

УДК 539

## Електрофізичні властивості полімерної композиційної системи на основі пентапласту та йодиду срібла

М. О. Рокицький, М. І. Шут, А. М. Шут\*

(Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,

\*Київський національний університет технології та дизайну )

АНОТАЦІЯ. Проведено експериментальні дослідження впливу теплових полів на електрофізичні властивості полімерних композитів системи пентапласт-дисперсний йодид срібла (AgI) з вмістом 0-100 % в діапазоні частот 0,1 - 10 кГц в температурному інтервалі 293 - 453 К. Отримані дані свідчать про різке зростання величини питомої електропровідності  $\sigma$  композитів пентапласт - AgI (більше трьох порядків величини) при  $T > 420$  К. На концентраційній залежності електропровідності має місце стрімке збільшення величини  $\sigma$  ( $T > 420$  К) для композитів, що містять  $C > 42$  % наповнювача, причому на частоті 10 кГц значення  $\sigma$  в 2 рази перевищують відповідні значення для частоти 0,1 кГц. В області концентрацій AgI  $0 < C < 42$  % при  $T > 420$  К також спостерігалось явище незначного зростання електропровідності.

АВСТРАКТ. Experimental researches of heat fields influence on electrophysical properties of polymer composites of penton - disperse silver iodide (AgI) system with volume filling from 0 to 100 % in 0,1 - 10 Hz frequency range from 293 to 453 K have been carried out. Received data indicates sharp increase of specific electroconductivity  $\sigma$  of penton - AgI composites (more than three orders of magnitude) at  $T > 420$  K. The sharp increase of  $\sigma$  ( $T > 420$  K) for composites, with volume filling of  $C > 42$  % on concentration dependence of electroconductivity is observed. At 10 KHz values of  $\sigma$  in 2 times exceeded corresponding values for 0,1 KHz. Phenomenon of negligible increasing of electroconductivity in  $0 < C < 42$  % concentration region at  $T > 420$  K is observed.

Проблема одержання електропровідних композиційних матеріалів не втрачає своєї актуальності, незважаючи на досягнення в області синтезу полімерів із власною провідністю, оскільки невисокі показники механічної міцності та хімічної стабільності обмежують можливість їх практичного використання.

В цьому аспекті перспективними можуть бути дисперсонаповнені композити на основі полімерів та речовин з фазовими переходами, зокрема, діелектрик - суперіонік

[1]. Керування параметрами фазових переходів в таких системах можливе за допомогою зовнішніх фізичних полів. Окрім того, властивості активних компонентів можуть істотно відрізнятися від аналогічних характеристик відповідних матеріалів, що може бути пов'язано, зокрема, з станом поверхні розділу фаз, проявом низько-розмірних явищ, взаємодією компонентів. Тому проведення досліджень у вказаному напрямку є актуальним, як з точки зору одержання нових фундаментальних знань, так і розробки перспективних матеріалів і технологій для потреб електроніки, надвисокочастотної техніки, приладобудування.

Метою роботи є вивчення особливостей електропровідності ( $\sigma$ ) системи пентапласт (3,3-біс(хлорметил)оксациклобутан)-AgI (суперіонний провідник з температурою фазового переходу 420 K) в частотному діапазоні 0,1 - 10 кГц в температурному інтервалі 293 - 453 K при вмісті наповнювача (С) від 0 до 100 (об.) %.

В якості полімерної матриці було обрано високомолекулярний полієфір - пентапласт (молекулярна вага 100000 - 250000). Завдяки симетричному розташуванню у просторі хлорметильних груп вздовж основного ланцюга (вміст хлору 45.5%) пентапласт стійкий до дії розчинників, а також характеризується високою теплостійкістю. За хімічною стійкістю пентапласт займає проміжне положення між фторопластом і полівінілхлоридом. Вироби з пентапласту не проявляють холоднотекучості, не мають внутрішніх напруг і здатні зберігати задані розміри. Пентапласт характеризується невеликою усадкою, малим коефіцієнтом лінійного розширення, високою стійкістю до стирання і низькою в'язкістю розплаву. Ступінь кристалічності пентапласта промислового виробництва становить близько 15 - 35 %.

Електричні властивості пентапласта близькі до властивостей поліетилентерефталата. Електропровідність пентапласта сильно залежить від ступеня кристалічності. При кристалізації питомий електричний опір розрахований за значенням залишкового струму, збільшується у 10 - 1000 разів [2]. Електричні властивості пентапласта зберігаються при високих температурах і в умовах підвищеної вологості.

