщення структурного елемента під дією сил $F_1(r_i)$ і $F_2(r_i)$, відповідно).

Коефіцієнт квазіпружної сили для інтрамолекулярної взаємодії визначали згідно:

$$k_1 = 24\frac{D_1\alpha}{r_i}\left(-1 + \frac{1}{2\beta}\right), \tag{4.13}$$

де $\alpha = \beta^2 = \left(\frac{a}{r_i}\right)^3$.

Знаходячи розв'язок рівняння (4.12) у вигляді $\xi_1 = \xi_0 \exp(-i\omega_1 t)$, отримуємо вираз для власної частоти структурних елементів кола головних валентностей:

$$\omega_1 = \sqrt{24\frac{D_1\alpha}{r_i m_1 \xi_1}\left(-1+\frac{1}{2\beta}\right)}, \tag{4.14}$$

Вважатимемо, що структурні елементи полімеру розміщуються рівномірно з певною густиною. Тоді, для міжмолекулярних зв'язків, аналогічно отримуємо наступну рівність:

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2\gamma}{m_2\xi_2}D_2\{-\exp[-\gamma(a-r_i)]+\exp[-2\gamma(a-r_i)]\}}, \tag{4.15}$$

У випадку наповнених систем, потрібно також враховувати взаємодію між структурними елементами полімеру і активними центрами наповнювача. Силу такої взаємодії представимо у вигляді:

$$|F_3| = q_i E = -k_3\xi_3, \tag{4.16}$$

де q_i – заряд; E – напруженість ЕП, створена взаємодіючими елементами структури системи.

Тоді, враховуючи, що $\frac{r_i}{r_k} << 1$, (де r_i, r_k – відстань між атомами матриці та активним центром поверхні наповнювача, відповідно), вираз для потенціалу взаємодії запишемо як:

$$\varphi_k(r_k) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon|r_k - r_i|}. \tag{4.17}$$

Аналогічно з ω_1 та ω_2, знаходимо власну частоту коливань структурних елементів макромолекули при даній взаємодії [6]:

$$\omega_3 = \sqrt{\frac{q_i}{m_3\xi_3}\frac{2p}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3}}, \tag{4.18}$$

де p, m_3, ξ_3 – дипольний момент, маса та зміщення даного типу структурних елементів, відповідно.

В табл. 4.2 представлені результати обрахунку власних частот по можливих взаємодіючих координатах та атомних оточень для ПВХ(С65). Порівняння теоретичних обрахунків та даних по ІЧС, вказує на узгодженість теорії та експерименту.

Таблиця 4.2

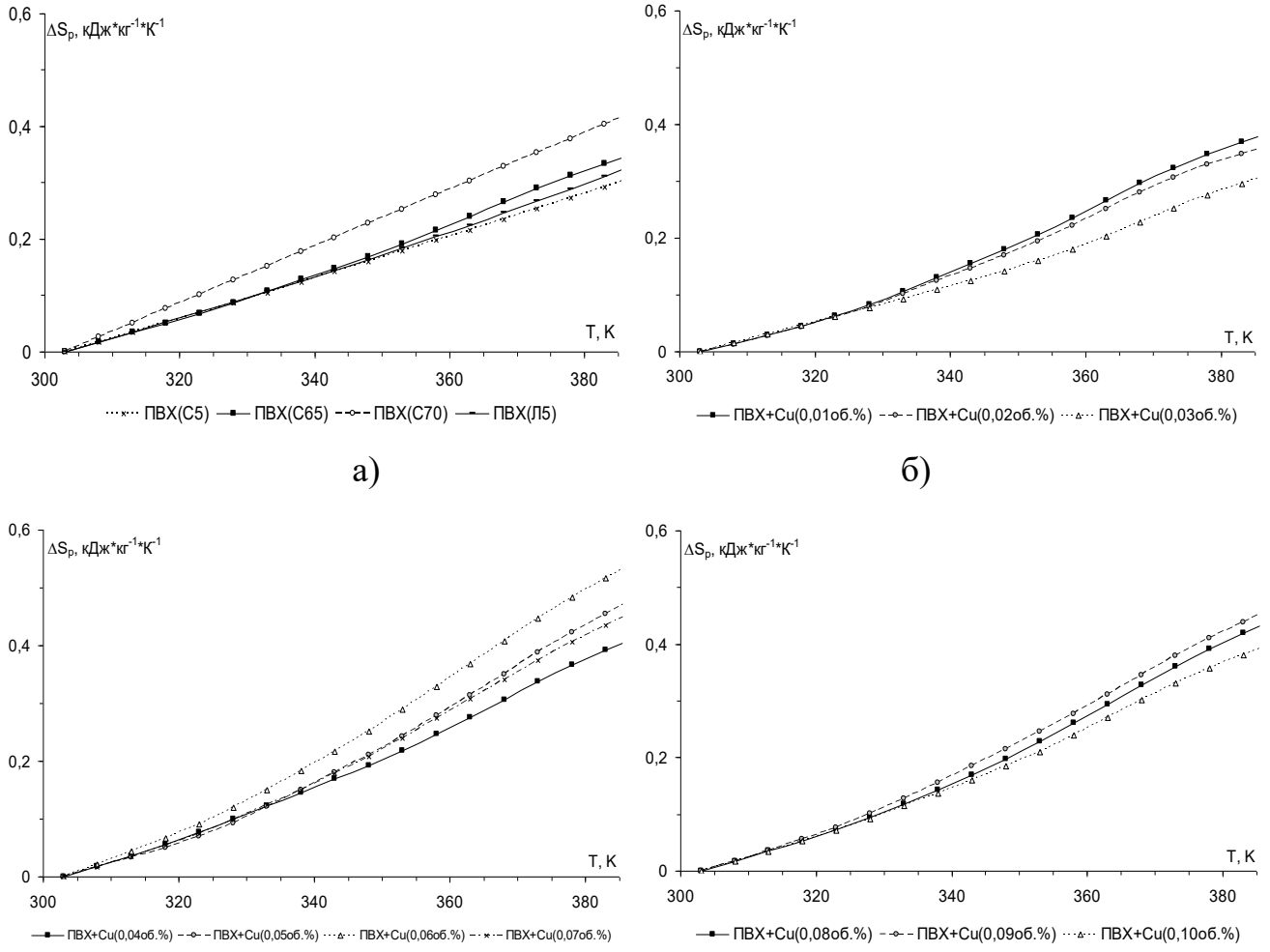
Власні частоти по можливих взаємодіючих координатах та атомних оточень для ПВХ(С65).

Атомне оточення	$\omega_{теор}$,	$\omega_{експ}$ (ІЧС),	Взаємодіючі координати
	c^{-1}		
C(H, H)	$1{,}26\cdot10^{13}$	$1{,}28\cdot10^{13}$	(C, H)
C(H, Cl)	$1{,}69\cdot10^{12}$	$1{,}80\cdot10^{12}$	(C, C)
C(H, H) – C(H, H)	$1{,}63\cdot10^{12}$	$1{,}52\cdot10^{12}$	(C, C)
C(H, H) – C(H, Cl)	$1{,}66\cdot10^{12}$	$1{,}68\cdot10^{12}$	(C, Cl)
$C_1 – C_2(H_1, H_2) – C_3$	$2{,}20\cdot10^{11}$	$2{,}19\cdot10^{11}$	(C_1, C_2, H)
$C_1 – C_2$(H, Cl)	$2{,}07\cdot10^{11}$	$2{,}10\cdot10^{11}$	(C_1, C_2, H)
$C_1 – C_3$(H, Cl)	$3{,}17\cdot10^{11}$	$3{,}14\cdot10^{11}$	(C_1, C_3, Cl)

Результати експериментальних досліджень температурної залежності величини зміни питомої ентропії систем $\text{ПВХ}(\text{С5}/\text{С65}/\text{С70}/\text{Л5})$ та $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $p\approx1$ атм. представлені на рис. 4.6. Як показують розрахунки, у всьому діапазоні досліджуваних температур залежність $\Delta S_p = f(T)_\varphi$ носить зростаючий характер. При цьому, для вихідних полімерів (рис. 4.6.а) спостерігається лінійний характер зміни досліджуваної величини, в той час як для ПМНК (рис. 4.6.б-г) дана закономірність дещо порушується. Як було показано в розділі 3, з підвищенням температури, величина вільного об'єму структури ПМНК збільшується, внаслідок чого проявляється структурна разупорядкованість ПМНК.

Характерно, що для ПВХ марок С5/С65/Л5 в області температур $(303\le T\le 358)$K величина ΔS_p практично не змінюється. Така ж тенденція спостерігається і для композитів з вмістом нанодисперсної міді $(0{,}01\le\varphi\le0{,}03)$об.% при $(303\le T\le 333)$K, $(0{,}08\le\varphi\le0{,}10)$об.% при $(303\le T\le 338)$K, а також для систем $\text{ПВХ}+\text{Cu}([0{,}04;0{,}05;0{,}07]$об.%) при

$(303 \le T \le 343)$K. Така закономірність свідчить про те, що в низькотемпературній області у формуванні топології композиту ключову роль відіграє міжмолекулярна взаємодія, яка для даних систем є співмірною.



