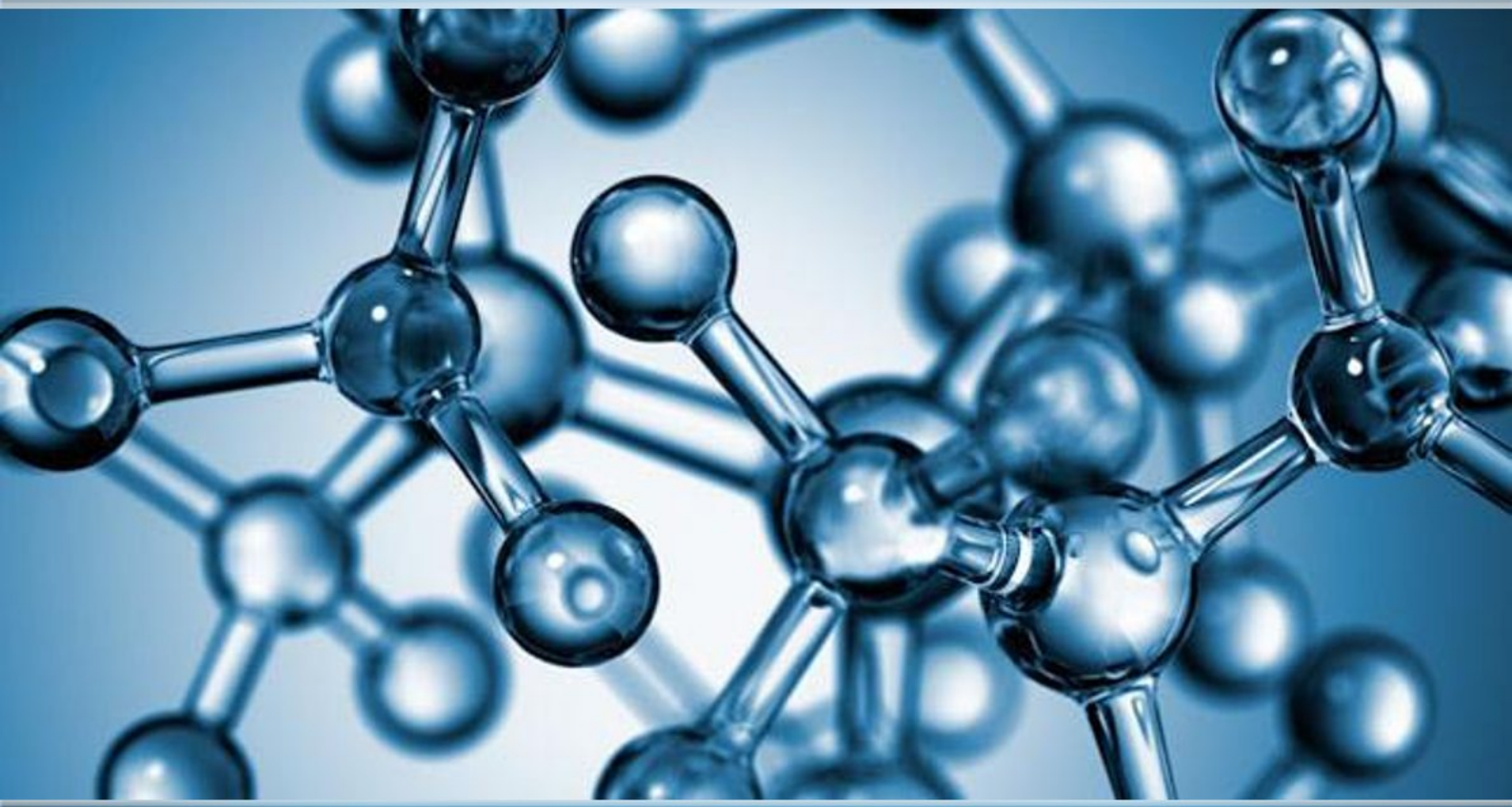
Валентин Сідлецький
Марта Павленко

ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ У ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМАХ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОДИСПЕРСНИМИ ЧАСТИНКАМИ МЕТАЛІВ



Методичний посібник

Міністерство освіти і науки України
Рівненський державний гуманітарний університет
Факультет документальних комунікацій, менеджменту, технологій та фізики
Кафедра фізики, астрономії та методики викладання

Валентин Сідлецький
Марта Павленко

Процеси структуроутворення у полімерних системах, модифікованих нанодисперсними частинками металів

Методичний посібник для організації дослідницької навчальної діяльності з фізики та астрономії для здобувачів вищої освіти з спеціальностей:
Е5 Фізика та астрономія, А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія),
А4.15 Середня освіта (Природничі науки)

Рівне – 2025

УДК: 538.9:539.21:544.77:620.92
С 34

Друкується за рішенням навчально-методичної комісії факультету документальних комунікацій, менеджменту, технологій та фізики Рівненського державного гуманітарного університету (протокол №2 від 27.10.2025 р.).

С34 **Процеси структуроутворення у полімерних системах, модифікованих нанодисперсними частинками металів.** Методичний посібник для організації дослідницької навчальної діяльності з фізики для здобувачів вищої освіти з спеціальностей: Е5 Фізика та астрономія; А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія); А4.15 Середня освіта (Природничі науки) / Автори-укладачі: В. Сідлецький, М. Павленко. – Рівне: РДГУ, 2025. – 95 с.

