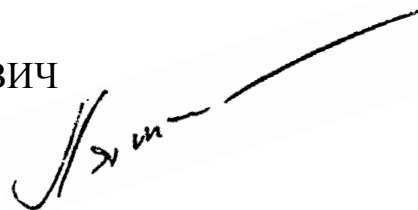


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

ЛЯШУК ТАРАС ГРИГОРОВИЧ



УДК 53.096:537.226.538.95

**ВПЛИВ МОРФОЛОГІЧНОЇ ГЕТЕРОГЕННОСТІ НА РЕЛАКСАЦІЙНІ ТА
ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОНАПОВНЕНОГО
ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ**

01.04.19 – фізика полімерів

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Рівненському державному гуманітарному університеті

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор

Колупаєв Борис Сергійович,

Рівненський державний гуманітарний університет,

професор кафедри фізики, астрономії та методики викладання

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор

Забашта Юрій Федосійович,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

професор кафедри молекулярної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор, академік НАПН України

Шут Микола Іванович,

Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова,

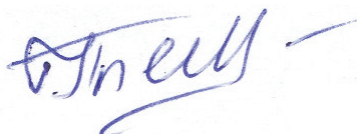
завідувач кафедри загальної та прикладної фізики

Захист відбудеться “___” _____ 2021 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 292 01 42, факс (044) 292 40 64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48.

Автореферат розісланий “___” _____ 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



І.М. Бей

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. В кінці ХХ та на початку ХХІ 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 мікрофазі, 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. Густина 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 направлено 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 металонаноккомпозитів (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. Максимцев 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]); 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]).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 30 наукових публікаціях, в тому числі в 11 статтях в наукових фахових 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність, сформульовано мету і завдання досліджень, подано загальну характеристику роботи, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, вказано інформацію про її апробацію та особистий внесок автора.

Перший розділ присвячений критичному аналізу літературних джерел стосовно морфологічної гетерогенності полімерних систем та специфіки їх поведінки в полях різної фізичної природи. Розділ закінчується переліком основних завдань, які потребують наукового дослідження.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір об'єктів і методів дослідження, вказані способи отримання нанодисперсних металевих наповнювачів (Cu, NiCr) та полімерних композитних матеріалів (ПКМ) в $T-p$ режимі.

У **третьому розділі** наведені результати дослідження поведінки ГПС в ЕП при постійній/змінній напрузі джерела живлення. Встановлено, що величини питомої об'ємної електропровідності (σ), дійсної (ε') і уявної (ε'') частин діелектричної проникності, тангенса кута діелектричних втрат ($tg\delta$) залежать від морфологічної гетерогенності структури композитів, джерелами якої являються як внутрішні (концентрація нанодисперсного наповнювача $[\varphi]$, фізико-хімія його поверхні), так і зовнішні чинники (частота електричного $[\nu]$ та інтенсивність дії температурного поля $[T]$).

Структурну модель морфологічної гетерогенності композитних матеріалів представляли у вигляді трьохкомпонентної системи: полімер (П) – МШ – наповнювач (Н).

Пояснення результатів проведено на основі теорії вільного об'єму полімеру, шляхом розрахунку величини коефіцієнта молекулярного пакування k систем ПВХ+Ме, як структурно-чутливого параметру, що характеризує морфологічну гетерогенність композитних матеріалів. Встановлено (рис. 1), що для систем ПВХ(С65) + (Cu[ЕВП/ЕХМ], NiCr[ЕВП]) при ізотермічних умовах ($T = 298$ К), величина k нелінійно змінюється в усьому діапазоні φ , в залежності від фізико-хімії поверхні наповнювача. Так, для ПМНК: ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $(0 \leq \varphi \leq 0,10)$ об.%Cu $(0,660 \leq k \leq 0,662)$ та $(0,30 \leq \varphi \leq 0,50)$ об.%Cu $(0,659 \leq k \leq 0,660)$; ПВХ(С65) + NiCr(ЕВП) в області концентрацій $(0,10 \leq \varphi \leq 0,15)$ об.%NiCr $(0,645 \leq k \leq 0,654)$ і $(0,30 \leq \varphi \leq 0,50)$ об.%NiCr $(0,648 \leq k \leq 0,651)$ спостерігається ущільнення структури ГПС. В той же час, величина відносної частки вільного об'єму зростає для систем: ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $(0,10 \leq \varphi \leq 0,30)$ об.%Cu; ПВХ(С65) + Cu(ЕХМ) при $(0 \leq \varphi \leq 0,50)$ об.%Cu; ПВХ(С65) + NiCr(ЕВП) в області $(0 \leq \varphi \leq 0,10)$ об.% та $(0,15 \leq \varphi \leq 0,30)$ об.%NiCr. В свою чергу, температурна залежність величини коефіцієнта пакування носить спадаючий характер, засвідчуючи зміну теплового руху структури ГПС.

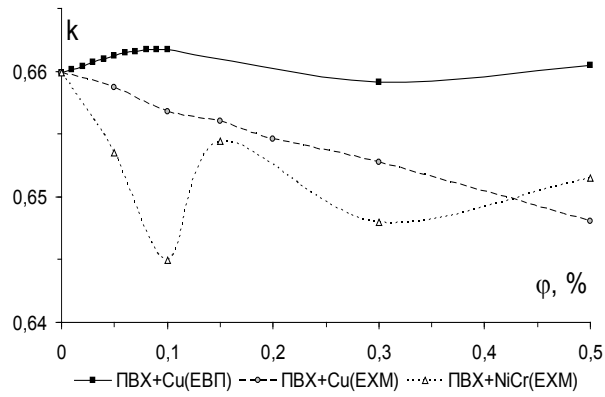


Рис. 1. Концентраційна залежність величини молекулярного пакування систем ПВХ(С65) + (Cu[ЕВП/ЕХМ], NiCr[ЕВП]) при $T = 298$ К.

Методом ВАХ встановлено (рис. 2), що характерною особливістю залежності $\lg \sigma = f(\varphi)|_T$ при $T = 298$ К є наявність двох ділянок кривої: перша – знаходиться в діапазоні $(0 \leq \varphi \leq 0,06)$ об.%Cu і характеризується монотонним зростанням $(-12,54 \leq \lg \sigma \leq -12,38)$ величини σ ; друга – в області $(0,06 \leq \varphi \leq 0,10)$ об.%, де σ різко зростає $(-12,38 \leq \lg \sigma \leq -11,73)$, починаючи з $\varphi = 0,06$ об.%Cu. Згідно розрахунків величини k , показано, що при $(0 \leq \varphi \leq 0,10)$ об.%Cu для систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) спостерігається їх ущільнення, обумовлюючи хід досліджуваної кривої.