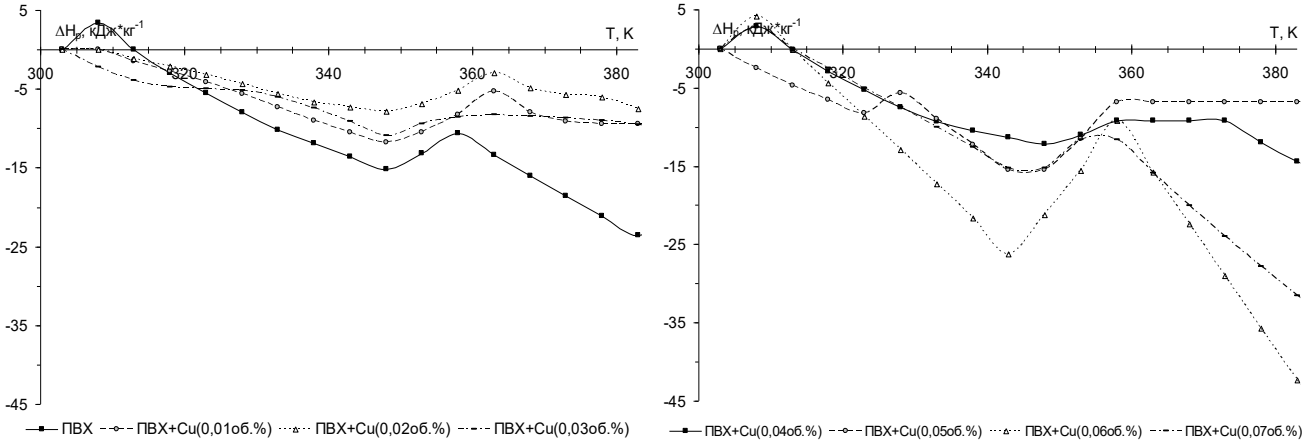
а) б)

в) г)

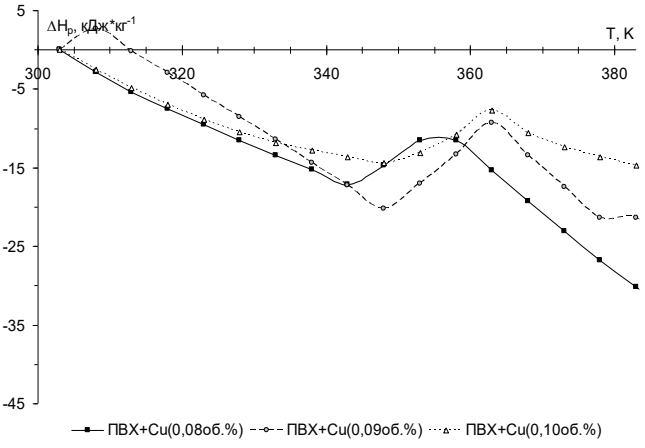
Рис. 4.6. Температурна залежність величини питомої ентропії систем: $\text{ПВХ}(\text{С5}/\text{С65}/\text{С70}/\text{Л5})$ (а); $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$: $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}03)$об.% (б), $(0{,}04 \le \varphi \le 0{,}07)$об.% (в), $(0{,}08 \le \varphi \le 0{,}10)$об.% (г) при $p \approx 1$ атм.

В свою чергу, на рис. 4.7 представлена температурна залежність величини зміни питомої ентальпії систем $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $p \approx 1$ атм. Результати експерименту показують, що величина зміни питомої ентальпії ΔH_p композитів з підвищенням температури має тенденцію до зменшення. В той же час є ПМНК, для яких дана закономірність порушується. Так, для досліджуваних систем окрім

зразка з $\varphi = 0{,}04$об.%Cu при $(343 \le T \le 368)$К крива $\Delta H_p = f(T)\big|_\varphi$ має тенденцію до зростання. На залежності $\Delta H_p = f(T)\big|_\varphi$ також існує область „плато”, де $\dfrac{d(\Delta H_p)}{dT} \cong 0$. Найбільш характерно дані закономірності спостерігаються для композитів ПВХ + Cu($[0{,}03 \div 0{,}05]$об.%) при $(358 \le T \le 373)$К (рис. 4.7.а,б), топологія структури яких відповідає термодинамічній квазірівновазі. Крім цього, спостерігається область ендотермічних реакцій для вихідного полімеру та композитів ПВХ + Cu($[0{,}04;0{,}06;0{,}07;0{,}09]$об.%) в інтервалі $(303 \le T \le 313)$К (рис. 4.7.а-в).



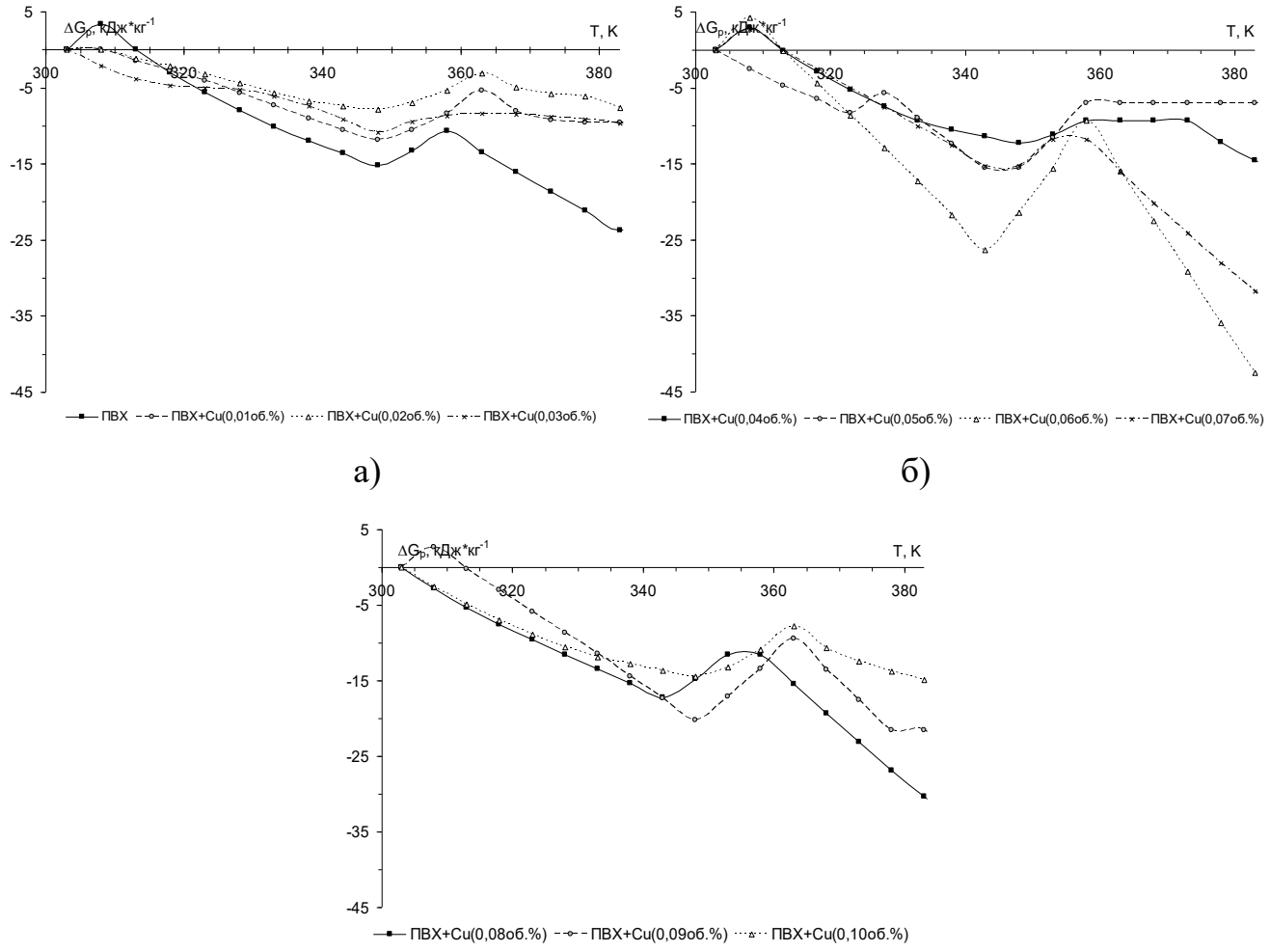
а) б)



в)

Рис. 4.7. Температурна залежність величини зміни питомої ентальпії систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП): $(0 \le \varphi \le 0{,}03)$об.%Cu (а), $(0{,}04 \le \varphi \le 0{,}07)$об.%Cu (б), $(0{,}08 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu (в) при $p \approx 1$ атм.

Дослідження залежностей $\Delta H_p = f(T)\big|_\varphi$ і $\Delta S_p = f(T)_\varphi$ дало можливість побудувати криву змін $\Delta G_p = f(T)_\varphi$ для систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при $p \approx 1$ атм. (рис. 4.8). Аналіз $\Delta H_p = f(T)\big|_\varphi$ і $\Delta G_p = f(T)_\varphi$ показує, що дані криві мають ідентичний характер залежностей. Як було показано вище, це обумовлено домінуючим впливом ентальпійної складової $\Delta H_p = f(T)\big|_\varphi$, яка на два порядки вища ніж $\Delta S_p = f(T)_\varphi$.



а) б)

в)

Рис. 4.8. Температурна залежність величини зміни питомої енергії Гіббса систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$: $(0 \le \varphi \le 0{,}03)$об.%Cu (а), $(0{,}04 \le \varphi \le 0{,}07)$об.%Cu (б), $(0{,}08 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu (в) при $p \approx 1$ атм.

4.2. Структурна релаксація ПМНК

Значний інтерес при експлуатації ГПС в умовах дії зовнішнього ТП,

відіграють дослідження релаксаційних процесів [10] топологічних неоднорідностей, які володіють термодинамічною стійкістю [11]. З цією метою, проаналізуємо топологічну особливість α та β – переходів в $\text{ПВХ}(\text{С65})+\text{Cu}(\text{ЕВП})$ системах. Встановимо кореляційний взаємозв'язок процесів склування та β – релаксації. Враховуючи, що структурні морфози композиту є джерелом морфологічної гетерогенності, розробимо модель структурної релаксації, яка дозволяє пов'язати мікро – та макрохарактеристики ПКМ.

4.2.1. β – релаксація композитів

Аналіз залежності $c_p = f(T)\big|_{\varphi}$ показує, що для всіх без виключення досліджуваних зразків, в області температур $(303 \le T \le 318)\text{K}$ характерний процес β – релаксації. Температура β – переходу T_β відповідає середині температурній області даного релаксаційного процесу. Характерно, що введення низькомолекулярного наповнювача не приводить до суттєвого зміщення величини T_β $(\lfloor 313{,}0 \le T_\beta \le 315{,}5 \rfloor \text{K})$, проте впливає на величину інкремента теплоємності переходу Δc_β (табл. 4.3). Характерною ознакою є те, що ПМНК відповідають менші значення величини Δc_β по відношенню до вихідного ПВХ за виключенням зразка з $\varphi = 0{,}04\text{об.\%Cu}$, для якого спостерігається максимальне значення досліджуваної величини і становить $224\ \text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, в той час як її мінімальне значення характерне для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}05\text{об.\%})$. Аналізуючи залежність $\Delta c_\beta = f(\varphi)\big|_p$ можна констатувати, що в області концентрацій $(0 \le \varphi \le 0{,}05)\text{об.\%Cu}$ по мірі збільшення величини φ, інкремент теплоємності має тенденцію до зменшення за виключенням ПКМ $\text{ПВХ} + \text{Cu}(\lfloor 0{,}02;0{,}04 \rfloor \text{об.\%})$. Так, інтенсивність $\left(\dfrac{d\Delta c_\beta}{d\varphi}\right)\Big|_p$ в області $(0 \le \varphi \le 0{,}01)\text{об.\%Cu}$ становить величину $-7472\ \text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{об.\%}^{-1}$ (знак „–” вказує на спадаючий характер залежності $\Delta c_\beta = f[\varphi]_p$). При подальшому збільшенні концентрації нанорозмірного

наповнювача $([0{,}05 \le \varphi \le 0{,}10]$об.%Cu), величина Δc_β має тенденцію до нелінійного зростання. Так, величина $\left(\frac{d\Delta c_\beta}{d\varphi}\right|_p$ в області $(0{,}08 \le \varphi \le 0{,}09)$об.%Cu складає 4103 кДж $\cdot$ кг$^{-1}$ $\cdot$ К$^{-1}$ $\cdot$ об.%$^{-1}$.