Для виготовлення зразків використано порошкоподібний пентапласт промислового виробництва марки БП. Після диспергування та фракціонування з використанням сит марки УКС-СЛ-200 з діаметром комірок 50 та 40 мкм одержували механічні суміші порошків полімеру та наповнювача AgI марки "Ч". Дослідженнями методом оптичної мікроскопії показано, що дисперсний AgI переважно характеризувався розмірами частинок 2 - 8 мкм із формою, подібною до прямокутного паралелепіпеда із співвідношенням сторін 1:1:3 та 1:1:2. Оскільки дисперсний AgI проявляв певну здатність до агрегації з утворенням близьких до сферичних об'єднань (діаметр 40 - 60 мкм), безпосередньо перед виготовленням зразків його додатково диспергували. Для

видалення летких низькомолекулярних домішок порошок пентапласту перед змішуванням витримували в розрідженому повітрі протягом 24 год при температурі 323 К. Зразки системи пентапласт - AgI готували в р - Т - t режимі (тиск - температура - час): нагрівання зі швидкістю 3,5 К/хв., витримка при  $T = 483$  К протягом 15 хв за тиску 20 МПа; охолодження з розплаву зі швидкістю 0,5 К/хв ( 0,008 К/с), що відповідає технологічним умовам переробки композиту з урахуванням властивостей як наповнювача, так і полімерної матриці. Зразки для досліджень мали форму прямокутних паралелепіпедів з висотою 11,5 мм і основою перерізу 6,5 X 0,45 мм. На протилежні грані зразків наносили плівки срібла методом термічного випаровування у вакуумі, що виконували роль зворотних електродів. Дослідження електропровідності проводили за чотириконтактною методикою в температурному інтервалі 293 - 443 К.

Температурні та концентраційні залежності електропровідності<sup>1</sup> представлені на рис. 1, (а, б). Результати досліджень температурної залежності питомої електропровідності композитів пентапласт - AgI на частотах 0,1, 1 та 10 кГц (рис.1, (а)) свідчать про різке зростання величини  $\sigma$  (більше трьох порядків величини) для AgI при  $T > 420$  К, що пов'язано із стрибкоподібним збільшенням рухливості іонів срібла  $Ag^+$  внаслідок фазового  $\beta \rightarrow \alpha$  переходу AgI з діелектричного в суперіонний стан. На концентраційній залежності електропровідності (рис. 1, (б)) має місце стрімке збільшення величини  $\sigma$  ( $T > 420$  К) для композитів, що містять  $C > 42$  % наповнювача. Таке зростання можна пояснити перколяційним переходом внаслідок утворення суцільного кластера з частинок йодиду срібла в полімерній матриці. Про утворення такого кластеру в указаній області концентрацій наповнювача свідчать також результати досліджень концентраційних залежностей густини і пористості [3].

Слід відмітити, що характер концентраційних залежностей електропровідності від частоти для системи пентапласт - AgI якісно співпадає. Однак для композитів із вмістом наповнювача  $C > 42$  % на частоті 10 кГц значення  $\sigma$  в 2 рази перевищують відповідні значення для частоти 0,1 кГц.

В області концентрацій AgI  $0 < C < 42$  % при  $T > 420$  К також спостерігалось явище незначного зростання електропровідності композитів пентапласт - AgI (рис. 1, (а, б)).

Явище зростання електропровідності  $\sigma$  композитів при вмісті наповнювача  $C > 42$  % з підвищенням частоти пояснено на основі модельних уявлень адсорбційної релаксації подвійного шару та RC-ланцюга [4].

---

<sup>1</sup>Експериментальні дані отримані спільно з Мазуренко Р.В.