Автори-укладачі:

В. Сідлецький, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики, астрономії та методики викладання РДГУ;

М. Павленко, магістр фізики та астрономії спеціальності Е5 Фізика та астрономія факультету Документальних комунікацій, менеджменту, технологій та фізики РДГУ.

Рецензент: В.А. Мащенко – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри автоматизації, електротехнічних та комп'ютерно-інтегрованих технологій НУВГП.

Відповідальний редактор В.О. Мислінчук, кандидат педагогічних наук, доцент, завідувач кафедри фізики, астрономії та методики викладання РДГУ.

Методичний посібник призначений для організації самостійної науково-дослідницької діяльності з фізики та астрономії. Він буде корисний для вчителів, фізиків-практиків, учнів та здобувачів вищої освіти спеціальностей: Е5 Фізика та астрономія, А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія), А4.15 Середня освіта (Природничі науки).

Методичний посібник схвалений та рекомендований до друку кафедрою фізики, астрономії та методики викладання РДГУ (протокол №9(а) від 29 вересня 2025 р.).

Зміст

ВСТУП

Актуальність досліджень.

Властивості невпорядкованих структур, до числа яких відносяться й полімери та композиції на їх основі, відрізняються дуже широким спектром проявів. Така ситуація є відображенням принципової складності та ієрархічності структури подібних систем і, як наслідок, широкомасштабності проявів молекулярних рухів. Це, в свою чергу, пов'язано не лише з відмінністю у хімічному складі, але й зі специфікою структур ближнього порядку, особливо з мікронеоднорідністю полімерних систем, яка характеризується наявністю флуктуаційних і стабільних надмолекулярних структур.

Найважливіша морфологічна відмінність високомолекулярних сполук полягає в тому, що їх молекули складаються з великої кількості однакових атомних груп, які повторюються – елементарних ланок. Таким чином, для полімерів притаманна наявність двох типів взаємодій – валентних, що діють між хімічно зв'язаними структурними елементами і міжмолекулярних або фізичних (між сусідніми макромолекулами чи хімічно не зв'язаними атомними групами). У поєднанні з довголанцюговою будовою молекул ці взаємодії призводять до проявів специфічних властивостей, які суттєво відрізняють полімерні системи від низькомолекулярних [1, 2].

Одним із приципово важливих напрямів полімерного матеріалознавста у наш час є створення нанокомпозитів, модифікованих наночастинками різних типів. В якості таких наповнювачів перспективними виглядають нанодисперсні метали, які відкривають нові можливості для покращення властивостей та функціональності матеріалів [3-6]. Це обумовлено кількома важливими причинами. По-перше, наноматеріали володіють унікальними фізико-хімічними та механічними властивостями, які можуть значно підвищити міцність, теплопровідність, електричну провідність та інші характеристики полімерних композитів [7, 8]. По-друге, взаємодії між ноночастинками за своїм характером відрізняються від взаємодій між їх більш масштабними аналогами, оскільки проявляються на відстанях, співмірними з розмірами самих частинок.

Нарешті, імплантація неорганічних частинок нанометрових розмірів у полімерну матрицю у більшості випадків впливає на її властивості, що обумовлено зростанням поверхневої енергії включень по мірі зменшення їх розмірів [9, 10], і, як наслідок, посиленням інтенсивності взаємодій на межі поділу фаз «полімер–наповнювач» [11, 12].

Звідси слідує, що міжфазні явища відіграють ключову роль у формуванні структури нанокомпозитів, які включають наночастинки металів у полімерній матриці. Саме вони визначають механізми розподілу, взаємодії та узгодженості компонентів системи. Основні міжфазні явища включають [13-17]:

- диспергування та стабілізацію (процес диспергування визначає, рівномірність розподілу наночастинок у полімерній матриці; взаємодія міжфазних границь може призводити до утворення стабільних дисперсних систем, де наночастинки розподілені без агломерації);
- міжфазну адгезію (адгезія між полімерною матрицею та наночастинками відіграє важливу роль у створенні міцних міжфазних зв'язків, що впливають на механічні властивості композиту; висока адгезія дозволяє забезпечити ефективний обмін напруженнями між фазами);
- міжфазну міграцію (зміщення наночастинок у полімерній матриці може відбуватися під впливом зовнішніх впливів, таких як термічні чи механічні навантаження; це може призводити до змін розподілу та концентрації наночастинок у композиті);
- міжфазні зони (утворення міжфазних зон або областей, де структура відрізняється від оточуючої матриці, може виникнути внаслідок міжфазних явищ; ці зони можуть визначати механічні, термічні та електричні властивості композиту);
- коагуляцію та агломерацію (під впливом різних факторів, таких як термічні коливання чи зміни в розчині, наночастинки можуть об'єднуватися в більші агломерати, що може впливати на властивості композиту).

Останнім часом інтенсивність досліджень закономірностей формування наногетерогенної структури в полімерних композитах, зважаючи на їх

теоретичний і прикладний інтерес значно посилилась. Увага дослідників до модифікації полімерів наночастинками пов'язана з простотою їх введення, значною варіативністю властивостей та можливістю використання з цією метою незначної кількості модифікатора, що досить важливо за умов відсутності масштабного виробництва та високої вартості (у багатьох випадках) самих наночастинок.