Зауважимо на тому, що єдиної теорії щодо природи β – релаксації не існує. Припускають [12], що в даному процесі реалізуються „рідкоподібні" акти руху елементів структури в місцях менш щільного їх пакування. При цьому, дані процеси пов'язують з рухом однієї – двох мономерних ланок [13], крутильних коливань коротких сегментів ланцюга в межах потенціальних бар'єрів [14], коливальних рухів полярних бокових груп [13], рухом структуроутворень всередині бокових груп [15].

Як було показано в розділі 3, залежність величини коефіцієнту молекулярного пакування $k = f(\varphi)|_T$ для систем ПВХ(С65)+Cu(ЕВП) в області $(0{,}05 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu носить зростаючий характер, що проявляється на інкременті $\Delta c_\beta = f(\varphi)|_p$. Це свідчить про те, що при збільшенні щільності структури ГПС, характер взаємодії між кінетичними елементами носить Ван дер Ваальсівський характер, що проявляється в зростанні когезії/адгезії для ПМНК.

В роботі [12] показано, наявність впливу фактора транс – гош переходу макроструктури полімеру, який безпосередньо впливає на β – процес:

$$E_\beta \approx (0{,}30 \pm 0{,}05)E_K s + B, \qquad (4.19)$$

де E_β – енергія активації переходу, виражена в кДж на 1 моль статистичних сегментів; E_K – енергія когезії віднесена до 1 моля мономерних ланок; s – кількість таких ланок в сегменті Куна; B – параметр, відповідаючий за конформаційний транс – гош перехід. При цьому, механізм β – релаксації реалізується поворотними рухами ланок макроланцюга близьких до статистичного сегменту. Згідно даної моделі, оцінимо вплив металевого нанодисперсного наповнювача на жорсткість полімерних макромолекул.

Вище було показано, що температурна зміна величини приросту ентальпії

ΔH носить від'ємний характер (рис. 4.7). Проте зрозуміло, що дану величину можна представити у вигляді адитивної суми:

$$\Delta H = \Delta H^{ендо} + \Delta H^{екзо}, \tag{4.20}$$

де $\Delta H^{ендо}$, $\Delta H^{екзо}$ – ендо - і екзотермічні складові, які є причинно – наслідковими характеристиками релаксаційного процесу, відповідно.

Величину $\Delta H^{ендо}$ в області β – релаксації визначали як:

$$\Delta H_{\beta}^{ендо} = \int_{T_0}^{T_\beta} c_p dT, \tag{4.21}$$

де T_0, T_β – початкова температура та температура β – релаксації, відповідно.

При умові, що $\Delta H^{ендо} >> RT$ виходячи з того, що енергія активація релаксаційного процесу визначається як $E_A = \Delta H^{ендо} + RT$, отримуємо, що $E_A \approx \Delta H^{ендо}$. Тоді, енергію активації β – переходу, виражену в кДж на 1 моль статистичних сегментів, можна записати як:

$$E_\beta = \Delta H_{\beta}^{ендо} Ms, \tag{4.22}$$

де M – молярна маса мономерної ланки.

Модифікуємо рівняння (4.19), врахувавши при цьому когезійну складову наповнювача та адгезійну МШ. В такому випадку, можна записати, що:

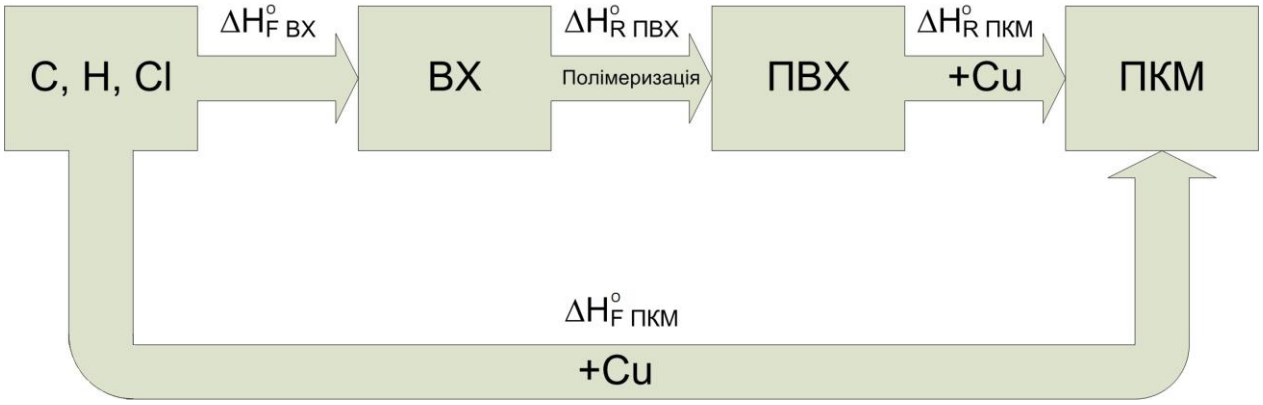
$$E_\beta = \left[(0{,}30 \pm 0{,}05) E_K s + B\right](1-\psi) + E_f \psi + E_{адг}, \tag{4.23}$$

де ψ, E_f – молярна частка та ентальпія сублімації наповнювача; $E_{адг}$ – адгезійна складова взаємодії на межі поділу фаз полімер – наповнювач.

Величину $E_{адг}$ знайдемо згідно наступних міркувань. Припустимо, що наночастинка має форму кулі з радіусом R і об'ємом V. Тоді знаючи відстань між атомами міді r_{Cu} можна знайти їх кількість n на поверхні кулі площею S. При цьому, вище було показано, що нанодисперсний наповнювач впорядковує полімерну матрицю на межі поділу фаз. При цьому, за рахунок великої різниці електронегативностей δ_{Cl} і δ_{Cu} між атомами Cl та Cu, може виникнути фізико – хімічний зв'язок. Вираховуючи відстань між атомами хлору r_{Cl} в макромолекулі ПВХ та міді r_{Cu} встановлено, що $r_{Cu} \approx r_{Cl}$. Тоді можна припустити, що кожен атом

Cu, який перебуває на поверхні наночастинки, взаємодіє з масивним відгалуженням кола головного ланцюга ПВХ у вигляді одного атому Cl. Тоді адгезійну складову для наночастики знайдемо як $E_{нано} = E_{Cu-Cl} n_{Cu}$ (де E_{Cu-Cl} – енергія зв'язку Cu–Cl; n_{Cu} – кількість атомів наночастинки Cu, яка приймає участь у взаємодії). Врахуємо при цьому, що в об'ємі ГПС містяться зони вільного об'єму (розділ 3), а макромолекули полімеру перебувають в контакті не з всією поверхнею наповнювача S, а лише з її часткою $S_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} S$ (де n_1, n_2 – концентрація атомів полімера і наповнювача, відповідно) [5].

В свою чергу, величину E_{Cu-Cl} знайдемо використовуючи наступний термохімічний цикл, скориставшись при цьому законом Гесса та відповідними наслідками з нього [16]:



де $\Delta H^0_{F\,ВХ}$ – ентальпія утворення 1 моля мономеру з простих речовин; $\Delta H^0_{R\,ПВХ}$ – ентальпія утворення 1 моля полімеру з мономерних молекул; $\Delta H^0_{R\,ПКМ}$ – ентальпія утворення 1 моля композиту з вихідного полімеру та нанодисперсного наповнювача; $\Delta H^0_{F\,ПКМ}$ – ентальпія утворення 1 моля композиту з простих речовин.

Значення $\Delta H^0_{R\,ПКМ}$ представимо у вигляді:

$$\Delta H^0_{R\,ПКМ} = -\left(\sum_j E_j - \sum_i E_i \right), \qquad (4.24)$$

де E_j, E_i – енергія j - та i - зв'язків структури ПКМ і ПВХ, відповідно.

Припустивши, що зв'язок Cu–Cl не деформує внутрішньомолекулярних

хімічних зв'язків макромолекули, розрахунки показують, що $E_{Cu-Cl} = 0{,}75$еВ. Співставлення даної величини з E_{C-X} (де X=C, H, Cl) засвідчує, що $E_{Cu-Cl} < E_{C-X}$ в $4 \div 5$ разів. Це вказує на те, що механізм утворення зв'язку Cu–Cl в більшій мірі є координаційним за рахунок вільних 4p та заповнених 3p орбіталей іонів Cu і атомів Cl, відповідно.

Згідно обрахованої величини E_{Cu-Cl}, знаходимо адгезійну складову $E_{адг}$ для ПМНК. Прийнявши вище наведені міркування, оцінимо характер впливу наповнювача на жорсткість структуроутворень ПКМ типу $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ при процесі β – релаксації. Обрахунки показують (табл. 4.3), що нанорозмірний наповнювач впливає на жорсткість макромолекул ПВХ, характеристикою якої є величина s, як одна із структурно – чутливих параметрів морфологічної гетерогенності композитів. Характерно, що введення наповнювача в полімерну матрицю, сприяє нелінійному підвищенню гнучкості макромолекул в порівнянні з вихідним полімером, вказуючи на зміну неоднорідності досліджуваних систем. Найбільша жорсткість спостерігається для системи $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}03\text{об.}\%)$, де $s = 20$, що більше за аналогічну величину для ПВХ в 1,8 рази. В свою чергу, мінімальна кількість мономерів, які входять в склад сегменту притаманна для зразка з $\varphi = 0{,}06$об.%Cu і складає $s = 3$. При цьому, на залежності $s = f(\varphi)\big|_{T=T_\beta}$ спостерігається три ділянки: перша – в області $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}03)$об.%Cu, де число мономерів, які характеризують величину сегменту зростає; друга – для $(0{,}03 \le \varphi \le 0{,}06)$об.%Cu, де величина s зменшується; третя – при $\varphi \ge 0{,}06$об.%Cu, де жорсткість знову ж таки зростає. Зміна знаку $ds/d\varphi$ на протилежний зумовлена конкуруючими факторами: – з одного боку, енергетична взаємодія в МШ сприяє зростанню жорсткості макромолекул, а з іншого – ТП сприяє розупорядкуванню структури досліджуваних систем. Таким чином, енергетично – ентальпійний фактор на межі поділу фаз полімер – наповнювач, змінює рухливість структурних елементів систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$ та час їх осілого життя, як незалежних.