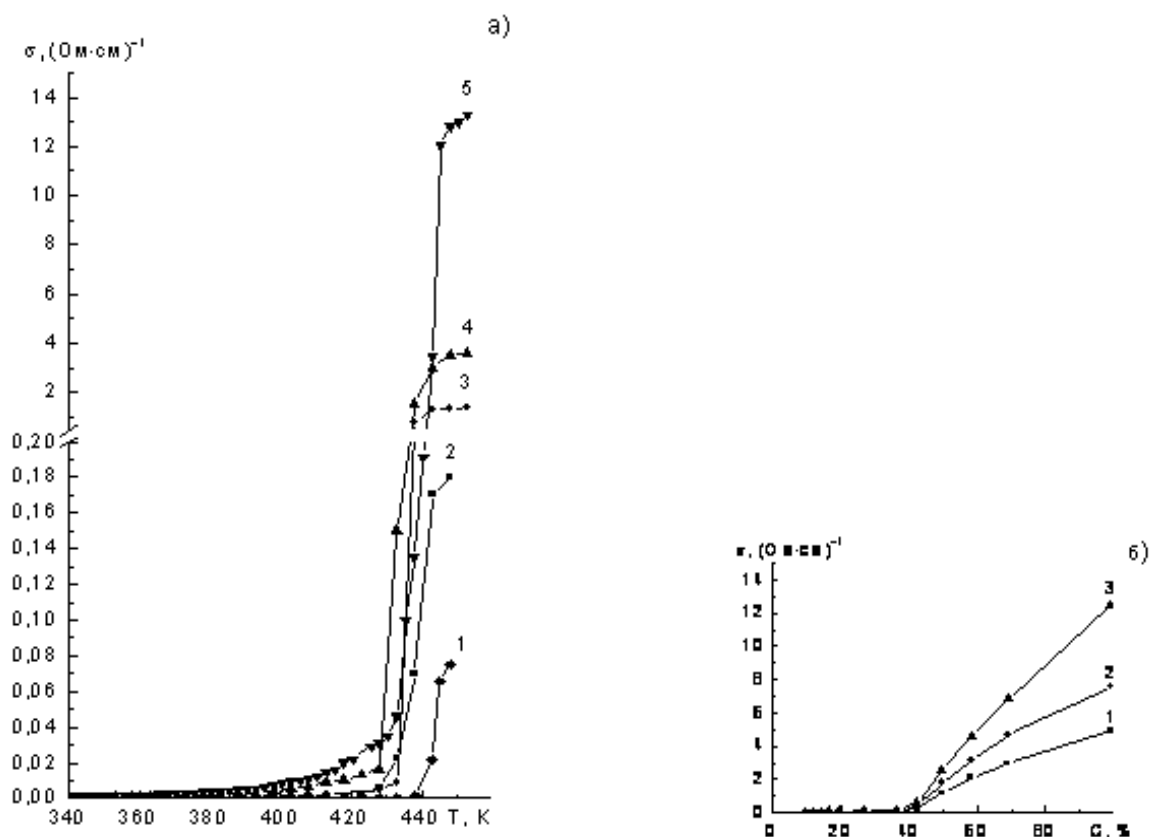


Рис.1. Температурні (а) та концентраційні (б) залежності питомої електропровідності  $\sigma$  композитів пентапласт - AgI. (а) Концентрація AgI, %: 1 - 36; 2 - 42; 3 - 50; 4 - 69; 5 - 100. (б) Температура, К - 443. Частота, кГц: 1 - 0,1; 2 - 1; 3 - 10.

Явище зростання електропровідності  $\sigma$  композитів при вмісті наповнювача  $C > 42$  % з підвищенням частоти пояснено на основі модельних уявлень адсорбційної релаксації подвійного шару та RC-ланцюга [4]. Згідно з запропонованою моделлю на межі поверхні розділу діелектрик/суперіонік (пентапласт/AgI) під впливом адсорбційної взаємодії відбувається зміна структури суперіонного провідника, обумовлена додатковим розупорядкуванням жорсткої підрешітки. За умов утворення неперервного перколяційного кластера з частинок наповнювача внаслідок взаємодії з полімером виникає матриця поверхневого шару з суперіоніка, що має підвищену здатність до електропереносу, внаслідок чого зростає його внесок в утворення подвійного шару та прискорюється розряд катіонів ( $Ag^+$ ) [5]. Окрім того, електропровідність у змінних полях є сумою двох складових - наскрізної  $\sigma'$ , (що, як правило, співпадає з електропровідністю на постійному струмі) та релаксаційної складової ( $\sigma_{rel}$ ):  $\sigma = \sigma' + \sigma_{rel}$ . В свою чергу, релаксаційна складова електропровідності визначається сукупністю релаксаційних процесів у полімері, наповнювачі та на міжфазній границі [6].

Згідно з моделлю RC-ланцюга, частинки провідного наповнювача інтерпретуються як резистори, а опір контакту між двома частинками (який складається з опору міжфазної границі та опору полімерного прошарку) - паралельно підключеними ємністю і резистором. Композит, таким чином, моделюється схемою, що містить велику кількість RC-ланцюгів, або один RC-ланцюг з узагальненими параметрами. З підвищенням частоти електропровідні шляхи, що являють собою нескінченний кластер, включають у себе прошарки між частинками, що призводить до їх спрямлення і зміни провідності системи [7].

Зростання електропровідності композитів в області концентрацій AgI  $0 < C < 42$  % при  $T > 420$  K подібне до раніше спостережуваного явища, виявленого в системі поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) - AgI. На нашу думку, таке зростання електропровідності композитів може пояснюватися наступними причинами:

- утворенням в матриці пентапласту випадкових "слабких" перколяційних містків із частинок AgI, які, як зазначалося вище, мають схильність до агрегації внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії. Можливість виникнення подібних ланцюгових провідних систем розглядалась у роботі [9]. У системах із провідними частинками дещо продовгуватої форми, якими є частинки AgI, та у системах, наповнених провідними волокноподібними матеріалами, ймовірність виникнення подібних містків значно підвищується. Слід відзначити, що при зменшенні об'ємного вмісту провідних частинок в таких композитах електричні контакти між ними можуть зберігатися навіть за малого вмісту наповнювача;

- дрейф іонів  $Ag^+$  в матриці пентапласту під дією електричного поля. У цьому випадку взаємодія дисперсних частинок наповнювача з полімерною матрицею створює умови для подолання рухливими іонами  $Ag^+$  поверхневого бар'єру на межі розділу фаз AgI/пентапласт, внаслідок чого в композиті реалізується іонна провідність, як у рідині з великою в'язкістю. Враховуючи, що характерною особливістю іонів срібла в полімерних композиційних матеріалах є схильність до міграції в умовах проходження струму [9], а також те, що у системі пентапласт - AgI при  $T > 420$  K полімерна матриця перебуває у високоеластичному стані (температура склування пентапласту 277 K), внаслідок чого рухливість іонів  $Ag^+$  значна, можна зробити висновок про високу імовірність електроміграції іонів срібла в середовищі полімерної матриці під впливом зовнішнього електричного поля;

- модульоване температурно-активаційними флуктуаціями тунелювання заряду через полімерний прошарок товщиною  $10^{-9} - 10^{-8}$  м за відсутності прямих контактів між провідними частинками. Допущення базується на результатах досліджень електропровідності вуглецево- та металонаповнених ПКМ [10];

- стимульованою інжекцією іонів  $Ag^+$  у матрицю пентапласту, чому може сприяти виникнення 'чних тисків на межі розділу полімер/суперіонік внаслідок значної різниці коефіцієнтів теплового розширення матриці та наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою [11]. Однак, поряд із цим значення порогу перколяції для досліджуваної системи (Сс 42 %) на 11 % нижче, ніж для системи ПХТФЕ - AgI [12] для якої поріг перколяції настає за вмісту 53 % наповнювача при однаковому розмірі частинок AgI і різного розміру частинок полімера - 45 та 0,2 мкм відповідно.