Водночас, питання, що стосуються механізмів структуроутворення у полімерних металонанокомпозитах залишаються недостатньо вивченими. Вимагає більш детального з'ясування і відповідність реальному положенню справ тих теоретичних моделей, у рамках яких визначаються структурні характеристики наномодифікованих полімерних систем. Розв'язання цих задач допоможе у розумінні процесів, які відбуваються на рівні молекулярно-структурної організації полімерних композитів і визначити напрямок для подальших вдосконалень та оптимізації матеріалів з метою їхнього широкого практичного використання.

Мета і завдання посібника передбачають**:**

- дослідження впливу нанодисперсних металічних наповнювачів на процеси структуроутворення в полімерних композитах на основі полівінілхлориду (ПВХ);
- встановлення ролі фізико-хімічних властивостей, розміру та способу отримання наночастинок міді у процесах структуроутворення композитів;
- дослідження, із застосуванням модельних уявлень, процесів структуроутворення в межових шарах полімерних металонанокомпозитів із визначенням їх ролі у формуванні комплексу властивостей систем;
- аналіз ролі нанодисперсних металічних наповнювачів у регулюванні фізичних властивостей нанокомпозитів на основі ПВХ.

РОЗДІЛ І
СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

1.1. Міжфазні шари у полімерних нанокомпозитах

Полімерні нанокомпозити – композиційні матеріали з одним чи кількома нанодисперсними наповнювачами, розподіленими всередині полімерної матриці. Загальна ідея їх створення полягає в тому, щоб поєднати технологічність полімерів з необхідними матеріальними характеристиками наночастинок, з метою отримання матеріалів із покращеними макроскопічними властивостями та експлуатаційними показниками [18, 19].

Однією з нових концепцій нанокомпозитів є різке збільшення поверхні розділу між нанонаповнювачами і полімерами, коли принаймні один з характерних розмірів наповнювачів зменшується до нанометрового масштабу. Для наповнювачів сферичної форми площа поверхні розділу збільшується в 10^6 разів при зменшенні радіуса від мікрометра до нанометра [20, 21]. Таке різке збільшення площі міжфазного контакту посилює взаємодію між наповнювачами та полімерними ланцюгами, а полімери, розташовані поблизу міжфвзного шару (МШ), роблять значний внесок у макроскопічні властивості матеріалу нанокомпозитів [22]. Загалом під МШ будемо розуміти полімерні компоненти поблизу поверхні нанонаповнювача, які мають властивості, відмінні від властивостей об'ємного полімеру.

Відомо, що додавання невеликої кількості колоїдних наночастинок до розплавів полімерів значно покращує механічні, електричні та оптичні властивості, причому властивості такої суміші значно кращі, ніж кожного компоненту окремо. Це чітко вказує на те, що властивості нанокомпозиту не можна розглядати як середнє арифметичне властивостей його складових. Покращення властивостей матеріалу відбувається за рахунок МШ, що утворюється між нанонаповнювачами та об'ємними полімерами, де динаміка ланцюгів відрізняється від динаміки об'єму [23]. У роботі [24] було вперше безпосередньо

візуалізувано міжфазний адсорбційний шар навколо наночастинок за допомогою ПЕМ і досліджено кореляцію між міжфазними шарами різних структур та їхньою температурою склування T_g. Однак кількісне вимірювання динаміки полімера в міжфазному просторі нанокомпозитної системи наразі залишається складним завданням через дисперсність властивостей нанонаповнювача [25]. Тому для спрощення зосередимося на динаміці полімерного ланцюга поблизу плоскої підкладки. Всебічне розуміння поведінки цієї модельної системи може забезпечити простий шлях до розуміння динаміки ланцюга в міжфазних шарах реальних нанокомпозитів.

1.1.1. Динаміка ланцюгів у міжфазному проміжку

У нанокомпозитах між полімерними ланцюгами і поверхнею нанонаповнювачів існує взаємодії, включаючи хімічні, фізичні, дальнодіючі і короткодіючі [26-29]. На поверхні нанонаповнювача буде розташована певна кількість мономерів, положення яких фіксується поверхневою взаємодією полімер/нанонаповнювач (рис. 1.1). Коли полімерні ланцюги починають адсорбуватися на поверхні нанонаповнювача, їх скупчення біля поверхні все ще розріджене і має надлишковий вільний об'єм, що прискорює рух ланцюгів. Авторами [30] було кількісно оцінено ефективний локальний вільний об'єм на межі поділу фаз, ґрунтуючись на зменшенні діелектричної поляризації молекул зонда, які можна використовувати в адсорбованих шарах. Вони виявили, що температура склування T_g в ультратонкій плівці обернено пропорційна міжфазному вільному об'єму. Вільний об'єм може з часом зникнути після тривалого відпалу. При термодинамічній рівновазі полімерні ланцюги вже стабілізовані проти десорбції, коли зменшення ентальпії, спричинене взаємодією між полімерними ланцюгами і підкладкою, перевищує зменшення ентропії, спричинене конформаційним обмеженням [31]. Кількість точок адсорбції ланцюгів на підкладці становить приблизно $N^{1/2}$ (N – ступінь полімеризації) [32]. Адсорбція ланцюгів є незворотною на експериментальній часовій шкалі, оскільки десорбція всього ланцюга вимагає одночасної десорбції всіх адсорбованих сегментів [33].