Для визначення його величини, розрахуємо час релаксації τ таких структонів

при β – переході. Згідно класифікації [12], β – релаксація ГПС відноситься до кінетично простих, квазінезалежних актів руху. Величину τ визначимо згідно рівняння Больцмана – Арреніуса [16]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right). \tag{4.25}$$

Обрахунок часу релаксації засвідчує (табл. 4.3) факт підвищення рухливості елементів структури ГПС. Так, для досліджуваних металонаповнених композитів, величина τ хоча несуттєво, проте нелінійно зменшується в порівнянні з вихідним ПВХ за винятком $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}02;0{,}03]\text{об.}\%)$ і знаходиться в межах $(4{,}966 \div 4{,}981)$пс. При цьому, співставлення характерів залежностей $\tau, s = f(\varphi)\big|_{T=T_\beta}$ показує їх тотожність, що свідчить про пряму кореляцію між кінетичною (τ) та термодинамічною (s) складовими жорсткості.

Об'єм кінетичної одиниці V_β, яка приймає участь в β – релаксації, та її молекулярну масу M_β визначимо, врахувавши рівності [12]:

$$\begin{aligned} &\frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{\Delta H_\alpha}{\Delta H_\beta}; \\ &\frac{M_\alpha}{M_\beta} = \left(\frac{T_\alpha}{T_\beta}\right)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned} \tag{4.26}$$

де V_α, M_α – об'єм та ММ структурного елементу, який приймає участь в α – релаксації (табл. 4.4); ΔH_α, ΔH_β – зміна величини енергії активації при α і β – релаксації, відповідно; T_α – температура склування.

Розрахунки показують (табл. 4.3), що величини V_β, M_β нелінійно змінюються по тому ж принципу, що і жорсткість макромолекул композитів і знаходяться в межах $(0{,}15 \div 0{,}67)\text{нм}^3$ та $(0{,}99 \div 4{,}68)\cdot 10^3$ а.о.м., відповідно, засвідчуючи зміну морфологічної гетерогенності композитів під впливом нанодисперсного наповнювача. Так, для ПМНК $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}10\text{об.}\%)$ досліджувані величини складають $V_\beta = 0{,}62\text{нм}^3$ і $M_\beta = 4{,}61\cdot 10^3$ а.о.м., в той час як для вихідного полімеру $V_\beta = 0{,}42\text{нм}^3$ та $M_\beta = 2{,}90\cdot 10^3$ а.о.м.

Кількість статистичних сегментів, які приймають участь в релаксаційному процесі розрахуємо як $z = \frac{V_\beta}{V_S}$ (де $V_S = V_{mono} s$ – об'єм статистичного сегменту; V_{mono} – об'єм мономерної ланки). Так, обрахунок величини z (табл. 4.3) показує, що кінетична одиниця, яка задіяна в β – переході співмірна, а в ряді випадків менша від сегменту Куна. Це свідчить про локальний характер релаксаційного процесу та дрібномасштабність руху елементів структури в межах статистичного сегменту. При цьому, наповнювач впливає таким чином, що величина z нелінійно збільшується по відношенню до вихідного полімеру. Так, найбільш „задіяними" є зразки, які містять $(0{,}01;0{,}02;0{,}08)$об.%Cu, для яких $z = 1{,}13;0{,}73;0{,}70$ відповідно, в той час як „найпасивніше" проявляють себе структурні елементи систем ПВХ + Cu($[0{,}03;0{,}04;0{,}09]$об.%). Це вказує на те, що задіяними елементами в такому релаксаційному процесі виступають масивні бокові відгалуження макромолекули (атоми Cl та зв'язки Cu–Cl), у випадку менших значень z та окремі мономерні ланки, у випадку відносно великих z.

Таблиця 4.3

Параметри β – релаксації систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП).

φ, об.%	Δc_β, Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$	V_β, нм^3	$M_\beta \cdot 10^{-3}$, а.о.м.	z	s	V_S, нм^3	τ, пс
0	134	0,42	2,90	0,50	11	0,90	4,980
0,01	60	0,67	4,68	1,13	8	1,75	4,976
0,02	64	0,55	3,30	0,73	10	2,42	4,980
0,03	50	0,59	2,89	0,39	20	2,94	4,981
0,04	224	0,27	1,91	0,43	9	2,76	4,978
0,05	4	0,21	1,53	0,52	5	2,59	4,970
0,06	45	0,15	0,99	0,68	3	2,46	4,966
0,07	19	0,20	1,37	0,59	5	2,49	4,966
0,08	23	0,25	1,53	0,70	5	3,07	4,971
0,09	64	0,15	1,22	0,45	5	2,23	4,966
0,10	112	0,62	4,61	0,66	13	3,53	4,980

Проведений аналіз показує, що релаксаційний β – перехід в ГПС виступає джерелом зародження елементів кооперативного руху структуроутворень, для реалізації яких потрібна додаткова енергія зовнішнього поля. В нашому випадку таким джерелом виступає теплова енергія, якої стає достатньо для збільшення рухливості топологічних утворень ПВХ – систем, забезпечуючи реалізацію головного релаксаційного переходу α – процесу склування. Встановлено [17], що α – релаксація характеризується сегментальним рухом за участі поворотно – ізомерних перетворень.

4.2.2. α – релаксація композитів

Результати експерименту показують, що наповнення ПВХ(С65) – систем нанодисперсною міддю (ЕВП) призводить до нелінійного зменшення температури склування T_α в порівнянні з вихідним ПВХ (табл. 4.4). Так, найменші значення T_α характерні для зразків $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}07;0{,}08]\text{об.}\%)$, де T_α становить 354,0К, в той час як для чистого полімеру – 356,3К. При цьому, спостерігається відхилення від закономірності пониження $T_\alpha = f(\varphi)\big|_p$ для зразків $\text{ПВХ} + \text{Cu}([0{,}01;0{,}04;0{,}09]\text{об.}\%)$ у вигляді локальних максимумів. Найбільш суттєво це проявляється для зразка з $\varphi = 0{,}09\text{об.}\%\text{Cu}$, для якого температура склування зростає на 1,5К в порівнянні з вихідним полімером.

Обрахунок інкремента теплоємності α – переходу Δc_α показує (табл. 4.4) збільшення числової характеристики досліджуваної величини в порівнянні з ненаповненим ПВХ. При цьому, характерні дві ділянки: перша – в області $(0 \le \varphi \le 0{,}03)\text{об.}\%\text{Cu}$, де спостерігається різке зростання Δc_α, максимум якої припадає на $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}03\text{об.}\%)$ при $\Delta c_\alpha = 676\ \text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, що кількісно більше за аналогічну величину для чистого ПВХ в 2 рази; друга – $\varphi \ge 0{,}03\text{об.}\%\text{Cu}$, де залежність $\Delta c_\beta = f(\varphi)\big|_p$ має тенденцію до нелінійного спадання, а мінімум величини Δc_α характерний для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}09\text{об.}\%)$. Порівняння залежностей $\Delta c_\alpha = f(\varphi)\big|_p$ та $\Delta c_\beta = f(\varphi)\big|_p$ показує, що $\Delta c_\alpha > \Delta c_\beta$. В

свою чергу, зміна величини теплоємності в області T_α обумовлена не лише конфігураційно – конформаційними перетвореннями, але і збільшенням вільного об'єму та характером руху структури. При цьому, реалізується сегментальна рухливість, як прояв кооперативної взаємодії макромолекул [13].

Тенденція до зростання в порівнянні з ПВХ проявляє себе і величина температурного діапазону ΔT_α, який визначає ширину α – переходу (табл. 4.4). При цьому характерно, що для ПМНК в діапазоні наповнення $(0{,}03 \le \varphi \le 0{,}09)$об.%Cu спостерігаються більш широкі значення температурного переходу в порівнянні з іншими зразками, де $\Delta T_\alpha > 20{,}0$K.

З метою дослідження змін кінетичних параметрів такого кооперативного руху, розрахуємо час релаксації τ та величини енергії активації E_α елементів структури ГПС в температурній області склування, використавши модель Вільямса – Ландела – Феррі (ВЛФ) [4]:

$$\tau = \tau_\alpha \exp\left[\frac{-A(T - T_\alpha)}{T - T_\alpha + B}\right]; \tag{4.27}$$

$$E_\alpha = \frac{kAB}{1 - \dfrac{T_\alpha - B}{T}}, \tag{4.28}$$

де τ_α – час релаксації при T_α; A, B – константи, відповідно рівні 17 і 324К.

При цьому, показано [18], що:

$$\left.\frac{d\tau}{dT}\right|_{T=T_\alpha} = \frac{1}{|q|}, \tag{4.29}$$

де $q = \dfrac{dT}{dt}$ – швидкість нагріву зразка.

Підставляючи значення (4.27) в співвідношення (4.29) отримуємо, що

$$q\tau_\alpha = \frac{B}{A}, \tag{4.30}$$

звідки

$$\tau = \frac{B}{Aq}\exp\left[\frac{-A(T - T_\alpha)}{T - T_\alpha + B}\right]. \tag{4.31}$$

Так, при 360К в усьому діапазоні досліджуваних концентрацій, спостерігається однаковий характер залежностей $\tau, E_\alpha = f(\varphi)\big|_p$ і $T_\alpha = f(\varphi)\big|_p$. При цьому, величина E_α змінюється в діапазоні $(8{,}29 \div 8{,}39)\cdot 10^{-20}$ Дж, а максимальний вплив на енергетичний стан системи характерний для зразка системи $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}09\text{об.}\%)$, де спостерігається максимум величини енергії активації. В свою чергу, мінімальні значення величини часів релаксації мають місце при $\varphi = 0{,}02\text{об.}\%\text{Cu}$ та $\varphi = (0{,}07;0{,}08)\text{об.}\%\text{Cu}$, де τ рівний 283 і 280(с), відповідно. В цілому зміна величини τ відбувається в межах $(280 \div 339)$с, що набагато більше ніж для випадку β – релаксації. Це свідчить про те, що процес склування є більш квазірівноважним в порівняні з низькотемпературним β – переходом. При цьому, порядок величини τ_α характерний кінетичній теорії склування, для якої $\tau_\alpha \sim 10^2$ [19]. Як і очікувалося, температурна залежність $\tau, E_\alpha = f(T)\big|_\varphi$ в області склування носить спадаючий характер. Так, для ПВХ величини τ, E_α складають $(250 \div 381)$с і $(8{,}34 \div 8{,}36)\cdot 10^{-20}$ Дж, а для $\text{ПВХ} + \text{Cu}(0{,}10\text{об.}\%)$ $(266 \div 381)$с та $(8{,}31 \div 8{,}33)\cdot 10^{-20}$ Дж, відповідно.