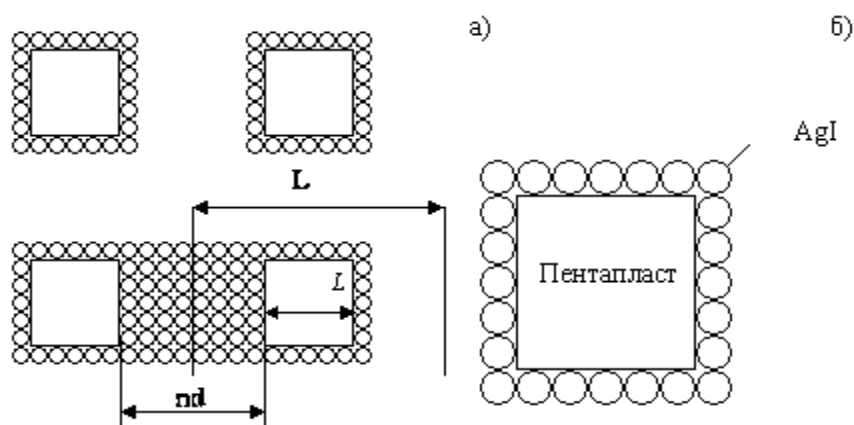


Рис.2. Каркасна модель системи пентапласт - AgI.  $D$  - період макрорегулярності,  $L$  - лінійний розмір частинки пентапласта,  $nd$  - товщина стінки каркасу,  $n$  - кількість шарів наповнювача в стінці каркасу,  $d$  - лінійний розмір частинки AgI.

Однак, поряд із цим значення порогу перколяції для досліджуваної системи (Сс 42 %) на 11 % нижче, ніж для системи ПХТФЕ - AgI [12], для якої поріг перколяції настає за вмісту 53 % наповнювача при однаковому розмірі частинок AgI і різного розміру частинок полімера - 45 та 0,2 мкм відповідно.

Цей факт може бути пояснено на основі каркасної моделі, в рамках якої, у роботі [13] було показано, при збільшенні розмірів частинок полімеру (розмір частинок наповнювача залишається сталим) необхідна для формування неперервного перколяційного кластеру концентрація - зменшується.

Таким чином, експериментальні дослідження виявили значні зміни електрофізичних властивостей ПКМ в залежності від зміни температури, вмісту компонентів, їх структури та утворенню внаслідок активної взаємодії міжфазних шарів з особливою структурою і властивостями.

## Література

- [1] *В.В. Левандовський, П.П. Горбик, Л.К. Янчевський, О.В. Комащенко, І.В. Дубровін, М.В. Бакунцева, М.І. Шут, О.М. Собецька.* Особливості електричної провідності системи поліхлортрифторетилен - дисперсний йодид срібла. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського педінституту. Випуск 3. - Рівне: РДПУ, 1997. - с. 47-49.
- [2] *Ю.А. Мулин, И.К. Ярцев.* Пентапласт, Л.: Химия, 1975, 120с.
- [3] *Рокицький М.О., Шут М.І., Махно С.М., Левандовський В.В., Горбик П.П.* Тепло- та електропровідність композитів системи пентапласт - дисперсний суперіонний провідник (AgI) // Тезиси докладов XXII научной конференции стран СНГ "Дисперсные системы", Одесса: Астропринт. - 2006. - С. 285-286.
- [4] *Carbon Black - Polymer Composites: The Physics of Electrically Conducting Composites / Ed. by Sichel E.R.* New York, Basel: Marcel Dekker, 1982.
- [5] *Букун Н.Г., Вакуленко А.М., Укше А.Е.* Поводимость гетерогенных структур твёрдый электrolит - полимер // Электрохимия, Т. 19, № 6, 1981, - С. 834-838.
- [6] *В.А. Тимофеева, А.Б. Соловьёва, Н.А. Ерина и др.* Влияние шунгитового наполнителя на структуру и свойства полипропилена // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 9. Петрозаводск: КарНЦРАН, 2006, - С. 146-154.
- [7] *И.А. Чмутин, Н.Г. Рыбкина, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко.* Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 1996, Т. 38, № 2, - С. 291-296.
- [8] *Семко Л.С., Черныш И.Г., Вовченко Л.Л., Мацуф Л.Ю.* Электрофизические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита. // Пластические массы, 1991, № 8, - С. 20-23.
- [9] *М.В. Бакунцева, П.П. Горбик, О.В. Комащенко, В.В. Левандовський, С.М. Махно, О.М. Гаркуша, академік НАН України О.О. Чуйко.* Дослідження електропровідності системи поліхлортрифторетилен - дисперсний йодид срібла. // Доп. НАН України, 1998, № 3, - С. 78-81.
- [10] *И.А. Чмутин, С.В. Летягин, В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко.* Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия (обзор) // Высокомолекулярные соединения, 1994, Т. 36, № 4, - С. 699-713.
- [11] *О.М. Гаркуша, П.П. Горбик, В.В. Левандовський, Р.В. Мазуренко, М.О. Рокицький, Л.К. Янчевський, академік НАН України О.О. Чуйко.* Термічно стимульовані коливання розмірів у системі поліхлортрифторетилен - дисперсний йодид срібла. // Доп. НАН України, 2004, №5, - С. 143-146.
- [12] *Мауренко Р.В.* Автореф. канд. дис. - Київ, 2005.
- [13] *Мамуня Е.П.* Дисертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. Структура и свойства полимерных композиций с электропроводящими наполнителями. - Киев. 2003. - 330 с.