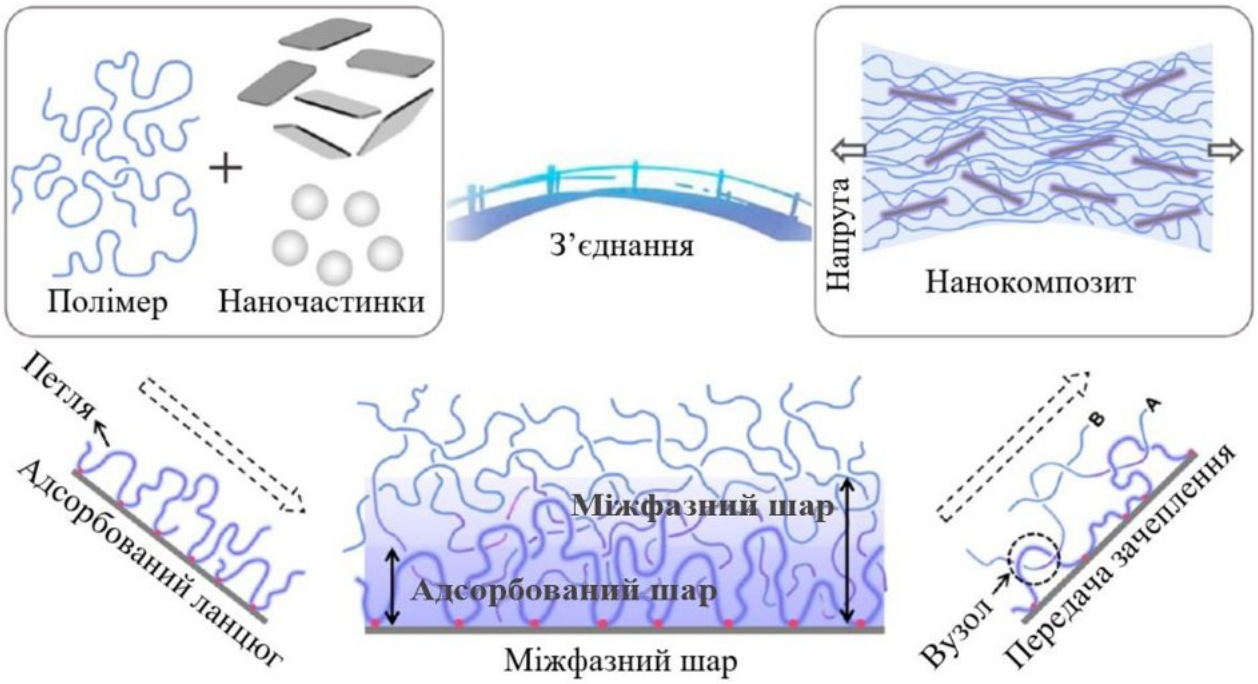


Рис. 1.1. Механізм утворення та перенесення міжфазного шару в нанокомпозитах.

У нанокомпозитах полімерні ланцюги можуть адсорбуватися на поверхні наночастинок внаслідок різних взаємодій, які значно обмежують рух ланцюгів. Адсорбовані ланцюги утворюють багато «петельних» структур, які забезпечують ефективні місця для переплетення з оточуючими полімерними ланцюгами. МШ утворюється шляхом вбудовування оточуючого ланцюга в адсорбований ланцюг. Релаксація полімерних ланцюгів в об'ємі відбувається під впливом переплетення макромолекул МШ, що покращує макроскопічні механічні властивості нанокомпозитів.

Рухливість полімерних ланцюгів, адсорбованих на підкладці, сильно обмежена, а їхній коефіцієнт теплового розширення надзвичайно низький. У роботах [34, 35] показано, що сила діелектричної релаксації молекулярного ланцюга адсорбційного шару майже дорівнює нулю, а значення T_g є дуже високим. У [36] спостерігали за дифузією адсорбційного шару полістиролу (ПС) за допомогою нейтронної рецесії і виявили, що після термообробки при 443 К протягом 3 днів дифузія була відсутня, що вказує на сильну обмеженість руху. Однак слід зазначити, що адсорбовані шари не є повністю нерухомими за певних обставин [37-43]. Поверхнево зв'язані ланцюги в розчині не є незворотньо адсорбованими і можуть використовуватись та обмінюватись на поверхні навіть в межах сильної адсорбції [37]. У [39] було запропоновано

просту кінетичну модель десорбції та адсорбції полімерів на пласкій поверхні і підтверджено передбачення моделі шляхом вимірювання десорбції полістиролу через шари поліізопрену. Було також виявлено, що десорбція ПММА була лінійною за час більше 6 годин зі швидкістю порядку 1%/год у розчині ПММА або чистому розчині CCl4 [40]. Крім того, при досить високих температурах відпалу також може проявлятися кінетика обміну зв'язаних полімерів. Спостерігалася майже повна відсутність довготривалої реорганізації зв'язаного шару полі(2-вінілпіридину) при 150 °C (~ T_g P2VP + 50 °C), але помітне зменшення товщини шару при 175 °C [41]. Крім того, частка зв'язаного полімера є спадною функцією часу відпалу і зменшується інтенсивніше за вищих температур і для менших молекулярних мас [42]. Безпосереднє спостереження десорбції розплавів полімерів за допомогою швидкої скануючої калориметрії показало, що адсорбовані шари нагрівалися зі сталою швидкістю до високих температур, при яких десорбція відбувається спонтанно [43].