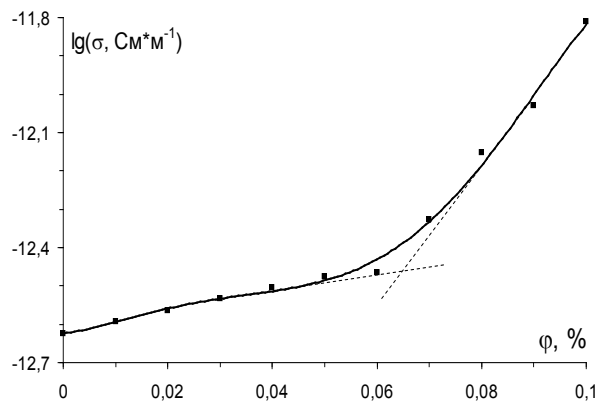


Рис. 2. Концентраційна залежність величини логарифма питомої об'ємної електропровідності систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $T = 298$ К.

Досліджено поведінку полімерних композитів в ТП, як зовнішнього джерела морфологічної гетерогенності структури ПКМ. Встановлено (рис. 3), що зміна температури в бік її збільшення, призводить до нелінійного зростання величини питомої об'ємної електропровідності ПМНК. Показано, що в околі точки склування, величина градієнта $\left. \frac{d\sigma}{dT} \right|_{\varphi}$ для досліджуваних систем починає інтенсивно зростати. Встановлено кореляційний зв'язок типу: електропровідність – коефіцієнт молекулярного пакування $(\sigma = f[k]_{\varphi})$.

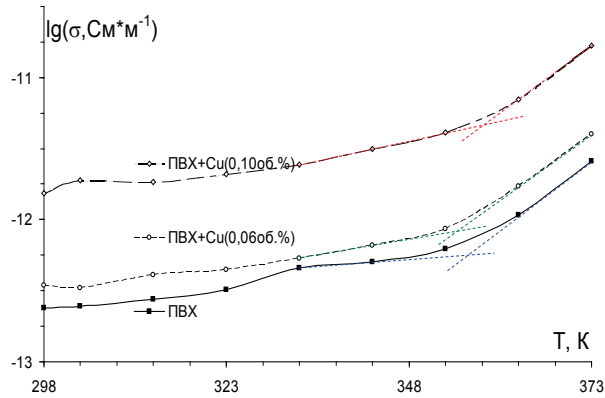


Рис. 3. Температурна залежність величини логарифма питомої об'ємної електропровідності систем ПВХ(С65)+ Cu(ЕВП).

З допомогою ДС, експериментально проаналізовані діелектричні властивості композитних матеріалів. Показано (рис. 4), що для ПВХ(С65)+ (Cu[ЕВП/ЕХМ], NiCr[ЕВП]) в діапазоні ($1 \leq \nu \leq 100$) кГц при $T = 298$ К, в залежності від фізико-хімічних характеристик нанорозмірного наповнювача, хід кривих $\varepsilon', \varepsilon'' = f(\varphi)_{\nu}$ має дещо різний характер, проте тенденція до їх нелінійного зростання зберігається. При цьому, залежності $tg\delta, \varepsilon'' = f(\varphi)_{\nu}$ мають схожий характер. Характерно, що по мірі зменшення ν , характер залежностей $tg\delta, \varepsilon'' = f(\varphi)_{\nu}$ змінюється (окрім систем ПВХ[С65]+ NiCr[ЕВП]), вказуючи на реалізацію релаксаційних процесів в композиті. Показано, що величина коефіцієнта молекулярного пакування напрямлено впливає на діелектричні властивості ПКМ.

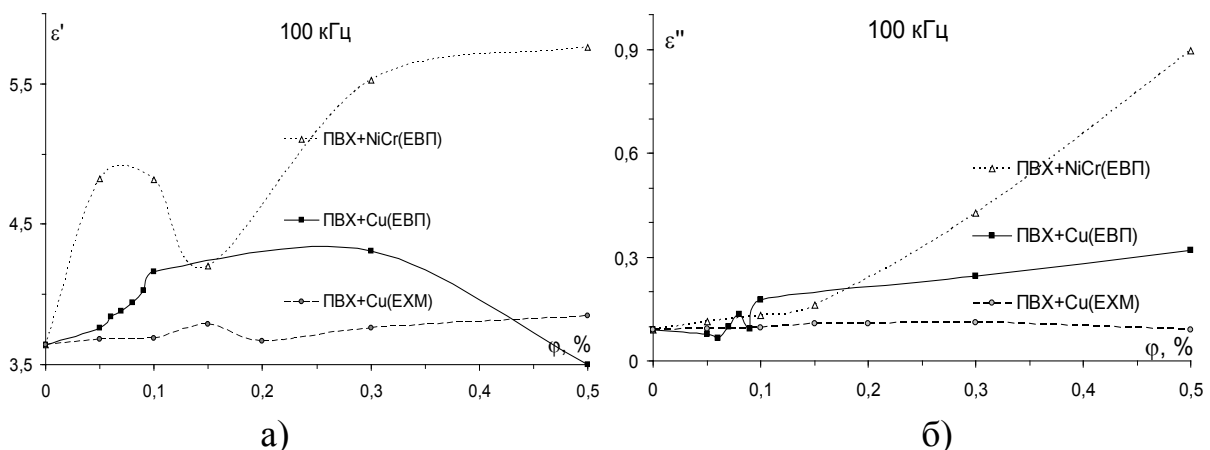


Рис. 4. Концентраційна залежність величини дійсної (а) та уявної (б) частини композитів при $T = 298$ К та $\nu = 100$ кГц.

Структурно-чутливим параметром, який характеризує процеси морфологічної гетерогенності, виступає також гнучкість макромолекул. Встановлено

кореляційний зв'язок між величиною сегменту Куна, що являється мірою гнучкості, та діелектричними характеристиками композитів, вказуючи на зміну кінетики структуроутворень ГПС.