Оцінимо масштаб кооперативного руху елементів структури в околі температури склування, виходячи з умови, що об'єм кінетичного елементу, який приймає участь в такому процесі, визначається як [20]:

$$V_\alpha = \frac{kT_\alpha^2 \Delta C_p^{-1}}{\rho(\delta T_\alpha)^2}, \qquad (4.32)$$

де $\Delta C_p^{-1} = \dfrac{1}{C_p(T < T_\alpha)} - \dfrac{1}{C_p(T > T_\alpha)} = \dfrac{\Delta C_p}{C_p(T < T_\alpha) C_p(T > T_\alpha)}$ ($C_p[T < T_\alpha]$, $C_p[T > T_\alpha]$ – теплоємність системи при $T_\alpha < T$ і $T > T_\alpha$, відповідно); ρ – густина зразка; δT_α – півширина інтервалу склування; k – стала Больцмана.

Розрахунки показують, що введення перших долей нанорозмірної міді $(\varphi = 0{,}01\text{об.}\%)$ призводить до зміни неоднорідності композитів, що проявляється у зростанні величини V_α в порівнянні з ненаповненим ПВХ з послідуючим її спаданням в діапазоні $(0{,}01 \le \varphi \le 0{,}06)\text{об.}\%\text{Cu}$ (табл. 4.4). При цьому, мінімальний

об'єм структуроутворень притаманний для ПВХ + Cu(0,06об.%), де $V_\alpha = 0{,}87 \text{нм}^3$ і менший від аналогічної величини ПВХ в 3 рази. Подальше збільшення концентрації наповнювача $(\varphi \geq 0{,}06 \text{об.}\%)$ призводить до нелінійного зростання величини V_α. Так наприклад, для ПМНК ПВХ + Cu(0,10об.%) досліджувана величина становить $4{,}36 \text{нм}^3$. При цьому, $V_\alpha > V_\beta$ в $5 \div 7$ разів, що свідчить про кооперативність руху процесу склування.

Розрахуємо ММ атомної групи, яка приймає участь при сегментальному русі в області температури склування системи як [20]:

$$M_\alpha \approx \frac{9RT_\alpha^2 \Delta C_\alpha}{(C_p(T > T_\alpha)\Delta T_\alpha)^2}. \qquad (4.33)$$

Результати розрахунків показують, що характер залежностей $M_\alpha = f(\varphi)$ і $V_\alpha = f(\varphi)$ ідентичний (табл. 4.4). Так, для ПВХ $M_\alpha = 3{,}53 \cdot 10^3$ а.о.м., для ПВХ + Cu(0,05об.%) $M_\alpha = 1{,}83 \cdot 10^3$ а.о.м., а для ПВХ + Cu(0,10об.%) $M_\alpha = 5{,}57 \cdot 10^3$ а.о.м.

Відповідно, густину структуроутворень, задіяних в α – релаксації, визначимо як $\rho_\alpha^{акт} = \frac{M_\alpha}{V_\alpha}$. При цьому, для зразків з $(0{,}01 \leq \varphi \leq 0{,}03)$об.% та $\varphi = 0{,}08$об.% концентрації нанодисперсної міді спостерігаються менші значення величини $\rho_\alpha^{акт}$ в порівнянні з вихідним полімером, в той час як для інших досліджуваних зразків вони є вищими (табл. 4.4). Так, для ПВХ $\rho_\alpha^{акт}$ складає $2123 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, для ПВХ + Cu(0,03об.%) $\rho_\alpha^{акт} = 1673 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, для ПВХ + Cu(0,09об.%) $\rho_\alpha^{акт} = 2421 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. При цьому, аналіз даних розрахунків показує, що величина $\rho_\alpha^{акт}$ для більшості зразків відповідає критерію, при якому $k \to 1$ (де k – коефіцієнт пакування). Таким чином, можна зробити висновок про те, що в процесі α – релаксації задіяна значна кількість елементів структури, рух яких носить кооперативний характер.

Оцінимо жорсткість макромолекул ПВХ під дією нанорозмірного наповнювача в області склування, виходячи з вище отриманих даних. Приймемо

конформацію молекули полімеру у вигляді статистичного клубка, для якого об'єм визначається згідно $V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3$. Згідно модельних уявлень [21], квадрат радіуса інерції макромолекули рівний $R^2 = \frac{1}{6}\langle h^2 \rangle$. Тоді ефективна відстань між кінцями макромолекули рівна:

$$\langle h^2 \rangle = 2{,}312 V_0^{\frac{2}{3}} \quad . \tag{4.34}$$

Оскільки, як було показано вище, не вся структура полімерного тіла приймає участь у склуванні, можна записати, що:

$$V_0 = V_{акт} + V_{н.акт}, \tag{4.35}$$

де $V_{акт}$, $V_{н.акт}$ – задіяний і незадіяний об'єм кулі, описаної макромолекулою в результаті теплового руху, відповідно. Врахувавши процес самодифузії сусідніх молекул в об'єм V_0 та прийнявши, що $V_{акт} = V_0\varphi$ (де φ – об'ємна частка полімеру, задіяної у α – релаксації) отримуємо, що:

$$V_0 = \frac{m_\alpha V_\alpha}{\varphi}, \tag{4.36}$$

де m_α – кількість структурних елементів задіяних у склуванні в об'ємі V_0.

Відповідно:

$$\begin{cases} m_\alpha = m_{гіп}\varphi; \\ m_{гіп} = \dfrac{nM}{M_\alpha}, \end{cases} \tag{4.37}$$

де $m_{гіп}$ – кількість гіпотетично задіяних структонів системи при склуванні в припущенні, що в α – релаксації задіяний весь об'єм полімеру; M – молекулярна маса ПКМ; n – кількість макромолекул, які займають об'єм V_0. Враховуючи те, що макромолекули можуть не повністю дифундувати в область V_0 запишемо, що:

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{n} q_i}{p}, \tag{4.38}$$

де q_i – кількість мономерів i - ої макромолекули; p – ступінь полімеризації.

Виходячи з співвідношень (4.36) та (4.37) запишемо, що:

$$V_0 = \frac{nMV_\alpha}{M_\alpha}. \tag{4.39}$$

Тоді, підставляючи (4.39) в (4.34) остаточно маємо:

$$\left\langle h^2 \right\rangle = 2{,}312\left(\frac{nM}{\rho_\alpha^{акт}}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{4.40}$$

Враховуючи, що для ПВХ при н.у. $\left\langle h^2 \right\rangle = 1670$ нм^2 та $h^2 \sim l$, де персистентна довжина l [22]:

$$l = \frac{3EI\gamma^2}{8kT}, \tag{4.41}$$

де E – модуль пружності; I – момент інерції поперечного перерізу макромолекули; γ – кут між початком і кінцем відрізка макромолекули, згідно моделі персистентної довжини; та виходячи з експериментальних даних механічної релаксації, кількість дифундованих молекул в об'єм V_0 для ненаповненого полімеру при T_α рівна 110.

Розглянемо тепер гіпотетичний процес обернений до самодифузії, згідно якого макромолекули деяким чином розділилися так, що об'єми статистичних клубків не перекриваються і в об'ємі V_0 міститься лише одна молекула. В такому випадку, коефіцієнт пакування такої структури рівний $k_{гіп} = \frac{V_{мол}}{V_0}$ (де $V_{мол}$ – власний об'єм макромолекули). Враховуючи дане рівняння слідує, що $n = \frac{k_\alpha}{k_{гіп}}$ (де k_α – коефіцієнт пакування при T_α).

Тоді відношення кількості молекул n для ПВХ до аналогічної величини у випадку ПКМ, рівне:

$$\frac{n_{ПВХ}}{n_{ПКМ}} = \frac{k_{\alpha(ПВХ)}}{k_{\alpha(ПКМ)}} \frac{V_{0(ПВХ)}}{V_{0(ПКМ)}} \frac{V_{мол(ПКМ)}}{V_{мол(ПВХ)}}, \tag{4.42}$$

де $k_{\alpha(ПВХ)}, k_{\alpha(ПКМ)}$ – коефіцієнт пакування структури ПВХ і ПКМ при T_α, відповідно; $V_{0(ПВХ)}, V_{0(ПКМ)}$ – об'єм кулі, описаної макромолекулами вихідного і

наповненого ПВХ при T_α, відповідно; $V_{мол(ПВХ)}, V_{мол(ПКМ)}$ – власні об'єми молекули ПВХ і ПКМ, відповідно. В першому наближенні, згідно правила адитивності слідує, що:

$$\frac{V_{мол(ПКМ)}}{V_{мол(ПВХ)}} = \frac{M_{ПКМ}}{M_{ПВХ}} \approx 1-\psi, \tag{4.43}$$

де $M_{ПКМ}$, $M_{ПВХ}$– молекулярні маси молекул наповненого і ненаповненого ПВХ; ψ – масова доля наповнювача в ПКМ.

Оцінимо відношення $\frac{V_{0(ПВХ)}}{V_{0(ПКМ)}}$, виходячи з даних об'ємної дилатометрії. Оскільки, згідно [16] слідує, що при $T \to 0\text{K}$ коефіцієнт об'ємного розширення $\beta = 0$, виходячи з експериментальних даних, регресійний аналіз залежності $\beta = f(T)$ вказує на її кореляцію з функцією виду $\beta = aT^b$. Враховуючи, що $\beta = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT}$, після інтегрування маємо, що:

$$V_0 = V_0' \exp\left(a\frac{T_\alpha^{b+1}}{b+1}\right), \tag{4.44}$$

де $V_0' = V_0\big|_{T\to 0}$.

Відповідно, відношення $\frac{V_{0(ПВХ)}}{V_{0(ПКМ)}}$ набуває вигляду:

$$\frac{V_{0(ПВХ)}}{V_{0(ПКМ)}} = \frac{V'_{0(ПВХ)} \exp\left(a_i \frac{T_{\alpha(ПВХ)}^{b_i+1}}{b_i+1}\right)}{V'_{0(ПКМ)} \exp\left(a_j \frac{T_{\alpha(ПКМ)}^{b_j+1}}{b_j+1}\right)}, \tag{4.45}$$

де a_i, b_i та a_j, b_j – коефіцієнти степеневої функції $\beta = f(T)$ для ПВХ і ПКМ, відповідно; $T_{\alpha(ПВХ)}, T_{\alpha(ПКМ)}$ – температура склування ненаповненого і наповненого ПВХ, відповідно.