Полімерні ланцюги, адсорбовані на підкладці, можуть утворювати багато «петельних» структур, які забезпечують ефективне місце для переплетення з оточуючими полімерними ланцюгами [44]. Коли навколишні ланцюги проникають у петлеву структуру, утворюється МШ між адсорбованим ланцюгом і вільним ланцюгом, як показано на рис. 1.1 [45]. Ланцюг *A* обплутується адсорбованим ланцюгом, утворюючи «петльову» структуру, а потім ланцюг *B* обплутується ланцюгом *A* [46]. Міжфазний ефект може передаватися всередину через переплетення ланцюгів МШ, що впливає на релаксаційну поведінку полімерних ланцюгів в об'ємі [47].

1.1.2. Структурні обмеження міжфазного шару

Утворення стабільної інтерфази відбувається не одразу після контакту полімерних ланцюгів з підкладкою (рис. 1.2а). Для слабополярних систем, таких як ПС, часовий масштаб адсорбції навіть перевищує на 10 порядків час сегментарної релаксації [48]. Спостереження за адсорбційною поведінкою ланцюгів ПММА на кварцовій підкладці за допомогою нейтронної рекції показали, що їх кінетика адсорбції була такою ж, як і у малих молекул [49].

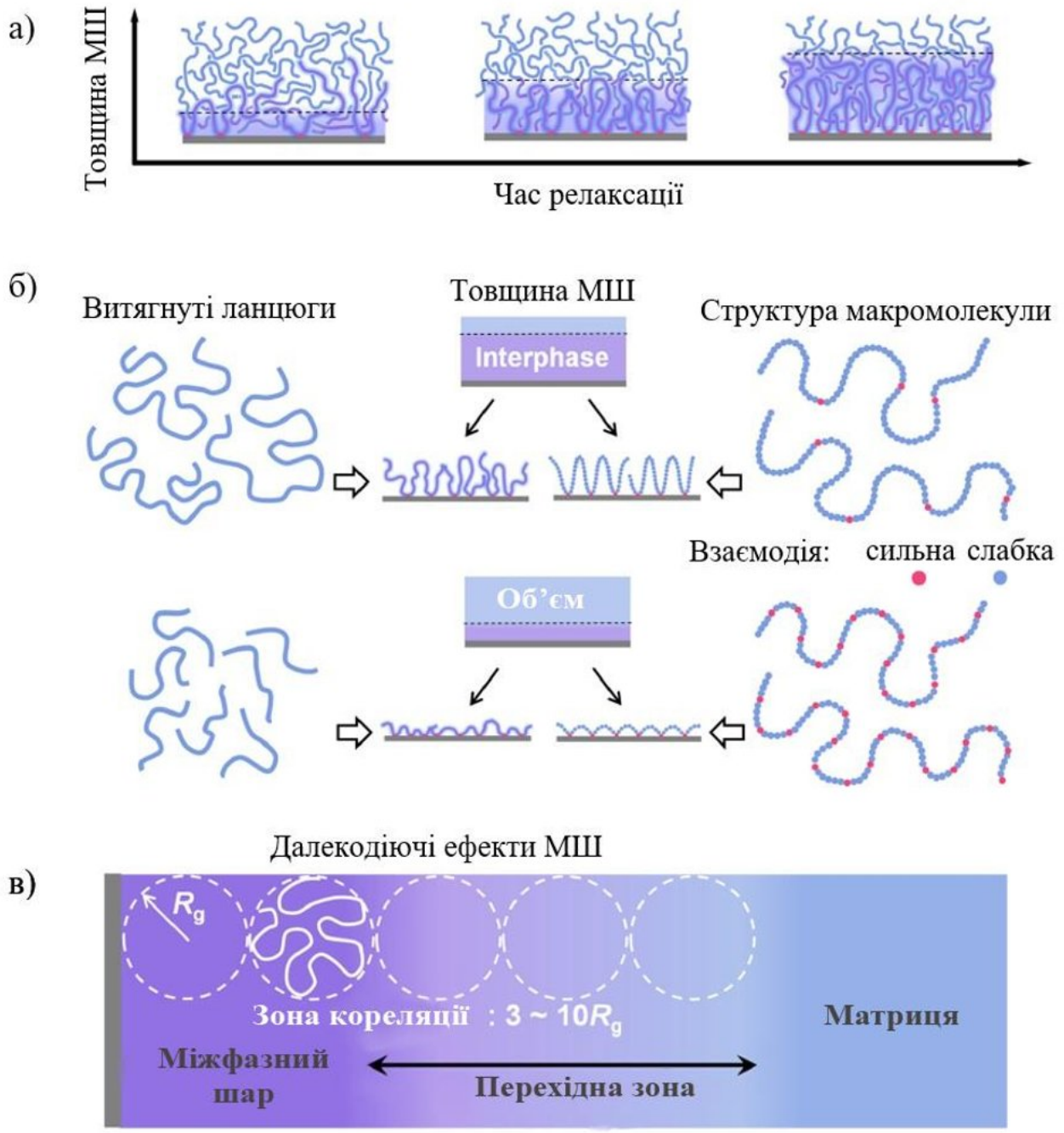


Рис. 1.2. Контроль структури та відстань поширення міжфазної границі:

а) вплив часу релаксації на товщину міжфазної плівки (товщина МШ зростає з часом термообробки, а потім виходить на плато; б) контроль товщини МШ шляхом регулювання структури адсорбованого ланцюга (товщина МШ збільшується зі збільшенням молекулярної маси полімерного ланцюга; водночас товщину МШ можна змінювати, регулюючи конформацію адсорбованого ланцюга); в) далекодіючі ефекти МШ (до цього часу в більшості літературних джерел повідомлялося, що відстань поширення МШ знаходиться в діапазоні 3-11 радіусів гірації R_g).