Підтвердженням релаксаційного характеру процесу поляризації є наявність частотної дисперсії залежності $\varepsilon' = f(\nu) \Big|_{\varphi}$, яка носить спадаючий характер (рис. 5.а). Характерно, що з підвищенням частоти, все більший внесок в загальну поляризацію вносить її деформаційна складова, в той час як дипольно-орієнтаційна частка поляризації зменшується. Частотна дисперсія прослідковується і для величин $\text{tg}\delta, \varepsilon''$ композитів (рис. 5.б), максимальне значення яких залежить від частоти дії ЕП, типу і вмісту нанодисперсного наповнювача. Встановлено, що характер дисипації енергії ЕП структурою ПКМ зумовлений релаксаційними/міграційними та втратами на провідність, які характерні для систем з морфологічною гетерогенністю типу: полімер – МШ – наповнювач.

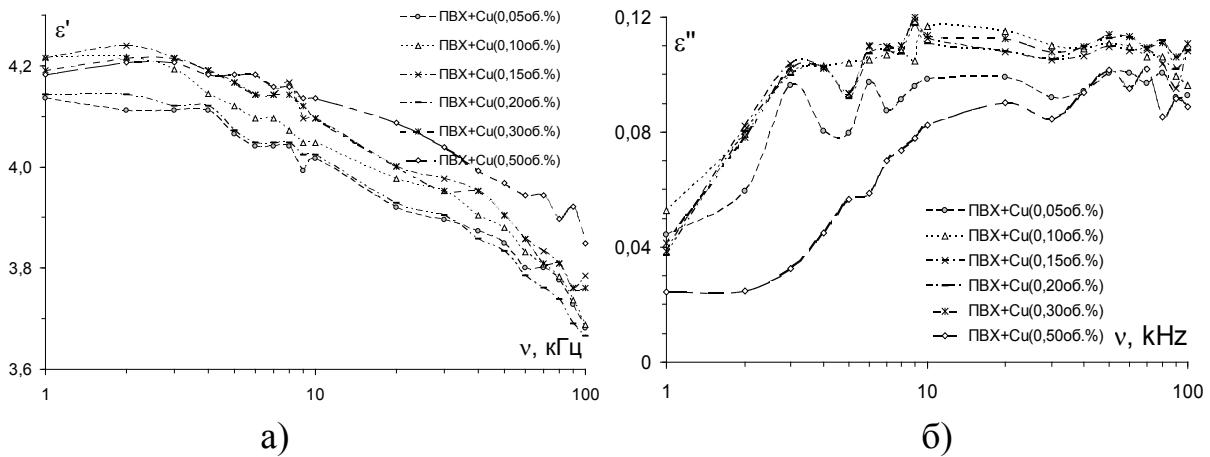


Рис. 5. Частотна залежність величини дійсної (а) та уявної (б) частини композитів $\text{PVX}(\text{C65}) + \text{Cu}(\text{EXM})$ при $T = 298 \text{ K}$.

Розраховано час релаксації структуроутворень ($[1,8 \leq \tau \leq 53,0]$ мкс) нанокompозитів типу $\text{PVX}(\text{C65}) + \text{Cu}(\text{EXM})$ та граничні параметри діелектричної проникності ($\varepsilon_0, \varepsilon_\infty$) таких матеріалів, які знаходяться в межах $(3,84 \div 4,03)$ і $(3,64 \div 3,82)$, відповідно. Аналіз даних характеристик свідчить про неоднорідність структури композитів. Такий спектр кінетичних елементів, як набір структурних морфоз композитів, власне і дає вклад в електрофізичні макрохарактеристики ПМНК.

Дія зовнішнього ТП на ПМНК показала, що залежності $\varepsilon', \varepsilon'', \text{tg}\delta = f(T) \Big|_{\varphi}$ носять зростаючий характер (рис. 6) завдяки розрихленню структури та збільшенню величини електропровідності матеріалу. Характерно, що величина градієнту $\left. \frac{d(\varepsilon', \varepsilon'', \text{tg}\delta)}{dT} \right|_{\varphi}$ збільшується за рахунок розморожування рухливості структурних елементів і, як наслідок, зростання дипольно-сегментальної складової поляризації композиту.

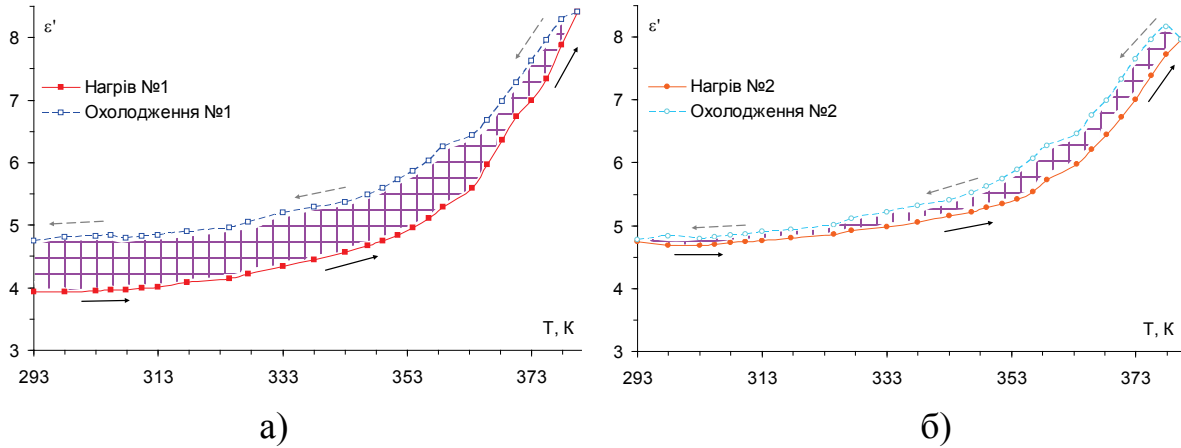


Рис. 6. Температурна залежність величини дійсної частини діелектричної проникності системи ПВХ + Cu(0,08 об.%) : нагрів №1 → охолодження №1 (а); нагрів №2 → охолодження №2 (б) при $\nu = 100$ кГц.

Дослідження релаксаційних процесів ГПС шляхом її циклічного нагрівання №1 (Н.№1) → охолодження №1 (О.№1) → нагрівання №2 (Н.№2) → охолодження №2 (О.№2) ($[293 \leq T \leq 380]$ К та 3 К/хв) показало наявність петлі гістерезису електрофізичних характеристик ($\sigma, \varepsilon', \varepsilon'', tg\delta$) ПКМ (рис. 6), як характеристики морфологічної гетерогенності таких матеріалів. Встановлено, що по мірі збільшення φ , спостерігається нелінійне зростання величини дисипації енергії ЕП. При цьому, площа петлі гістерезису зменшується з кожним наступним термоциклом.