Оскільки при $T \to 0\text{K}$ ймовірність фізико – хімічної взаємодії на межі поділу двох фаз є мінімальною, припустимо, що $V'_{0(ПВХ)} \approx V'_{0(ПКМ)}$. Тоді маємо:

$$\frac{V_{0(ПВХ)}}{V_{0(ПКМ)}} = \exp\left(a_i \frac{T_{\alpha(ПВХ)}^{b_i+1}}{b_i+1} - a_j \frac{T_{\alpha(ПКМ)}^{b_j+1}}{b_j+1} \right). \quad (4.46)$$

Врахувавши залежності (4.42), (4.43) і (4.46), отримуємо, що:

$$\frac{n_{ПВХ}}{n_{ПКМ}} = \frac{k_{\alpha(ПВХ)}}{k_{\alpha(ПКМ)}}(1-\psi)\exp\left(a_i \frac{T_{\alpha(ПВХ)}^{b_i+1}}{b_i+1} - a_j \frac{T_{\alpha(ПКМ)}^{b_j+1}}{b_j+1} \right). \quad (4.47)$$

На основі даних співвідношень, розрахуємо жорсткість макромолекул [23] ПМНК, взявши за основу модель ланцюга гальмівного обертання з фіксованими валентними кутами [21]. Розрахунки показують, що введення нанодиспесної міді (ЕВП) призводить до нелінійної зміни жорсткості макромолекули ПВХ(С65) при T_α (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Параметри α – релаксації систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$.

φ, об.%	T_α, К	ΔT_α, К	Δc_α, Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$	$\tau \cdot 10^{-2}$, с	$E_\alpha \cdot 10^{20}$, Дж	V_α, нм^3	$M_\alpha \cdot 10^{-3}$, а.о.м.	A, нм	s
0	356,3	16,5	332	3,14	8,35	2,76	3,53	2,16	8,6
0,01	356,8	12,5	487	3,22	8,36	4,50	5,63	2,19	8,7
0,02	354,3	17,5	601	2,83	8,30	3,39	3,93	2,29	9,1
0,03	356,0	24,0	676	3,10	8,34	3,47	3,50	2,48	9,9
0,04	357,0	22,0	593	3,26	8,37	1,92	2,32	2,22	8,8
0,05	355,8	20,5	580	3,06	8,34	1,41	1,83	2,14	8,5
0,06	354,5	23,0	556	2,87	8,30	0,87	1,18	2,07	8,2
0,07	354,0	22,0	512	2,80	8,29	1,21	1,63	2,09	8,3
0,08	354,0	24,0	664	2,80	8,29	1,45	1,82	2,23	8,9
0,09	357,8	20,5	399	3,39	8,39	1,01	1,48	2,01	8,0
0,10	355,0	14,0	637	2,94	8,32	4,36	5,57	2,16	8,6

При цьому, спостерігається три характеристичні ділянки: перша – в області $(0 \le \varphi \le 0{,}03)$об.%Cu має місце різке зростання величини довжини статистичного сегмента A; друга – в області $(0{,}03 \le \varphi \le 0{,}06)$об.%Cu, де залежність $A = f(\varphi)$

носить спадаючий характер; третя – при $\varphi \geq 0{,}06$об.%Cu, де величина A знову ж таки зростає за виключенням систем ПВХ + Cu($[0{,}09;0{,}10]$об.%), для яких $A = 2{,}01$нм і $A = 2{,}16$нм, відповідно. В свою чергу, на залежності $A = f(\varphi)$ спостерігається чітко виражений максимум для ГПС ПВХ + Cu(0,03об.%), де $A = 2{,}48$нм, що відповідає $s = 9{,}9$ мономерним ланкам, в той час як для ненаповненого ПВХ $A = 2{,}16$нм і $s = 8{,}6$. Проведені розрахунки показують, що дозволений кут обертання навколо С–С зв'язку знаходиться в межах $42^{\circ}35' \leq \delta \leq 46^{\circ}52'$. Таким чином, підтверджується факт енергетичної взаємодії на межі поділу фаз ПВХ – активні центри нанорозмірного наповнювача, що особливо чітко спостерігається в області низьких концентрацій ($[0{,}01 \leq \varphi \leq 0{,}03]$об.%Cu), де активність наповнювача є максимальною (розділ 3), вказуючи на зміну морфологічної гетерогенності композитів.

Оцінимо кількісно ентропійні зміни ΔS, які відбуваються в ГПС в процесі α – релаксації, згідно [4]:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2, \tag{4.48}$$

де ΔS_1 – конформаційна ентропія (пов'язана зі зміною конформації макромолекул); ΔS_2 – конфігураційна ентропія (пов'язана зі зміною взаємного положення молекул).

Виходячи з графіка залежності $\Delta S_p = f(T)_{\varphi}$ (рис. 4.6) та враховуючи, що [24]:

$$\Delta S_2 = \Delta c_p \ln 1{,}29 \tag{4.49}$$

розрахуємо зміну величини ентропії систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП). Виявляється, що величина зміни конфігураційної складової ентропії для ПКМ вища ніж для вихідного полімеру. Так, у випадку ПВХ величина ΔS_2 рівна 85 Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$ і складає 34% від ΔS, для ПВХ + Cu(0,03об.%) – 172 Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$ (76%), а для ПВХ + Cu(0,07об.%) – 130 Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$ (41%). Це говорить про те, що під впливом нанодисперсної міді в ПВХ – системах відбуваються конформаційно – конфігураційні зміни. Розрахунки показують ідентичність характеру концентраційних залежностей конфігураційної ентропії $\Delta S_2 = f(\varphi)$ та жорсткості

макромолекул $A = f(\varphi)$, засвідчуючи, що при зростанні жорсткості структури полімеру, кількість можливо прийнятих конформацій макромолекули зменшується.

Розглядаючи виродження β – переходу в α, становить також інтерес дослідження виконання правила Бойера [25] про те, що:

$$\frac{T_\beta}{T_\alpha} \cong 0{,}75 \pm 0{,}10 . \qquad (4.50)$$

Виявилося, що як для вихідного ПВХ, так і для композитів величина $\frac{T_\beta}{T_\alpha} = 0{,}88 \div 0{,}89$. Це вказує на існування взаємозв'язку між α і β – переходами, зумовленого різною мірою кооперативності структурних елементів, які приймають участь в процесах α і β – релаксації.

Висновки

На основі методів ДТА і ДТГ проведено експериментальні дослідження величини питомої теплоємності, зміни питомої ентропії та змін термодинамічних потенціалів систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ в області $(0 \le \varphi \le 0{,}10)$об.%Cu при $(303 \le T \le 383)$K. Встановлено, що ізотерми $c_p = f(\varphi)\big|_T$ нелінійно змінюють свій характер в усьому інтервалі досліджуваних концентрацій. Показано, що прямими чинниками, які впливають на дані зміни, є кількість утворених асоціатів ПВХ – Ме та приведена маса полімеру на межі розподілу фаз полімер – поверхня нанодисперсного наповнювача. Це охарактеризовано коефіцієнтом пакування елементів структури МШ і СКА нанорозмірного металу. Встановлено кореляційний взаємозв’язок між концентраційними залежностями величини теплоємності та зміни питомої ентропії ПВХ – систем.

Проаналізовано дію температурного поля на величини c_p, ΔS_p, ΔH_p і ΔG_p систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$. З використанням наближення Дебая розраховані обмежуючі частоти коливального процесу та відповідні їм характеристичні температури. На основі парних потенціалів інтра – та інтермолекулярної взаємодії

запропоновано модель обрахунку власних частот по можливих взаємодіючих координатах та атомних оточень для ПВХ – композитів. Результати розрахунків узгоджуються з експериментальними даними по ІЧС досліджуваних систем. Встановлено, що температурна залежність величини зміни питомої ентропії ГПС носить зростаючий характер. Ентропійні характеристики процесу свідчать про те, що під впливом нанодисперсної міді в ПВХ – системах відбувається зміна взаємного розміщення макромолекул та ступеня їх пакування. Показано, що в переважаючій частині досліджуваних температур, кінетика релаксаційного процесу носить екзотермічний характер.

Проаналізовано наявність α і β – релаксаційних переходів систем $\text{ПВХ(С65)} + \text{Cu(ЕВП)}$. Встановлено, що дані процеси є взаємопов'язані і характеризуються різним ступенем кооперативності руху структурних елементів систем. Одержано аналітичні співвідношення, які пов'язують параметри α і β – релаксації з довжиною статистичного сегмента Куна структурних елементів ПМНК. При цьому встановлено, що задіяними елементами в β – релаксаційному процесі виступають масивні бокові відгалуження макромолекул і/або окремі мономерні ланки ПВХ. Аналіз процесу склування свідчить про сегментальний характер руху структонів ПМНК. При цьому, з допомогою моделі ВЛФ показано, що зі збільшенням концентрації нанорозмірної міді, масштаб кооперативного руху структурних елементів зменшується. З'ясовано, що α – релаксація проявляється в місцях з більшою густиною елементів структури ГПС.

Список використаних джерел

1. Levchuk V.V. State equation and thermodynamic functions of polyvinylchloride filled with nanodispersed metals / V.V. Levchuk, B.B. Kolupaev, B.S. Kolupaev, Yu.R. Maksymtsev, V.O. Sidletskyi, *T.G. Lyashuk* // Nano – 2019: Materials of the rep. Intern. res. and pract. conf., 27-30 August 2019, – Lviv. – p. 33.

2. *Ляшук Т.Г.* Динамика и кинетика структурообразований гетерогенных систем на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук*, Б.Б. Колупаєв // ІЕФ – 2013: Матеріали доп. Міжнар. конф. молодих вчених та аспірантів, 20-23 травня 2013 р.,

– Ужгород. – с. 144-145.

3. *Ляшук Т.Г.* Теплоемкость гетерогенных систем на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2013: Материалы докл. XX Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 8-12 апреля 2013 г., – Москва. – с. 155.

4. Kolupaev B.B. Thermodynamics of metal composites based on polyvinylchloride / B.B. Kolupaev, *T.G. Lyashuk,* B.S. Kolupaev // J. eng. phys. thermophys. – 2014. – V.87, №2. – P. 474-480.

5. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Б.С. Колупаев; под ред. С.Я. Френкеля. – Львов: Вища школа, 1980. – 206 с.

6. Kolupaev B.B. Heat capacity of poly(vinyl chloride) filled with nanodispersed copper / B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, *T.G. Lyashuk* // Polym. sci. Ser. A. – 2014. – V.56, №3. – P. 337-345.

7. Kolupaev B.B. Dissipative structures of the polyvinylchloride filled with the nanodisperse metals / B.B. Kolupaev, B.S. Kolupaev, V.V. Levchuk, *T.G. Lyashuk,* Yu.R. Maksimtsev, V.O. Sidletskyy // Metallofiz. noveishie tekhnol. – 2019. – V.41, №1. – P. 121-137.

8. Клепко В.В. Механизм диссипации акустических волн в линейных гибкоцепных полимерах / В.В. Клепко, Б.Б. Колупаев, Е.В. Лебедев, Б.С. Колупаев // Акуст. вісн. – 2010. – Т.13, №1. – С. 30-35.

9. Колупаєв Б.Б. Влияние давления в Т – р - режиме на тепловые свойства поливинилхлорида, поливинилбутираля и полистирола / Б.Б. Колупаєв, В.В. Клепко, Е.В. Лебедев, Б.С. Колупаев // Физ. и техн. выс. давл. – 2012. – Т.22, №1. – С. 79-88.

10. Булавін Л.А. Застосування теорії релаксаторів для інтерпретації експерименту з дослідження релаксаційних властивостей полімерів / Л.А. Булавін, Ю.Ф. Забашта, О.С. Свєчнікова // Укр. фіз. ж. – 1999. – Т.44, №6. – С. 791-796.

11. Сідлецький В.О. Вплив нанодисперсного металу на теплофізичні характеристики полімерних систем / В.О. Сідлецький, *Т.Г. Ляшук*, І.О. Головко,

І.М. Лихочвор // ВМС – 2018: Матеріали доп. XIV Укр. конф. з високомол. сполук, 15-18 жовтня 2018 р., – Київ. – с. 257.

12. Берштейн В.А. Дифференциальная сканирущая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

13. Бартенев Г.М. Релаксационные процессы в стеклообразных системах / Г.М. Бартенев, Д.С. Сандитов; под ред. Д.Б. Чимитдоржиев. – Новосибирск: Наука, 1986. – 238 с.

14. Hayakawa R. Theory of the local mode relaxation in the glassy state of polymers / R. Hayakawa, Y. Wada // J. polym. sci. Part B. Polym. phys. Ed. – 1974. – V.12, №10. – P. 2119-2134.

15. Cowie J. Relaxation processes in the glassy state: molecular aspects / J. Cowie // J. macromol. sci. Part B. Phys. ed. – 1980. – V.18, №4. – P. 569-623.

16. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник для хим. спец. ВУЗов. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под. ред. А.Г. Стромберга. – Изд. 4-ое, испр. – М.: Высш. школа, 2001. – 527 с.

17. Френкель С.Я. Молекулярная кибернетика / С.Я. Френкель, И.М. Цыгельный, Б.С. Колупаев. – Львов: Свит, 1990. – 168 с.

18. Волькенштейн М.В. Проблемы теоретической физики полимеров / М.В. Волькенштейн // УФН. – 1959. – Т.67, №1. – С. 131-161.

19. Сангадиев С.Ш. Взаимосвязь температуры стеклования и параметров уравнения Вильямса − Ландела − Ферри / С.Ш. Сангадиев, Б.С. Сыдыков, Д.С. Сандитов // Вестн. Бурят. гос. ун-та. – 2014. – №3. С. 117-121.

20. Donth E.-J. Glasubergang / E.-J. Donth. – Berlin: Akademie verlag, 1981. – 202 p.

21. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. – М.-Л.: АН СССР, 1959. – 466 с.

22. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Абиев Р.Ш. [и др.]; под ред. Симановой С.А. – СПб.: Профессионал, 2004. – 842 с.

23. Булавін Л.А. Структура молекул декстрану у водних розчинах /

Л.А. Булавін, О.М. Алєксєєв, Л.М. Гаркуша, Ю.Ф. Забашта, С.Ю. Ткачов // Полім. ж. – 2010. – Т.32, № 4. – С. 337-340.

24. Adam G. On the temperature dependence of cooperative relaxations properties in glass – forming liquids / G. Adam, J.H. Gibbs // J. chem. phys. – 1965. – V.43, №1. – P. 139-146.

25. Boyer R. Glassy transitions in semicrystalline polymers / R. Boyer // J. polym. sci.: symp. – 1975. – V.50, №1. – P. 189-242.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Створення нових композитних матеріалів на основі гнучколанцюгових полімерів, які містять в якості наповнювача нанодисперсні порошки металів, є одним із пріоритетних напрямів фізики полімерів. В першу чергу це обумовлено тим, що зростає потреба в створенні новітніх матеріалів, які здатні працювати в широкому діапазоні властивостей, притаманних діелектрикам (полімери) та провідникам (метали). Такими матеріалами можуть бути системи ПВХ+Cu/NiCr та інші. Їх використання в твердотільній електроніці, акустоелектроніці, в якості акустичних ліній затримки, теплоізоляторів та провідників вимагає нових теоретичних підходів із створення відповідних моделей, що дозволяє прогнозувати керований комплекс властивостей композитів в полях різної фізичної природи. При цьому, як полімерна матриця, так і нанодисперсний метал, виступають центрами морфологічної гетерогенності композитів. Все це вимагає проведення новітніх експериментальних досліджень та математичних підходів до їх аналізу. Результати проведені в цьому напрямі наукових досліджень дозволяють зробити відповідні висновки:

1. Вперше, за рахунок електричного вибуху провідника і/або електрохімічним методом отримано новий тип металонанодисперсного інгредієнту, який є модифікатором електро – теплофізичних властивостей ПВХ – систем.

2. Показано, що в ізотермічних умовах, при збільшенні концентрації нанодисперсного наповнювача $\left([0{,}01 \le \varphi \le 0{,}50]\text{об.\%Cu/NiCr}\right)$, відбуваються нелінійні зміни елекрофізичних характеристик композитів, зокрема електропровідності (постійне ЕП), діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат (змінне ЕП). Встановлено існування зони інтенсивного зростання питомої об'ємної електропровідності $\left(\sigma = 3{,}43 \cdot 10^{-13}\,\text{См} \cdot \text{м}^{-1}\right)$ для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕВП})$ при $\varphi \ge 0{,}06\text{об.\%Cu}$, що зумовлено початком зародження процесу перколяції. Показано, що характер змін величини електричного струму в ПКМ викликаний структурно – кінетичною активністю нанодисперсного

наповнювача та вільним об’ємом системи.

3. Встановлено явище частотної дисперсії діелектричних характеристик композитів, яке обумовлено процесом релаксації елементів структури системи. Виявлено, що в області $(1 \le \nu \le 10)$кГц спостерігається втрата орієнтаційної, в той час як при більш високих частотах, домінує деформаційна складова поляризації. Аналіз залежностей $\varepsilon'', tg\delta = f(\nu)\big|_T$ показав, що композитам притаманна дисипація енергії за рахунок релаксаційних, міграційних та втрат провідності, які характерні для систем з морфологічною гетерогенністю типу: полімер – МШ – наповнювач. Встановлено, що час релаксації структурних елементів процесу діелектричної релаксації для систем $\text{ПВХ}(\text{С65}) + \text{Cu}(\text{ЕХМ})$ знаходиться в діапазоні $(1{,}8 \le \tau \le 53{,}0)$мкс. При цьому, зміни морфологічної гетерогенності ГПС відбуваються як під впливом вмісту наповнювача так і ЕП. Згідно теорії Дебая, розраховані граничні величини $\varepsilon(0;\infty)$, які перебувають в межах (3,84÷4,03) і (3,64÷3,82), відповідно.

4. Вперше досліджено кінетику електропровідної та діелектричної релаксацій нанокомпозитів під впливом циклічного температурного поля $([293 \le T \le 380]\text{K})$. Встановлено факт дисипації енергії, що характеризується гістерезисом електрофізичних характеристик ПВХ – композитів, як результат структурних змін релаксаційних процесів. При цьому, спостерігається зменшення площі петлі гістерезису композитів, що обумовлено наближенням структури систем до квазірівноважного стану. Запропоновані аналітичні співвідношення, які дозволяють моделювати поведінку нанодисперсних систем, з урахуванням морфологічної гетерогенності їх структури, в електричних полях.

5. Показано імовірнісний характер утворення гетерогенності мікроструктури полімерної матриці у вигляді наночастинок ПВХ розміром 18,4нм, що слугує додатковим фактором змін властивостей композитів.

6. Встановлено, що структурна гетерогенність систем, яка виникає за рахунок нанодисперсного наповнювача і температурного поля викликає нелінійну зміну теплофізичних характеристик (величина питомої теплоємності, зміни ентропії та

термодинамічних потенціалів) композиту, обумовлену типом та кількістю коливальних мод структуроутворень матеріалу. На основі моделі Дебая розраховані обмежуючі частоти коливань елементів структури $\left([1{,}04 \div 2{,}46]\cdot 10^{12}\,\text{с}^{-1}\right)$ та відповідні їм характеристичні температури $\left([49{,}8 \div 117{,}9]\text{K}\right)$, при $T = 298\text{K}$. Методами молекулярної динаміки, запропоновано модель обрахунку власних частот коливань складових структури ПВХ – систем по взаємодіючих координатах і атомних оточеннях та показано її узгодженість з результатами експерименту.

7. Розраховано основні параметри структурної релаксації ПМНК. Встановлено кількісний взаємозв'язок між α, β – процесами $\left(\frac{T_\beta}{T_\alpha} \cong [0{,}88 \div 0{,}89]\right)$ і показано, що дані види релаксації характеризуються різним ступенем кооперативності руху структурних елементів системи. Оцінено вплив структурної гетерогенності на жорсткість макромолекул, як результат дії на комплекс властивостей ГПС, та показано, що величина сегмента Куна для композитів знаходиться в межах 3÷20 і її можна напрямлено регулювати.

ДОДАТОК

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. *Lyashuk T.G.* The influence of the explosion of the conductor of an electric cable on the dielectric properties of the polymer insulator / *T.G. Lyashuk,* B.B. Kolupaev // Surf. eng. appl. electrochem. – 2010. – V.46, №4. – P. 367-372.