УДК 678.01:536

## Фононний та дифузійний механізми теплопереносу в композиціях на основі лінійних аморфних полімерів

Т. М. Шевчук, Б. Б. Колупаєв, М. А. Бордюк, Б. С. Колупаєв, В. А. Мащенко  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

АНОТАЦІЯ. Досліджено фононний та дифузійний механізми впливу структурних елементів макромолекул лінійних аморфних полімерів на процеси перенесення теплової енергії. З'ясовано роль ангармонічних ефектів у формуванні та теплопровідності систем. Показано, що між фононними та дифузійними процесами можлива інверсія при  $290 \text{ K} < T < T$

АВСТРАКТ. Influence of processes of diffusion of structural elements of macromolecules of linear amorphous polymers is studied on the processes of transference of thermal energy. The mechanisms of cooperation turn out in a macromolecule and above-molecular connections which influence on the temperature coefficient of heat-conducting.

### Вступ

Вивчення теплофізичних властивостей гетерогенних полімерних систем потребує розгляду особливостей їх структуроутворення [1-3], що дозволяє встановлювати функціональні залежності між структурою і властивостями композиту [4-6]. Існування флуктуаційних структур в системах на основі аморфних лінійних полімерів вказує на необхідність розгляду фононних та дифузійних процесів при перенесенні в них теплової енергії. Зокрема встановлено, що використання фононного механізму передачі тепла дозволяє отримати співвідношення для прогнозування величини коефіцієнту теплопровідності  $\lambda$  гетерогенних полімерних систем [7-9]:

$$\lambda = C_V \rho \left( \frac{\pi}{12} v_l l + \frac{\gamma_T}{\gamma_L} \frac{v_t d}{8} \right) + \frac{2}{9} \rho C_V \text{скел} \gamma_L l v_l, \quad (1)$$

де  $C_V$  — теплоємність;  $\rho$  — густина;  $v_l$ ,  $v_t$  — швидкість поширення поздовжніх і поперечних фононів;  $l$  — міжструктурна відстань кола головних валентностей;  $d$  —



міжмолекулярна відстань;  $\gamma_L$ ,  $\gamma_T$  — гратковий і термодинамічний параметри Грюнайзена,  $C_{V\text{скел}}$  — теплоємність скелетних коливань.

Однак, залишається нез'ясованим дифузійний механізм теплопровідності та оцінка кількісного співвідношення між  $\text{tmmmmhlh}$  та дифузійними процесами перенесення енергії в композиціях на основі аморфних полімерів.

### Експериментальна частина

Досліджували ПВХ суспензійної полімеризації марки С-65, очищений переосадженням із розчину, що дозволило позбутися низькомолекулярних домішок, залишків ініціатора, емульгаторів і захисних колоїдів. Як наповнювачі ПВХ був використаний дисперсний фосфогіпс (ФГ) [10]. Зразки для експериментальних досліджень готували методом механічного змішування ПВХ із мінеральними наповнювачами та з подальшим висушуванням у сушильній шафі і під вакуумом до сталої маси. Кількість введеного наповнювача контролювали ваговим методом. Композиції готували в Т-р-режимі [11].

Експериментально визначались механічні динамічні характеристики композицій, а саме швидкості поширення поздовжньої ( $v_l$ ) та поперечної ( $v_t$ ) ультразвукових хвиль та відповідні коефіцієнти їх затухання ( $\alpha_l$ ,  $\alpha_t$ ) [12].

Густина ( $\rho$ ) полімерних композиційних матеріалів ПКМ вимірювалася ділатометричним методом, в основу якого покладено метод гідростатичного зважування (відносна похибка вимірювань густини  $\varepsilon_\rho = 0,03$  % при  $\alpha = 0,95$ ).

Для широкотемпературних вимірювань теплофізичних величин використали модифікований автоматичний комплекс на базі серійних установок типу "ИТ-С-400"(ГОСТ 8.001-71) та "ИТ-С-400"(ГОСТ 8.001- 80), в основу принципу роботи яких покладено метод монотонного нагріву зразка, дозволив дослідити температурні залежності питомої теплоємності та теплопровідності композицій при контролі температури з точністю  $\varepsilon_T = 0,1$  %. Похибка вимірювань  $C_p$  не перевищує 1 %,  $\lambda$  — 3 % при  $\alpha = 0,95$  у всьому робочому діапазоні температур.