На основі модельного підходу морфологічної гетерогенності наповнених полімерів, встановлено взаємозв'язок між мікро- та макропараметрами композиту.

Оскільки полімер в об'ємі за рахунок ємності C_1 володіє властивістю нагромаджувати енергію ЕП, а МШ, окрім ємності C_2 , характеризується активним опором R_2 , схему заміщення кластера П – МШ представлено у вигляді послідовно з'єданого конденсатора C_1 з паралельним контуром $C_2 - R_2$. Діелектрична проникність П і МШ, а також їх питомі електропровідності складають величини $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ і σ_1, σ_2 , відповідно.

Аналіз процесу зарядки-розрядки кластера від джерела постійної напруги U показав, що відповідні заряди змінюються в часі t за законом:

$$q = C_1 U \left[1 - \frac{C_1}{C_1 + C_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau'_2}\right) \right]; \quad (1)$$

$$q = C_1 U \exp\left(-\frac{t}{\tau'_2}\right), \quad (2)$$

де $\tau'_2 = R_2(C_1 + C_2)$ – час максвеллівської релаксації нейтралізації нерівноважного заряду.

На основі запропонованої схеми заміщення охарактеризовано проходження струму через ГПС. Показано, що теоретичні розрахунки задовільно узгоджуються

з результатами експерименту. Встановлено, що ВАХ має лінійний характер, вказуючи на існування структур з власною провідністю. На основі квантово-механічного підходу розраховано імовірнісний характер утворення наночастинок вихідного полімеру, критичний розмір яких становить 18,4 нм. Показано їх вклад в процес морфологічної гетерогенності ГПС.

З врахуванням топологічних особливостей композиту, описано процес проходження змінного струму через систему П – МШ:

$$I_1 = \sigma_1 E_1 S_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_1 S_1 \frac{dE_1}{dt}; \quad (3)$$

$$I_2 = \sigma_2 E_2 S_2 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 S_2 \frac{dE_2}{dt} + \frac{U_2}{R_2}, \quad (4)$$

де E_1, E_2 – напруженість ЕП, яка пропорційна $e^{j\omega t}$; S_1, S_2 – площа поперечного перерізу П і МШ в кластері, відповідно.

Шляхом диференціювання виразів (3,4) визначена величина густини струму в кластері:

$$j = \left(\sigma_1 - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\tau} \right) \frac{U_{max}}{d_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5)$$

де $\tau = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_1 S_1 + \varepsilon_2 S_2 \frac{d_1}{d_2}}{\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 \frac{d_1}{d_2}}$; яка на (1 ÷ 2) порядки більша ніж у випадку постійного

струму, завдяки наявності струму зміщення.

У **четвертому розділі** наведені результати дослідження (ДТА/ДТГ) теплофізичних властивостей ГПС (питома теплоємність $[c_p]$ / питома зміна ентропії $[\Delta S]_p$ / ентальпії $[\Delta H_p]$ / енергії Гіббса $[\Delta G_p]$) в залежності від типу, вмісту нанодисперсних наповнювачів та інтенсивності дії ТП.

Встановлено, що різні марки ПВХ, по-різному поведуть себе в залежності від зміни температури (3 К/хв). Проте, спільною особливістю динаміки таких систем є нелінійне зростання величини питомої теплоємності полімерів, що свідчить про різну ступінь гетерогенності таких систем.

При цьому, для композитів на основі ПВХ(С65) спостерігається дві ділянки залежності $c_p = f(T)|_{\varphi}$ з явно вираженими максимумами (рис. 7.а). Встановлено, що характер залежності обумовлений зміною морфологічної гетерогенності таких систем, що характеризується типом релаксаторів, які приймають участь в релаксаційному процесі, їх кількістю та ступенем вільності.

В свою чергу, аналіз температурної залежності зміни питомої ентропії досліджуваних полімерних систем показав (рис. 7.б) зростаючий характер $\Delta S_p = f(T)|_{\varphi}$ незалежно від марки ПВХ та вмісту нанодисперсного наповнювача.

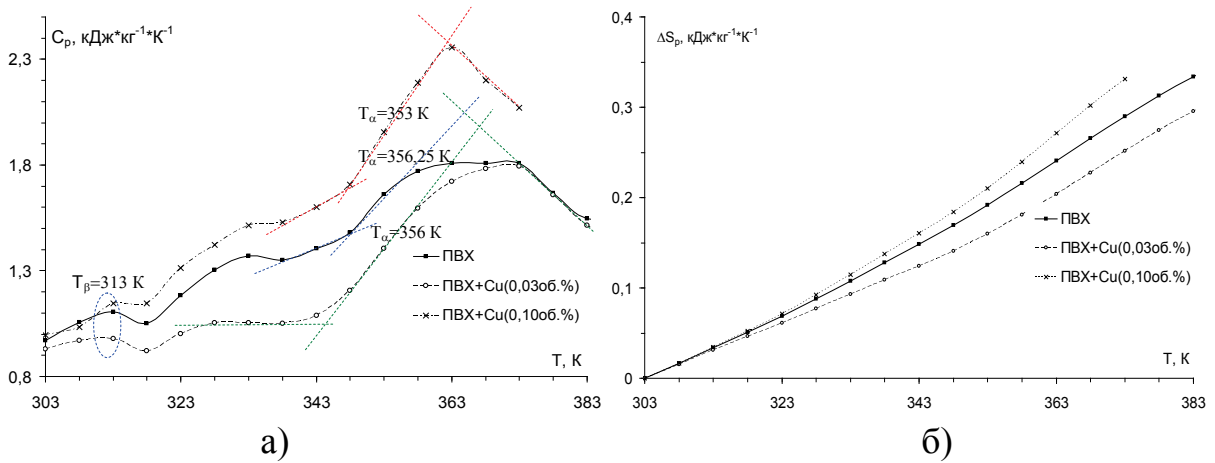


Рис. 7. Температурна залежність величини питомих теплоємності (а) та зміни ентропії (б) систем ПВХ(С65)+Сu(ЕВП) при $p \approx 1$ атм.