Товщина адсорбційного шару є функцією часу адсорбції, а функціональна форма має експоненціальний тип:

$$h_{мш}(t) = h(t_0) + \Delta h\left(1 - e^{-t/\tau}\right), \quad (1.1)$$

де $h_{мш}(t)$ – товщина адсорбційного шару в момент часу t, $h(t_0)$ – початкова товщина, Δh – максимальна товщина, на яку може збільшитися адсорбційний шар, і τ – характерний час адсорбції. Без урахування специфіки полімерних ланцюгів це рівняння добре описує адсорбційну поведінку багатьох звичайних полімерів, таких як ланцюги ПС і поліетилентерефталату (ПЕТФ) на металевих алюмінієвих підкладках і ланцюги ПС на підкладках з діоксиду кремнію [50].

Однак передумовою для застосування рівняння (1.1) є припущення, що конформація кожного полімерного ланцюга, адсорбованого на підкладці, є однаковою. Загалом, це не так. Ланцюги, які першими адсорбуються на підкладці, мають більш пласку конформацію і можуть бути закріплені на підкладці за допомогою великої кількості контактних ділянок [51]. Зі збільшенням кількості адсорбованих ланцюгів кількість контактних ділянок, доступних для пізніх ланцюгів, неминуче зменшується, що призводить до відмінних адсорбційних конформацій пізніх ланцюгів порівняно з ранніми [46]. На основі цього механізму було запропонувано розкласти процес адсорбції полімерних ланцюгів на підкладці на дві стадії [52]. На початку адсорбції, коли адсорбційних центрів багато, ланцюги легко адсорбуються, а товщина адсорбційного шару лінійно зростає з часом. На другій стадії більшість адсорбційних центрів вже зайняті, що перешкоджає подальшій адсорбції. У цьому випадку ланцюгова адсорбція вимагає великої конформаційної перебудови і навіть часткової десорбції вихідних адсорбційних ланцюгів. Швидкість адсорбції явно сповільнюється, а товщина адсорбційного шару з часом логарифмічно зростає. Ця модель підтверджується в процесі адсорбції підкладки, що контактує з розведеним розчином полімеру [53]. У [44] було досліджено залежність товщини міжфазного ($h_{мш}$) та адсорбційного ($h_а$) шарів від часу термічного відпалу плівки ПС, в якому остаточно досягається рівновага [54]. Зі збільшенням часу відпалу швидко зростали як $h_{мш}$, так і $h_а$. Однак при подальшому збільшенні часу відпалу стали очевидними відмінності між цими шарами. Величина $h_а$ залишалася незмінною, тоді як $h_{мш}$ повільно збільшувалася.

Товщина МШ також тісно пов'язана з молекулярною масою полімерних ланцюгів (рис. 1.2б). У [49] було досліджено МШ ПММА з термічним відпалом (165 °C > T_g) на кварцовій підкладці, використовуючи нейтронну рефракцію. Результати показали, що кінцева товщина МШ ($h_{мш}$) може бути зменшена до $h_a \approx N^{0,5}$ після тривалого термічного відпалу, де N – ступінь полімеризації. Аналогічну тенденцію спостерігали в [55] для ПС на підкладках Si, вказуючи на те, що полімерні ланцюги з N сегментами все ще зберігають ефективну статистику випадкових блукань поблизу підкладки. Дослідження адсорбції ПС на підкладці Si-H і SiO_2, де взаємодія між полімерними ланцюгами і підкладкою була значно слабшою, ніж у випадку ПММА на кварцовій підкладці показали [56], що товщина МШ також виявила сильну залежність від молекулярної маси. У роботі [54] досліджувалася кінетика адсорбції ПС з різною молекулярною масою при різних температурах. Результати показали, що для ПС з однаковою молекулярною масою підвищення температури відпалу може прискорити швидкість адсорбції, але максимальна товщина адсорбційного шару не залежить від температури відпалу: товщина зростає лише зі збільшенням молекулярної маси. Товщина МШ визначається як $h_{мш} = aR_g$, де величина a лежить в діапазоні 0,5-0,8.

Разом з тим конформація адсорбційного ланцюга може впливати на товщину міжфазного шару через топологічну взаємодію між структурами в адсорбційному ланцюзі (наприклад, петлями) і структурами в сусідніх неадсорбованих ланцюгах. Це підкреслює важливість конформації адсорбційного ланцюжка для довготривалих міжфазних ефектів. Зокрема, ланцюги в щільно зв'язаних адсорбованих шарах в основному приймають тісно розташовану петлеву конформацію, яка має високу щільність сегментно-твердих контактів для отримання великого виграшу в ентальпії [44, 54, 57]. Це спостереження дає змогу точно конструювати адсорбовані шари. У [58] було запропоновано регулювати товщину міжфазних шарів, змінюючи адсорбовану конформацію полімерних ланцюгів (рис. 1.2а). Вони випадковим чином включали n-гідроксистирол (ГС) в полістирольні ланцюги, де ГС утворював міцні водневі зв'язки з кремнеземом і, по суті, закріплювався на підкладці, в той час як стирольний

сегмент витягувався назовні, утворюючи петлеву конформацію. Регулюючи вміст ГС у довільному кополімері, можна регулювати витягнутість петель адсорбційного ланцюга. Адсорбовані ланцюги з більшими петлями можуть бути легко топологічно заплутані з сусідніми вільними ланцюгами, утворюючи зв'язок молекулярного руху, покращуючи міжфазну товщину.