### Результати та їх обговорення

Для аналізу впливу температури на характеристики ПКМ при умові домінування фононного механізму перенесення теплової енергії визначимо зміну температурного коефіцієнту  $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$  системи. Виходячи із співвідношення (1), отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda}{\partial T} = & \frac{\partial C_V}{\partial T} \left( \frac{\pi}{12} \rho v_l l + \frac{\gamma_T \rho v_l d}{8 \gamma_L} \right) + \frac{\partial \rho}{\partial T} \left( \frac{\pi}{12} C_V v_l l + \frac{\gamma_T}{8 \gamma_L} + \frac{2}{9} C_{V\text{скел}} \gamma_L l v_l \right) + \quad (2) \\ & + \frac{\partial v_l}{\partial T} \left( \frac{\pi}{12} \rho C_{V\text{скел}} l + \frac{2}{9} \rho C_{V\text{скел}} \gamma_L l \right) + \frac{\partial \gamma_L}{\partial T} \left( \frac{2}{9} C_{V\text{скел}} \rho l v_l - \frac{\gamma_T C_V \rho v_L d}{\gamma^2} \right) + \frac{\partial v_t}{\partial T} \frac{\gamma_T C_V \rho d}{8 \gamma_L^2} + \end{aligned}$$

$$+\frac{\partial\gamma_T}{\partial T}\frac{\rho C_{V\text{скел}}v_l d}{8\gamma L} + \frac{\partial C_{V\text{скел}}}{\partial T}\frac{2}{9}\rho\gamma_L l v_l.$$

Таким чином, величина  $\frac{\partial\lambda}{\partial T}$  визначається температурною зміною параметрів, зокрема  $C_V$ ,  $C_{V\text{скел}}$ ,  $\gamma_L$ ,  $\gamma_T$ ,  $\rho$ ,  $v_l$ ,  $v_t$  на основі експериментальних даних [10] та згідно з (2). Основний вклад у зміну температурного коефіцієнта теплопровідності вносять величини  $\frac{\partial C_V}{\partial T}$ ,  $\frac{\partial v_l}{\partial T}$  і  $\frac{\partial v_t}{\partial T}$  при  $T < T_c$ , де  $T_c$  — температура склування. В області  $293\text{ K} < T < T_c$  величина  $\frac{\partial C_V}{\partial T} > 0$ ,  $\frac{\partial\gamma_L}{\partial T} > 0$ ,  $\frac{\partial C_V}{\partial T} > 0$ , проте температурні зміни  $\frac{\partial\rho}{\partial T} < 0$ ,  $\frac{\partial v_l}{\partial T} < 0$ ,  $\frac{\partial v_t}{\partial T} < 0$ . Таким чином, результуюча зміна  $\frac{\partial\lambda}{\partial T}$  за співвідношеннями (2) складним чином залежить від даних параметрів. Проведемо системний аналіз температурної залежності шуканих величин і в першу чергу  $\lambda$  і  $C_V$ . Експериментальне дослідження температурної залежності  $\gamma_L$ ,  $\gamma_T$ ,  $\rho$ ,  $C_{V\text{скел}}$  показує [11, 12], що при  $T < T_c$  величини  $\frac{\partial\rho}{\partial T}$ ,  $\frac{\partial\gamma_L}{\partial T}$ ,  $\frac{\partial\gamma_T}{\partial T}$  і  $\frac{\partial C_V}{\partial T}$  малі вищих порядків при  $v_l = \text{const}$  і  $v_t = \text{const}$ , а співвідношення (2) набирає вигляду:

$$\frac{\partial\lambda}{\partial T} \approx \frac{\partial C_V}{\partial T} \left( \frac{\pi}{12} \rho v_l l + \frac{\gamma_T \rho v_t d}{8\gamma_L} \right). \quad (3)$$

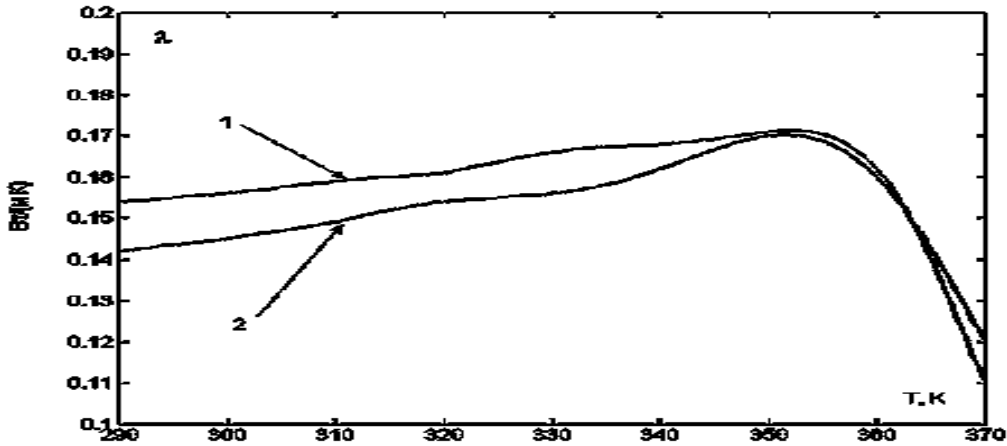


Рис. 1. Температурна залежність  $\lambda$  для систем: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ + 3,0 об. % ФГ.