Показано (рис. 7.а), що для систем ПВХ(С65)+Сu(ЕВП) в області $(303,0 \leq T \leq 318,0)$ К характерний β -процес релаксації. При цьому, у випадку $(0 \leq \varphi \leq 0,10)$ об.%Сu не відбувається суттєвого зміщення температури переходу T_β ($[313,0 \leq T_\beta \leq 315,5]$ К), однак змінюється величина інкремента Δc_β теплоємності процесу (табл. 1).

На основі рівняння

$$E_\beta \approx (0,30 \pm 0,05)E_K s + B, \quad (6)$$

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 ланок в сегменті Куна; B – деякий параметр; проаналізовано вплив нанодисперсного наповнювача на гнучкість макромолекул ПВХ, як структурно-чутливого параметру неоднорідності систем. Це враховано у вигляді когезійної та адгезійної складових, як:

$$E_\beta = [(0,30 \pm 0,05)E_K s + B][1 - \psi] + E_f \psi + E_{адз}, \quad (7)$$

де ψ , E_f – молярна частка та ентальпія сублімації нанодисперсного наповнювача; $E_{адз}$ – адгезійна складова взаємодії на межі поділу фаз полімер – метал. Величину енергії активації представлено у вигляді $E_\beta = \Delta H_\beta^{ендо} Ms$ (де $\Delta H_\beta^{ендо}$ – приріст ентальпії процесу β - релаксації; M – молярна маса мономерної ланки).

Значення $E_{адз}$ знаходили припустивши, що наночастинка має форму кулі радіуса R і об'єм V . Знаючи відстань між атомами міді r_{Cu} , визначали їх кількість n на поверхні наповнювача площею S . Виконання умови, що $r_{Cu} \approx r_{Cl}$ (де r_{Cl} – відстань між атомами хлору в макромолекулі ПВХ) дало змогу з'ясувати характер взаємодії атома Сu з атомом Сl та визначити адгезійну складову процесу як $E_{нано} = E_{Cu-Cl} n_{Cu}$ (де E_{Cu-Cl} – енергія зв'язку Сu–Сl; n_{Cu} – кількість атомів наночастинки Сu, яка приймає участь у взаємодії), врахувавши поправки згідно теорії вільного об'єму.

З умови, що донорно-акцепторна взаємодія Сu–Сl не деформує

внутрішньомолекулярні зв'язки макромолекули, виходячи з термохімічного циклу утворення ГПС, у відповідності до закону Гесса, встановлено, що енергія зв'язку $E_{Cu-Cl} = 0,75$ eВ і $E_{Cu-Cl} < E_{C-X}$ (де X=C, H, Cl).

Показано (табл. 1), що введення нанодисперсного наповнювача в полімерну матрицю сприяє нелінійному зростанню гнучкості макромолекул в порівнянні з вихідним полімером. При цьому, на залежності $s = f(\varphi)_{T=T_g}$ спостерігається три ділянки: перша – в області $(0,01 \leq \varphi \leq 0,03)$ об.%Cu, де число мономерів, які характеризують величину сегменту зростає; друга – для $(0,03 \leq \varphi \leq 0,06)$ об.%Cu, де величина s зменшується; третя – при $\varphi \geq 0,06$ об.%Cu, де жорсткість зростає.

Таблиця 1

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

Згідно рівняння Больцмана-Арреніуса $\left(\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \right] \right)$ проведено

обрахунок часу β -релаксації τ структурних елементів ГПС (табл. 1) та встановлено кореляційний зв'язок між кінетичною (τ) та термодинамічною (s) складовими гнучкості макромолекули. Така ж тенденція спостерігається і для об'єму V_{β} та молекулярної маси (ММ) M_{β} кінетичного елементу структури, який приймає участь в β -релаксації (табл. 1). Відповідні величини розраховували згідно співвідношень:

$$\frac{V_{\alpha}}{V_{\beta}} = \frac{\Delta H_{\alpha}}{\Delta H_{\beta}}, \quad \frac{M_{\alpha}}{M_{\beta}} = \left(\frac{T_{\alpha}}{T_{\beta}} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (8)$$

де V_{α}, M_{α} – об'єм та ММ структурного елементу, який приймає участь в α -релаксації (табл. 2); $\Delta H_{\alpha}, \Delta H_{\beta}$ – зміна величини енергії активації при α і β -релаксації, відповідно; T_{α} – температура склування. Розрахунки показали, що

величини V_β, M_β знаходяться в межах $(0,15 \div 0,67) \text{ нм}^3$ та $(0,99 \div 4,68) \cdot 10^3$ а.о.м., відповідно.

Обраховано кількість статистичних сегментів $z = \frac{V_\beta}{V_s}$ (де $V_s = V_{\text{моно}} s$, $V_{\text{моно}}$ – об'єм статистичного сегменту та мономерної ланки, відповідно), які приймають участь в релаксаційному процесі (табл. 1). Показано, що кінетична одиниця, яка задіяна в β -переході, менша від величини сегменту Куна. Це свідчить про локальний характер β -релаксаційного процесу та дрібномасштабність руху елементів структури в межах статистичного сегменту.

Власне такі мікропараметри ПВХ-систем, як $V_\beta, M_\beta, V_s, z, s, \tau$ і являються формуючими елементами комплексу теплофізичних властивостей ПМНК та відповідними флуктуаційними характеристиками гетерогенності їх структури.

При цьому, встановлено, що β -перехід в ГПС виступає джерелом зародження елементів кооперативного руху структуроутворень, який реалізується при α -процесі склування. Показано, що наповнення ПВХ нанодисперсною міддю (ЕВП) призводить до нелінійного зменшення температури склування T_α в порівнянні з вихідним ПВХ. При цьому, $\frac{T_\beta}{T_\alpha} = (0,88 \div 0,89)$.

Обрахунок величини інкремента теплоємності α -переходу показує (табл. 2), що для неї характерні дві ділянки: перша – в області $(0 \leq \varphi \leq 0,03)$ об.%Cu спостерігається різке зростання Δc_α ; друга – при $\varphi \geq 0,03$ об.%Cu залежність $\Delta c_\alpha = f(\varphi)|_p$ спадає (окрім зразків з $\varphi = [0,08; 0,10]$ об.%Cu). Тенденцію до нелінійного зростання, в порівнянні з ПВХ, проявляє і величина температурного діапазону, який визначає ширину α -переходу. Існування інкремента теплоємності в області переходу вказує на співмірність часової шкали експерименту зі шкалою часу релаксаційних процесів. При цьому, таке поглинання теплової енергії полімерною системою, необхідне для реалізації рухливості сегментів і кооперативної рухливості груп атомів, перебудови ближнього порядку полімеру та зростання кількості ступенів вільності структуроутворень.