1.1.3. Відстань поширення міжфазних взаємодій

Як зазначалося вище, адсорбовані ланцюги можуть утворювати дальні взаємодії через ланцюгові переплетення в міжфазній області, які впливають на поведінку ланцюгової релаксації в об'ємі полімера. Тому для створення високоефективних нанокомпозитів велике практичне значення має вивчення відстані поширення МШ з різною структурою (товщиною і взаємодією між ланцюгом і підкладкою).

Для ПММА на підкладці SiO_2 утворюються водневі зв'язки, що призводить до великої відстані перенесення міжфазних взаємодій. Використовуючи різні методи, було визначено глибини проникнення МШ для систем ПММА/SiO_2, що становили 250, 180, 80 і 60 нм відповідно [59-62]. Для системи зі слабкою взаємодією відстань поширення підкладки є надзвичайно малою, наприклад, у системі ПС/SiO_2 відстань поширення становить близько 20 нм [63]. При подальшому послабленні взаємодії підкладка навіть не впливає на рухливість полімерних ланцюгів, як у системі підкладки ПММА/Al [62].

Істотно, що сила взаємодії залежить від товщини МШ. Було проаналізовано взаємозв'язок між товщиною міжфазних прошарків і відстанню їх проникнення. Результати показали, що товщина МШ позитивно корелює з відстанню проникнення. Автори [47] нормуючи різні молекулярні маси на середньоквадратичну наскрізну відстань (R_e), виявили, що відстань поширення становить $1{,}5R_e$ ($\sim 4R_g$). До цього часу в більшості літературних джерел повідомлялося, що відстань поширення знаходиться в діапазоні $(3\div 11)R_g$ (рис. 1.2в) [64].

Однак в області поступового переходу від міжфазного стану до об'єму рухливість полімерних ланцюгів не є статичною, а являє собою градієнтний

розподіл, що важливо для розуміння природи міжфазного ефекту і дальнього переносу. Через брак експериментальних методів і методик було мало повідомлень про градієнт рухливості ланцюгів поблизу міжфазної границі. Дослідження впливу товщини адсорбованого шару (h_a) на градієнтний розподіл рухливості ланцюгів поблизу МШ, використовуючи поведінку поетапної кристалізації плівки поліетилентерафталату (ПЕТФ) показали [65], що існують три критичні товщини (h_s, h_{sb}, h_n) для ефекту ланцюгового руху плівок ПЕТФ. При першій товщині ($h_s = 13{,}6h_{мш} + 0{,}62R_g$) рухливість поверхневих ланцюгів починає пригнічуватися підкладкою, і температура поверхневої кристалізації зростає. На другій товщині ($h_{sb} = 7{,}0\ h_{мш} + 0{,}62R_g$) починається кристалізація. При третій товщині ($h_n = 4{,}2\ h_{мш}$) рух ланцюгів майже повністю гальмується і плівка не може кристалізуватися.

1.1.4. Міжфазні шари у нанокомпозитах полімерів

Макроскопічні властивості оптимізуються, коли розмір МШ відповідає усередненій відстані між нанонаповнювачами. Згідно з наведеними вище даними, можна виявити, що МШ має певну відстань поширення, і його вплив на рух ланцюга має градієнтний розподіл. Цей розмірний ефект МШ також притаманний і нанокомпозитам, контролюючи їх макроскопічні властивості.

Ефект розміру МШ в нанокомпозитах можна вивчати, регулюючи загальний параметр, яким є відносна кількість полімерів і наповнювачів. У нанокомпозитах зі сферичними наночастинками, випадково диспергованими в розплаві полімеру, відстань поділу (d) [66] між частинками може бути розрахована з випадкового розподілу сфер

$$d = D\left[\left(\frac{2}{\pi\varphi}\right)^{1/3} - 1\right], \tag{1.2}$$

де D – діаметр наночастинки, а φ – об'ємна частка наночастинок. Коли поділ досягає розміру ланцюга ($\sim 2R_g$), МШ між сусідніми наночастинками починають перекриватися, і полімерний місток спостерігається як в експериментах, так і в моделюванні [67-72]. Ефект зшивання призводить до того, що наночастинки в кінцевому результаті утворюють мережу, аналогічну до колоїдного

гелю (рис. 1.3). Напруження лінійної в'язкопружності для полімерних нанокомпозитів, яке можна кількісно передбачити за допомогою безпараметричної моделі, є сумою внесків полімерної матриці та каркасу наночастинок [68]. Було висунуто припущення, що покращення механічних властивостей полімерних нанокомпозитів спричинене суперпозицією упаковки та розтягування ланцюгів у міжфазному просторі та полімерних містків [67].