Розглянемо температурну залежність  $\lambda$  для ПВХ і ПВХ + 3,0 об. % ФГ систем. Як видно з рис. 1, температурні залежності  $\lambda$  носять монотонний характер і в області температур  $T < T_c$  мають тенденцію до зростання. При  $T = T_c$  значення  $\lambda$  досягає максимуму, а наступне збільшення температури приводить до зменшення величини теплопровідності. Порівняння експериментальних і теоретичних (1) значень  $\lambda$  показує, що в температурному інтервалі 290 К – 320 К їх розходження складають 1 ÷ 5 %, а в температурному інтервалі 320 К – 370 К – 5 ÷ 7 %. При цьому встановлено, що при  $T$  в області температур  $290\text{ K} \leq T \leq 320\text{ K}$  в перенесенні тепла домінує фонний механізм. Характерно, що в діапазоні температур  $T_\beta \leq T \leq T_\alpha$ , де ( $T_\alpha$ ,  $T_\beta$

– відповідно температури  $\alpha$  та  $\beta$  переходу ПВХ) вклад міжмолекулярних взаємодій (поперечних фононів) у теплопровідність системи зменшується за рахунок посилення ангармонізму коливань структурних елементів макромолекул, а скелетних коливань ділянок макромолекул розмірами порядку  $\gamma_L l$  – зростає.

У кількісних співвідношеннях відповідні величини залежності  $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$  при  $290 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$  складають  $0,0004 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ , а для температурної області  $320 \text{ K} - 350 \text{ K}$  –  $0,0005 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ . В області температур  $T > T_\alpha$  зміна величини  $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$  становить  $(-0,001) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ . Відповідні значення для системи ПВХ + 3,0 об. % ФГ –  $0,0002 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ ;  $0,0003 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$  і  $(-0,0009) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ . Проведені розрахунки  $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$  на основі співвідношення (2) дають наступні значення для ПВХ:  $3,45 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ ;  $4,63 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}/(\text{м}^2)$  і  $(-6,97 \cdot 10^{-6}) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ . Відповідно для системи ПВХ + 3,0 об. % ФГ отримаємо  $3,48 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ ;  $4,92 \cdot 10^{-6}$  і  $(-6,91 \cdot 10^{-6}) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ .

Таким чином, у першому наближенні розрахунок величини  $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$  доцільно проводити згідно із співвідношенням:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} \approx \frac{\partial \gamma_L}{\partial T} \left( \frac{2}{9} C_V \rho l v_l - \frac{\gamma_T C_V \rho v_L d}{\gamma^2} \right) + \frac{\partial \gamma_T}{\partial T} \frac{\rho C_V v_l d}{8 \gamma L}, \quad (4)$$

Тоді з умови, що  $\frac{\partial \gamma_L}{\partial T} > 0$ , а  $\frac{\partial \gamma_T}{\partial T} < 0$  у випадку вихідного ПВХ для розглянутих температурних областей отримаємо:  $0,00038 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ ;  $0,00031 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$  і  $(-0,00082) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ , а для системи ПВХ + 3,0 об. % ФГ:  $0,00024 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ ;  $0,00028 \text{ Вт}/(\text{м}^2)$  і  $(-0,0011) \text{ Вт}/(\text{м}^2)$ .

Таким чином експериментальні значення  $\frac{\partial \lambda}{\partial T}$  добре узгоджуються із розрахунками, виконаними згідно із співвідношенням (4).

Однак при  $T > T_\alpha$  вклад фононної складової у величину  $\lambda$  нелінійно зменшується. При подальшому зростанні  $T$  величина  $C_v$  прагне до сталого значення, тобто мало залежить від температури. Відповідно залежність  $\lambda = f(T)$  визначається в основному температурними змінами довжини вільного пробігу фононів. Враховуючи, що в цій області температур число фононів значне і зміна ця лінійна з  $T$ , ймовірність виникнення дифузійних процесів зростає, як і число структурних дефектів у системі [9]. При  $T_\alpha < T < T_n$  крім локальної починає інтенсивно реалізуватись і сегментальна рухливість структурних елементів, яка зростає за рахунок вакансійних та домішкових кластерів [1].

Якщо прийняти закон зміни концентрації вакансій від температури у вигляді [1]:

$$n = N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (5)$$

де  $E$  — енергія утворення вакансій;  $N$  – кількість структурних елементів, тоді при  $T = T_\alpha$  і  $E = 3 \cdot 10^{-20}$  Дж, величина  $n/N$  становить  $\sim 10^{-5}$ . Це вказує на те, що вакансії практично не взаємодіють між собою, перебуваючи на значних відстанях

одна від одної. Відповідно це дозволяє розрахувати величину коефіцієнта дифузії структурних елементів, як дисипативних структур, згідно із співвідношення:

$$D = \frac{l^2}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (6)$$

де  $\tau_0$  — час осілого життя структурного елементу (або вакансії);  $l$  — довжина вільного пробігу;  $E_D$  — енергія дифузійного елементу. Для розглянутих ПВХ-систем при  $T_\alpha < T < T_n$  [7],  $E_m \sim 10^{-20}$  Дж;  $\tau_0 \sim 10^{-10}$  с;  $l \sim 10^{-10}$  м відповідні значення  $D$  лежать в межах  $(4,83 - 4,26) \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

Значення коефіцієнта дифузії дають можливість визначити дифузійну складову теплопровідності полімерних систем, як:

$$\lambda = \frac{1}{2} C_V \rho D, \quad (7)$$

Проведені розрахунки згідно із співвідношенням (7) показують, що для вихідного ПВХ  $\lambda_{\text{дифуз}} = 8,39 \cdot 10^{-9}$  Вт/(м), для ПВХ + 3об.% ФГ -  $\lambda_{\text{дифуз}} = 7,23 \cdot 10^{-9}$  Вт/(м).