На основі моделі Вільямса-Ландела-Феррі розраховано величини часів релаксації τ та енергії активації E_α елементів структури ГПС в температурній області склування (табл. 2). Показано, що при $T = 360 \text{ К}$ та $(0 \leq \varphi \leq 0,10)$ об.%Cu спостерігається ідентичний характер залежностей $\tau, E_\alpha = f(\varphi)|_p$ і $T_\alpha = f(\varphi)|_p$.

Оцінено об'єм кінетичного елемента V_α та його ММ M_α (табл. 2), який приймає участь в процесі склування, згідно співвідношень:

$$V_\alpha = \frac{kT_\alpha^2 \Delta C_p^{-1}}{\rho(\delta T_\alpha)^2}; \quad (9)$$

$$M_\alpha \approx \frac{9RT_\alpha^2 \Delta C_\alpha}{(C(T > T_\alpha) \Delta T_\alpha)^2}, \quad (10)$$

де $\Delta C_p^{-1} = \frac{\Delta C_p}{C_p(T < T_\alpha)C_p(T > T_\alpha)}$ ($C_p[T < T_\alpha]$, $C_p[T > T_\alpha]$ – теплоємність системи при $T_\alpha < T$ і $T > T_\alpha$, відповідно); ρ – густина зразка; δT_α – півширина інтервалу склування; k – стала Больцмана.

Обрахунки показали зміну флуктуаційної гетерогенності полімерних систем, в залежності від вмісту наповнювача. Встановлено, що $V_\alpha > V_\beta$ (в 5 ÷ 7 разів), засвідчуючи кооперативність руху процесу склування. Визначена густина структуроутворень $\rho_\alpha^{akm} = \frac{M_\alpha}{V_\alpha}$, задіяних в процесі α -релаксації. Показано, що величина ρ_α^{akm} відповідає критерію, при якому $k \rightarrow 1$ (де k – коефіцієнт пакування).

Таблиця 2

Параметри α -релаксації систем ПВХ(С65)+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

Згідно ідей конформаційної статистики, отримано рівняння, що дозволяє оцінити вплив нанодисперсного металу на величину ефективної відстані між кінцями макромолекул ПВХ в процесі склування:

$$\langle h^2 \rangle = 2,312 \left(\frac{nM}{\rho_\alpha^{akm}} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (11)$$

і показано, що між кількістю макромолекул, які приймають участь в процесі, існує взаємозв'язок:

$$\frac{n_{ПВХ}}{n_{ПКМ}} = \frac{k_{\alpha(ПВХ)}}{k_{\alpha(ПКМ)}} \frac{V_{0(ПВХ)}}{V_{0(ПКМ)}} (1 - \psi), \quad (12)$$

де $k_{\alpha(ПВХ)}$, $k_{\alpha(ПКМ)}$ – коефіцієнт пакування структури ПВХ і ПКМ при T_α ; $V_{0(ПВХ)}$, $V_{0(ПКМ)}$ – об'єм макромолекулярного клубка вихідного і наповненого ПВХ при T_α , відповідно; ψ – масова частка нанодисперсного наповнювача в ПМНК.

На основі регресійного аналізу встановлено, що температурну залежність коефіцієнта об'ємного розширення $\beta = f(T)$ системи можна представити у вигляді $\beta = aT^b$, звідки:

$$V_0 = V'_0 \exp\left(a \frac{T_\alpha^{b+1}}{b+1}\right), \quad (13)$$

де $V'_0 = V_0|_{T \rightarrow 0}$.

Врахувавши, що при $T \rightarrow 0$ К ймовірність фізико-хімічної взаємодії на межі поділу двох фаз є мінімальною, встановлено співвідношення:

$$\frac{V_{0(\text{ПВХ})}}{V_{0(\text{ПКМ})}} = \exp\left(a_i \frac{T_{\alpha(\text{ПВХ})}^{b_i+1}}{b_i+1} - a_j \frac{T_{\alpha(\text{ПКМ})}^{b_j+1}}{b_j+1}\right), \quad (14)$$

де a_i, b_i та a_j, b_j – коефіцієнти степеневі функції $\beta = f(T)$ для ПВХ і ПКМ; $T_{\alpha(\text{ПВХ})}, T_{\alpha(\text{ПКМ})}$ – температура склування ненаповненого і наповненого ПВХ, відповідно.

Згідно моделі ланцюга гальмівного обертання з фіксованими валентними кутами, показано, що введення нанодисперсної міді призводить до нелінійної зміни гнучкості макромолекул ПВХ при T_α (табл. 2). При цьому, спостерігається три характерні ділянки: перша – в області ($0 \leq \varphi \leq 0,03$) об.%Cu має місце різке зростання величини довжини статистичного сегмента A ; друга – в області ($0,03 \leq \varphi \leq 0,06$) об.%Cu залежність $A = f(\varphi)$ носить спадаючий характер; третя – при $\varphi \geq 0,06$ об.%Cu величина A зростає, окрім ПВХ + Cu($[0,09; 0,10]$ об.%), для яких $A = 2,01$ нм і $A = 2,16$ нм, відповідно. Характерно, що на залежності $A = f(\varphi)$ існує максимум для систем ПВХ + Cu(0,03 об.%), де $A = 2,48$ нм. Це відповідає $s = 9,9$ мономерним ланкам, в той час як для ненаповненого ПВХ $A = 2,16$ нм і $s = 8,6$.

Як засвідчують результати дослідження концентраційної залежності величини питомої теплоємності c_p систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $T = 303$ К і тиску $p \approx 1$ атм (рис. 8.а) існує три ділянки зміни $c_p = f(\varphi)|_T$: так, в області ($0 \leq \varphi \leq 0,03$) об.%Cu теплоємність композитів зменшується по відношенню до вихідного ПВХ ($c_p = 0,97$ кДж \cdot кг $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$); при ($0,03 \leq \varphi \leq 0,06$) об.%Cu величина c_p нелінійно зростає і досягає свого максимуму ($c_p = 1,24$ кДж \cdot кг $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$) при $\varphi = 0,06$ об.%Cu; при $\varphi \geq 0,06$ об.%Cu величина теплоємності зменшується. З підвищенням температури ПМНК, характер залежності $c_p = f(\varphi)|_T$ відповідно змінюється. На основі моделі Дебая та методів молекулярної динаміки, обраховано власні частоти коливань структурних елементів ГПС.