2. *Lyashuk T.G.* Effect of the PVC system's topology on the dielectric losses in the region of strong electric fields / *T.G. Lyashuk,* B.B. Kolupaev // Surf. eng. appl. electrochem. – 2011. – V.47, №1. – P. 94-99.

3. *Lyashuk T.G.* The electrical conductivity of composites based on polyvinyl chloride and copper nanoparticles / *T.G. Lyashuk* // Intern. polym. sci. technol. – 2012. – V.39, №8. – P. 37-42.

4. *Lyashuk T.G.* Dissipative processes in PVC systems in weak electric fields / *T.G. Lyashuk,* B.B. Kolupaev // Intern. polym. sci. technol. – 2012. – V.39, №12. – P. 31-36.

5. Максімцев Ю.Р. Вплив зовнішнього електричного поля на теплофізичні властивості пластифікованого полівінілхлориду / Ю.Р. Максімцев, Б.Б. Колупаєв, О.М. Волошин, *Т.Г. Ляшук* // Фіз. конденс. високомол. сист. Наук. зап. РДГУ – 2010. – №14. – С. 39-42.

6. *Lyashuk T.G.* Dynamics of a heterogeneous polymer system obtained as a result of a conductor explosion / *T.G. Lyashuk,* B.B. Kolupaev // Surf. eng. appl. electrochem. – 2012. – V.48, №5. – P. 487-490.

7. *Lyashuk T.G.* The electrophysical properties of a polyvinyl chloride composite produced by wire explosion / *T.G. Lyashuk,* B.B. Kolupaev // Intern. polym. sci. technol. – 2013. – V.40, №9. – P. 51-56.

8. Kolupaev B.B. Heat capacity of poly(vinyl chloride) filled with nanodispersed copper / B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev, *T.G. Lyashuk* // Polym. sci. Ser. A – 2014. V.56, №3. – P. 337-345.

9. Kolupaev B.B. Thermodynamics of metal composites based on polyvinylchloride / B.B. Kolupaev, *T.G. Lyashuk,* B.S. Kolupaev // J. eng. phys.

thermophys. – 2014. – V.87, №2. – P. 474-480.

10. Колупаєв Б.Б. Супергратки в металонанодисперсному полівінілхлориді / Б.Б. Колупаєв, Б.С. Колупаєв, В.В. Левчук, *Т.Г. Ляшук*, Ю.Р. Максімцев, В.О. Сідлецький // Полім. ж. – 2018. – Т.40, №1. – С. 16-22.

11. Kolupaev B.B. Dissipative structures of the polyvinylchloride filled with the nanodisperse metals / B.B. Kolupaev, B.S. Kolupaev, V.V. Levchuk, *T.G. Lyashuk*, Yu.R. Maksimtsev, V.O. Sidletskyy // Metallofiz. noveishie tekhnol. – 2019. –V.41, №1. – P. 121-137.

12. *Ляшук Т.Г.* Технологія одержання нанокомпозиційних матеріалів на основі гнучколанцюгових лінійних полімерів / *Т.Г. Ляшук*, М.О. Волошин // Еврика – 2008: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 19-21 травня 2008 р., – Львів. – с. С26.

13. *Ляшук Т.Г.* Полімерні нанокомпозити: комплекс властивостей / М.О. Волошин, *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2008: Матеріали доп. VI Відкр. укр. конф. молодих вчених з високомол. сполук, 30 вересня-3 жовтня 2008 р., – Київ. – с. 122.

14. *Ляшук Т.Г.* Диэлектрическая релаксация нанокомпозитов на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2009: Материалы докл. XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 14-17 апреля 2009 г., – Москва. – с. 102-103.

15. *Ляшук Т.Г.* Электропроводность композитов на основе линейных полимеров и наночастиц меди / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2011: Материалы докл. XVIII Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 11-15 апреля 2011 г., – Москва. – с. 126.

16. *Ляшук Т.Г.* Релаксационные диэлектрические потери и поляризация в ПВХ – системах / *Т.Г. Ляшук* // Структурна релаксація в твердих тілах – 2012: Матеріали доп. IV Міжнар. наук. – практ. конф., 29-31 травня 2012 р., – Вінниця. – с. 153.

17. *Ляшук Т.Г.* Диссипативные процессы в наполненных полимерных системах в области слабых электрических полей / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2012:

Материалы докл. XIX Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 9-13 апреля 2012 г., – Москва. – с. 121.

18. *Ляшук Т.Г.* Діелектрична релаксація гетерогенних полімерних систем на основі гнучколанцюгових полімерів / *Т.Г. Ляшук*, В.Г. Касаткін // ФЕЕ::2012: Матеріали доп. наук. – техн. конф., 16-21 квітня 2012 р., – Суми. – с. 46.

19. *Ляшук Т.Г.* Граничні явища в наповнених полімерних системах типу ПВХ+Cu / *Т.Г. Ляшук* // Наука, освіта, суспільство очима молодих – 2012: Матеріали доп. V Міжнар. наук. – практ. конф. студентів та молодих науковців, 18-19 квітня 2012 р., – Рівне. – с. 19-20.

20. *Ляшук Т.Г.* Перколяційні явища в двохфазних полімерних структурах, отриманих методом інтенсивних збурень / *Т.Г. Ляшук* // Еврика – 2012: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 19-22 квітня 2012 р., – Львів. – с. D4.

21. *Ляшук Т.Г.* Теплоемкость гетерогенных систем на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // Ломоносов – 2013: Материалы докл. XX Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 8-12 апреля 2013 г., – Москва. – с. 155.

22. *Ляшук Т.Г.* Ентальпія релаксаційних переходів гетерогенних полімерних систем / *Т.Г. Ляшук* // Еврика – 2013: Матеріали доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експ. фізики, 15-17 травня 2013 р., – Львів. – с. D14.

23. *Ляшук Т.Г.* Динамика и кинетика структурообразований гетерогенных систем на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук*, Б.Б. Колупаєв // ІЕФ – 2013: Матеріали доп. Міжнар. конф. молодих вчених та аспірантів, 20-23 травня 2013 р., – Ужгород. – с. 144-145.

24. *Ляшук Т.Г.* Теплоемкость систем на основе модифицированных гибкоцепных линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2013: Матеріали доп. XIII Укр. конф. з високомол. сполук, 7-10 жовтня 2013 р., – Київ. – с. 240-241.

25. *Ляшук Т.Г.* Морфологічна гетерогенність полімерних композитних матеріалів / *Т.Г. Ляшук* // ФЕЕ::2016: Матеріали доп. наук. – техн. конф., 18-22

квітня 2016 р., – Суми. – с. 49.

26. Колупаєв Б.Б. Вплив нанодисперсного металу на гістерезисні явища в полімерних композитах / Б.Б. Колупаєв, *Т.Г. Ляшук*, Д.В. Оверчук, В.М. Радько // Нанотехнології у фармації та медицині: Матеріали доп. II Всеукр. науково – практичної інтернет – конф. з міжнар. участю, 19-20 квітня 2018 р., – Харків. – с. 39.

27. Сідлецький В.О. Вплив нанодисперсного металу на теплофізичні характеристики полімерних систем / В.О. Сідлецький, *Т.Г. Ляшук*, І.О. Головко, І.М. Лихочвор // ВМС – 2018: Матеріали доп. XIV Укр. конф. з високомол. сполук, 15-18 жовтня 2018 р., – Київ. – с. 257.

28. *Ляшук Т.Г.* Морфологічна гетерогенність як джерело дисипативних процесів полімерних нанокомпозитів / *Т.Г. Ляшук* // ВМС – 2018: Матеріали доп. XIV Укр. конф. з високомол. сполук, 15-18 жовтня 2018 р., – Київ. – с. 175.

29. Kolupaev B.S. Influence of metal – dispersed filler on the relaxation component of visco – elastic modules internal friction of polyvinyl chloride based composites / B.S. Kolupaev, V.V. Levchuk, *T.G. Lyashuk* // МКФТТПН – XVII: Матеріали доп. XVII Міжнар. Фреїківської конф. з фізики і технол. тонких плівок і наносист., 20-25 травня 2019 р., – Івано-Франківськ. – с. 199.

30. Levchuk V.V. State equation and thermodynamic functions of polyvinylchloride filled with nanodispersed metals / V.V. Levchuk, B.B. Kolupaev, B.S. Kolupaev, Yu.R. Maksymtsev, V.O. Sidletskyi, *T.G. Lyashuk* // Nano – 2019: Materials of the rep. Intern. res. and pract. conf., 27-30 August 2019, – Lviv. – p. 33.

Відомості про апробацію результатів дисертації

Основні результати роботи доповідались та обговорювались на Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики „Еврика – 2008, 2012, 2013” (Львів, 19-21 травня 2008 р. [очна участь], 19-22 квітня 2012 р. [дистанційна участь], 15-17 травня 2013 р. [дистанційна участь]); Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук „ВМС – 2008” (Київ, 30 вересня-3 жовтня 2008 р. [дистанційна участь]);

Українській конференції з високомолекулярних сполук „ВМС – 2013, 2018” (Київ, 7-10 жовтня 2013 р. [дистанційна участь], 15-18 жовтня 2018 р. [дистанційна участь]); Міжнародній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених „Ломоносов – 2009, 2011, 2012, 2013” (Москва, 14-17 квітня 2009 р. [дистанційна участь], 11-15 квітня 2011 р. [дистанційна участь], 9-13 квітня 2012 р. [дистанційна участь], 8-12 квітня 2013 р. [дистанційна участь]); Міжнародній науково – практичній конференції „Структурная релаксация в твердых телах – 2012” (Вінниця, 29-31 травня 2012 р. [дистанційна участь]); Науково – технічній конференції „ФЕЕ – 2012, 2016” (Суми, 16-21 квітня 2012 р. [дистанційна участь], 18-22 квітня 2016 р. [дистанційна участь]); Міжнародній науково – практичній конференції студентів та молодих науковців „Наука, освіта, суспільство очима молодих – 2012” (Рівне, 18-19 квітня 2012 р. [очна участь]); Міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів „ІЕФ – 2013” (Ужгород, 20-23 травня 2013 р. [дистанційна участь]); Всеукраїнській науково – практичній інтернет – конференції з міжнародною участю „Нанотехнології у фармації та медицині” (Харків, 19-20 квітня 2018 р. [дистанційна участь]); Міжнародній Фреїківській конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем „МКФТТПН – XVII” (Івано - Франківськ, 20-25 травня 2019 р. [дистанційна участь]); Міжнародній конференції „НАНО – 2019” (Львів, 27-30 серпня 2019 р. [дистанційна участь]).