Таким чином, в ГПС на основі аморфних полімерів домінуючий вплив на величину коефіцієнта теплопровідності мають фононний механізм кінетики процесу. Відповідно для них величину  $\lambda$  доцільно розраховувати згідно із співвідношенням (7), а дифузійну складову — згідно з (7).

У найбільш загальному випадку теплопровідність систем на основі аморфних полімерів дорівнює:

$$\lambda = C_V \rho \left( \frac{\pi}{12} v_l + \frac{\gamma_T v_l d}{\gamma_L 8} \right) + \frac{2}{9} C_V \gamma_L l v_l + \frac{1}{2} C_V \rho D, \quad (8)$$

## Висновки

Встановлена роль фононного механізму та дифузії у перенесенні теплової енергії в полімерних системах на основі лінійних аморфних полімерів. Показано, що при  $T < T_\alpha$  основним є фононний механізм перенесення теплової енергії, ангармонічні ефекти призводять до зміни спектра фононів. Дифузійний механізм теплопровідності в склоподібному стані систем не впливає суттєво на величину теплопровідності, однак, при  $T \geq T_\alpha$  його роль у кінетиці процесу зростає.

## Література

- [1] *Френкель С.Я.* Молекулярная кибернетика / Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. — Львов: Свит, 1990. — 168 с.
- [2] *Неелов И.М.* Математическое моделирование конформационных свойств и динамики ориентированных полимерных цепей/ И.М. Неелов, J.H.R. Clarke, A.A. Даринский [и др.]// Высокомолекулярные соединения. — 1997. — Т. 39 (А), № 3. — С. 483 - 492.

- [3] *Готлиб Ю.Я.* Релаксационный спектр динамической модели дентримерной макромолекулы, состоящей из свободносочлененных жестких звеньев / Ю.Я. Липатов, А.И. Неелов // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45 (А), № 10. – С. 1668 - 1683.
- [4] *Гросберг А.Ю.* Неупорядоченные полимеры / А.Ю. Гросберг // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 176, № 2. – С. 129 - 166.
- [5] *Нечаев С.К.* Проблемы вероятностной топологии: статистика узлов и некоммутативных случайных блужданий / С.К. Нечаев // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 4. – С.369 - 405.
- [6] *Даринский А.А.* Броуновская динамика цепи полиэлектролита в продольном потоке / А.А. Даринский, М.Г. Сафьяникова // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т. 38 (А), №2. – С. 263 - 245.
- [7] *Колупаев Б.С.* Исследование переноса тепловой энергии в наполненном поливинилхлориде / Б.С. Колупаев, Н.А. Бордюк, Ю.С. Липатов // Композиционные полимерные материалы. – 1983. - № 19. – С. 3 - 7.
- [8] *Бордюк Н.А.* Влияние структурного ангармонизма на процессы переноса тепловой энергии в наполненных линейных гибкоцепных полимерах / Н.А. Бордюк, Т.Н. Шевчук, Б.С. Колупаев // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2005. – Вип. 11. – С.3 - 7.
- [9] *Шевчук Т., Бордюк М.* Вплив ангармонізму коливань структурних елементів макромолекул на теплопровідність наповненого полівінілхлориду / Тетяна Шевчук, Микола Бордюк // Вісник Львівського університету. Серія Фізична. – 2008. – Вип. 41. – С. 198 - 210.
- [10] *Бордюк Н.А.* Теплофизические свойства ПВХ, наполненного фосфогипсом и его модифицированными формами / Н.А. Бордюк, О.М. Волошин, Ю.С. Бестюк [и др.] // Пластические массы. – 1990. - № 8. – С.86 - 88.
- [11] *Бордюк Н.А.* Влияние давления прессования на вязкоупругие и механические свойства наполненного поливинилхлорида / Н.А. Бордюк, Б.С. Колупаев, О.М. Волошин // Физика и техника высоких давлений. – 1995. - № 3. – С. 49 - 58.
- [12] *Бордюк Н.А.* Теплофизические свойства модифицированного поливинилхлорида / Н.А. Бордюк, О.М. Волошин, Б.П. Демьянюк [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Т. 32 (А), № 6. – С. 1232 - 1237.
- [13] *Козлов Г.В.* Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г.В. Козлов, В.Ц. Новиков // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 7. – С. 717 - 764.
- [14] *Иванищук С.Н.* Исследование термодинамической совместимости системы поливинилхлорид-поливинилбутираль / С.Н. Иванищук, Н.А. Бордюк, Ю.С. Липатов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Т.32 (А), №3. – С. 497 - 500.