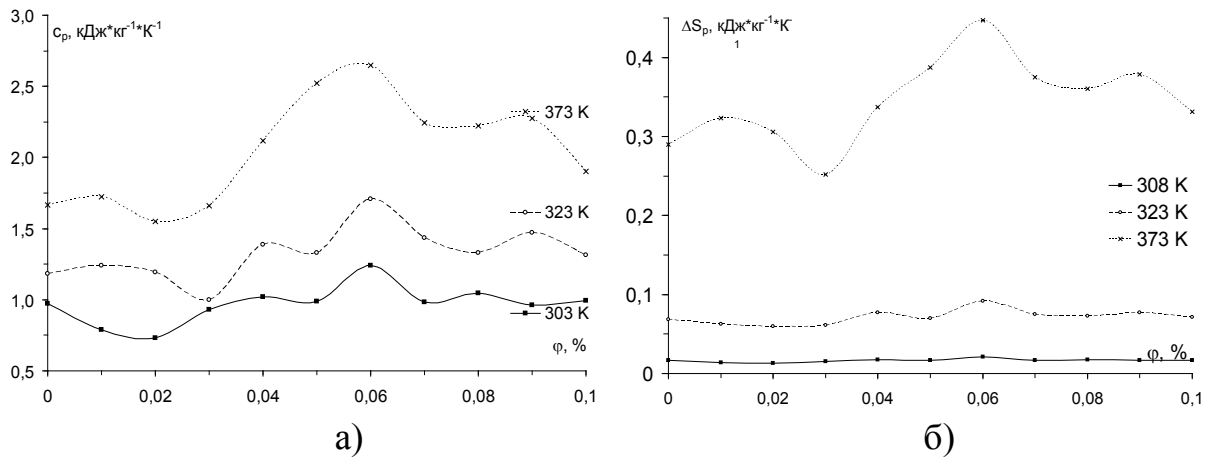


Рис. 8. Концентраційна залежність величини питомих теплоємності (а) та зміни ентропії (б) систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $p \approx 1$ атм.

В ізотермічному наближенні, обраховано термодинамічні параметри систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП). Показано, що характер залежності ізотерм $c_p = f(\varphi)|_T$ (рис. 8.а) і $\Delta S_p = f(\varphi)|_T$ (рис. 8.б) схожий між собою. Встановлено, що для досліджуваних систем при $(308 \leq T \leq 313)$ К характер зміни $\Delta H_p = f(\varphi)|_T$ лінійно корелюється $(|r_{\Delta H_p, \Delta c_p}| = 0,89)$ з $(c, \Delta S)|_p = f(\varphi)|_T$. Показано, що домінуючим фактором релаксаційного процесу являється ентальпійна складова. Аналіз концентраційної залежності сегменту Куна показав, що гнучкість макромолекул композитів впливає на відповідні термодинамічні параметри.

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 ($[0,01 \leq \varphi \leq 0,50]$ об.%Cu/NiCr), відбуваються нелінійні зміни електрофізичних характеристик композитів, зокрема електропровідності (постійне ЕП), діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат (змінне ЕП). Встановлено існування зони інтенсивного зростання питомої об'ємної електропровідності ($\sigma = 3,43 \cdot 10^{-13}$ См·м⁻¹) для систем ПВХ(С65) + Cu(ЕВП) при $\varphi \geq 0,06$ 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 ($1 \leq \nu \leq 10$) кГц спостерігається втрата орієнтаційної, в той час як при більш високих частотах, домінує деформаційна складова поляризації. Аналіз залежностей ε'' , $\text{tg} \delta = f(\nu)$ 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 ПВХ(С65) + Cu(ЕХМ) знаходиться в діапазоні ($1,8 \leq \tau \leq 53,0$) 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 ($3,84 \div 4,03$) і ($3,64 \div 3,82$), відповідно.

4. Вперше досліджено кінетику електропровідної та діелектричної релаксацій нанокompозитів під впливом циклічного температурного поля ($[293 \leq T \leq 380]$ К). 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 18,4 нм, 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 коливальних елементів структури ($[1,04 \div 2,46] \cdot 10^{12}$ с⁻¹) та відповідні їм характеристичні температури ($[49,8 \div 117,9]$ К), при $T = 298$ К. 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 $3 \div 20$ і її можна напрямлено регулювати.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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.

Автором виготовлено зразки та досліджено їх діелектричні властивості, розроблено ПЗ, проведено узагальнення та обговорення результатів, підготовку статті.

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.

Автором проведено дослідження впливу топології фази наповнювача на діелектричні властивості ГПС.

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.

Автором досліджено та проаналізовано дисипативні процеси в ПВХ-системах при наявності слабких електричних полів.

5. Максимцев Ю.Р. Вплив зовнішнього електричного поля на теплофізичні властивості пластифікованого полівінілхлориду / Ю.Р. Максимцев, Б.Б. Колупаєв, О.М. Волошин, *T.G. Lyashuk* // Фіз. конденс. високомол. сист. Наук. зап. РДГУ. – 2010. – №14. – С. 39-42.

Автором досліджено вплив електричного поля на теплофізичні властивості композитів.

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.

Автором досліджено динаміку гетерогенності ПВХ-систем.

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.

Автором проведено дослідження електрофізичних властивостей полімерних композитів.

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.

Автором досліджено теплофізичні властивості ПКМ.

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.

Автором проаналізовано вплив нанодисперсних наповнювачів на термодинаміку ПВХ-систем.

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

Автором досліджено критеріальні умови зародження структурної впорядкованості композитів.

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. Sidletskyu* // Metallofiz. noveishie tekhnol. – 2019. – V.41, №1. – P. 121-137.

Автором проведено дослідження впливу нанорозмірних наповнювачів на дисипативні процеси ГПС.

12. *Ляшук Т.Г.* Технологія одержання наноконпозиційних 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 наноконпозиції: 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 наноконпозитов 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 двофазних 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 структурообразования гетерогенных систем на основе линейных полимеров / *Т.Г. Ляшук, Б.Б. Колупаев* // 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. Колупаев Б.Б. Вплив нанодисперсного металу на гістерезисні явища в полімерних композитах / *Б.Б. Колупаев, 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. Головка, 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.

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. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2020.

У дисертаційній роботі подано результати досліджень впливу морфологічної гетерогенності на релаксаційні та теплофізичні властивості ПВХ, наповненого нанодисперсними $\text{Cu}(\text{ЕВП}/\text{ЕХМ})$ та $\text{NiCr}(\text{ЕВП})$. Методами ВАХ, ДС при $(298 \leq T \leq 373) \text{ К}$ досліджено і проаналізовано електропровідні (σ) та діелектричні ($\varepsilon', \varepsilon'', \text{tg} \delta$) властивості ГПС. Показано, що вони залежать від величини вільного об'єму структуроутворень та СКА нанорозмірних наповнювачів. Встановлено кількісний взаємозв'язок між мікро- і макрохарактеристиками композитів, що дозволяє прогнозувати їх поведінку в постійному та змінному ЕП. На основі теорії Дебая, методами ДТА і ДТГ в діапазоні $(303 \leq T \leq 383) \text{ К}$ проведено дослідження теплофізичних властивостей $([c, \Delta H, \Delta S, \Delta G]_{p \approx 1 \text{ атм}})$ ПМНК. Встановлено кількісний взаємозв'язок між α та β -релаксацією ПВХ-систем. На основі регресійного аналізу, теорії вільного об'єму досліджено вплив морфологічної гетерогенності на величину жорсткості макромолекул ПВХ і її роль у формуванні релаксаційних та теплофізичних властивостей композиту.

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

ABSTRACT

Lyashuk T.G. Influence of morphological heterogeneity on relaxation and thermophysical properties of nanofilled polyvinyl chloride. – 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”. – 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 PVC-systems. In addition to the structural features that predetermined the heterogeneity of the composites, nanodispersed fillers, electric (constant/variable) and temperature fields acted as additional factors. HPSs were obtained on the basis of PVC, containing nanodispersed metal powders (Cu, NiCr) in the amount of $(0,01 \leq \varphi \leq 0,50)$ vol.%, which were synthesized by EEC and/or ECM.

Electroconductive (specific volumetric electrical conductivity σ) and dielectric (real ε' and imaginary ε'' components of dielectric constant, tangent of dielectric loss angle $tg\delta$) properties of PVC-systems are investigated and analyzed by the methods of VAC, DS. The phenomenon of frequency dispersion of dielectric characteristics of composites has been established, which is caused by morphological heterogeneity and relaxation of the structure of the material. The area of onset of percolation of the electrical conductivity ($\sigma = 3,43 \cdot 10^{-13}$ S/m) of systems PVC(S65)+Cu(EEC) containing $\varphi \geq 0,06$ vol.% nanodispersed copper. By cyclic heating – cooling of the HPS in the range $(298 \leq T \leq 373)$ K, the presence of temperature hysteresis of quantities $\sigma, \varepsilon', \varepsilon'', tg\delta$, due to the relaxation properties of the structural elements of the composite, was recorded. The effect of filler concentration on the thermodissipation processes of PVC-systems was investigated. Using the results of dilatometric studies of composites, it is shown that the main factors influencing the character of the flow of electrophysical processes in the material are the free volume of structures and SKA of nanosized fillers.

Taking into account the morphological heterogeneity of the structure of the HPS, a model is proposed, by which a quantitative relationship between the micro- and macro characteristics of the composite is established. Using the elements of the system approach, a comparative analysis of the calculations with the results of the experiment was performed, which allows to predict the behavior of the HPS in a constant/variable EF. The probabilistic character of the formation of additional morphological heterogeneities of the HPS in the form of 18,4 nm PVC nanoparticles is shown.

Using the DTA and DTG methods in the range $(303 \leq T \leq 383)$ K and $p \approx 1$ at, the investigation of thermophysical properties (specific heat $[c_p]$, specific change in the entropy $[\Delta S_p]$ / enthalpy $[\Delta H_p]$ / Gibbs energy $[\Delta G_p]$) of PVC-systems was carried out. On the basis of the Debye model, the limiting frequencies of the oscillation process and the corresponding characteristic temperatures are calculated. Relaxation processes of topological inhomogeneity of PCM are investigated. A quantitative relationship between the α and β -relaxation transitions of the PMNCs is established and it is shown that they are characterized by varying degrees of cooperative motion of structural elements. New model approaches have been proposed, with the help of which it is possible to evaluate the influence of the structure of HPS structures on the amount of rigidity of polymer macromolecules in the field of relaxation transitions, and also to approach the regulation of the complex of properties of the composite.

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

АННОТАЦИЯ

Ляшук Т.Г. Влияние морфологической гетерогенности на релаксационные и теплофизические свойства нанонаполненного поливинилхлорида. – На правах рукописи.

Диссертация на получение ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.19 „Физика полимеров”. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2020.

В диссертационной работе представлены результаты исследований влияния морфологической гетерогенности на релаксационные и теплофизические свойства ПВХ, наполненного нанодисперсными Cu(ЕВП/ЕХМ) и NiCr(ЕВП). Методами ВАХ, ДС при $(298 \leq T \leq 373)$ К исследованы и проанализированы электропроводящие (σ) и диэлектрические ($\epsilon', \epsilon'', tg\delta$) свойства ГПС. Показано, что они зависят от величины свободного объема структурообразований и СКА наноразмерных наполнителей.

Установлено количественная взаимосвязь между микро- и макрохарактеристиками композитов, что позволяет прогнозировать их поведение в постоянном и переменном ЭП. На основе теории Дебая, методами ДТА и ДТГ в диапазоне $(303 \leq T \leq 383)$ К проведено исследование теплофизических свойств $([c, \Delta H, \Delta S, \Delta G]_{p \approx 1 \text{ атм}})$ ПМНК. Установлена количественная взаимосвязь между α и β -релаксацией ПВХ-систем. На основе регрессионного анализа, теории свободного объема исследовано влияние морфологической гетерогенности на величину жесткости макромолекул ПВХ и ее роль в формировании релаксационных и теплофизических свойств композита.

Ключевые слова: морфологическая гетерогенность, топология, кинетическая активность, диссипация, структурная релаксация, свободный объем.

Підписано до друку 04.02.2021 р. Формат 60x84 1/16.
Папір офсет. Гарнітура «Times». Друк офсет.
Обл.-вид. арк. 1,9. Наклад 100 пр. Зам. 28.
Друкарня видавництва «Волинські обереги».
33028 м. Рівне, вул. 16 Липня, 38; тел./факс: (0362) 62-03-97.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єкта
видавничої справи ДК № 270 від 07.12.2000 р.
33028 м. Рівне, вул. 16 Липня, 38; тел./факс: (0362) 62-03-97.