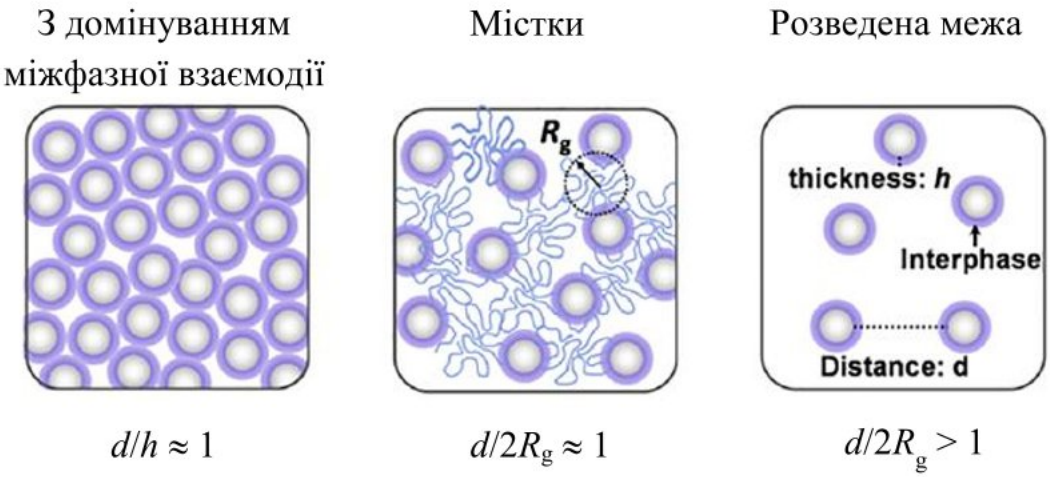


Рис. 1.3. Розмірні ефекти міжфазної границі в нанокомпозитах для різних режимів.

У роботі [73], використавши рентгенівську фотонну кореляційну спектроскопію для дослідження нанорозмірного руху наночастинок у розплавах поліетиленоксиду зі зміною фракції наночастинок (міжчастинкової відстані), було встановлено зв'язок між релаксаційною поведінкою наночастинок і механічними властивостями розплаву (рис. 1.3). При $\varphi = 2{,}5\%$ ($d/(2R_g) > 1$) ізольовані наночастинки демонстрували поведінку простої дифузії. Для полімерного нанокомпозиту з $\varphi = 25\%$, що знаходиться на межі $d/(2R_g) \approx 1$, релаксація наночастинок стає надзвичайно повільною і демонструє гіпердифузійну поведінку. Час релаксації руху наночастинок збільшився на порядки, а механічні властивості нанокомпозиту значно зміцнилися завдяки тому, що полімерні ланцюги з'єдналися з наночастинками, утворивши сітку. При $\varphi = 42\%$ ($d/(2R_g) < 1$) рух наночастинок більше не сповільнюється, а модуль зсуву (G') зростає на 3 порядки. Це пояснюється тим, що при такому високому значенні φ всі полімерні ланцюги практично безпосередньо контактують з

поверхнею частинки, і частинки перебувають в однаковому в'язкопружному середовищі. Результати молекулярного моделювання вивчення впливу відстані між частинками на релаксацію сегментів ланцюга з урахуванням температури склування T_g полімерних нанокомпозитів показало [74], що необхідно враховувати кілька пов'язаних масштабів довжини: а саме, міжчастинкову відстань d, і товщину $h_{мш}$. Коли МШ на сусідніх наночастинках перекриваються ($d/h_{мш} \leq 1$), міжфазний ефект є найбільш значущим. При $d/R_g < 1$ міжфазний ефект також відіграє важливу роль завдяки ефекту ланцюгового перекриття. І навпаки, при $d/2R_g < 1$, у відносно коротких ланцюжках містковий ефект не є очевидним.

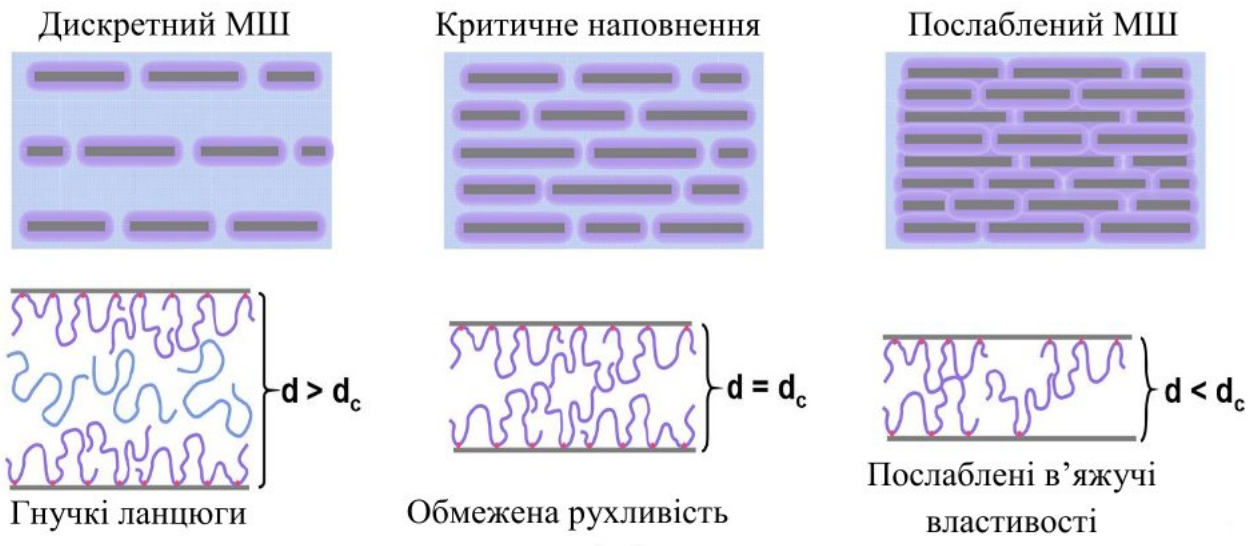


Рис. 1.4. Схематичні діаграми міжфазних зон для різних міжшарових відстаней.

Крім того, коли наночастинки з їх щільно зв'язаними полімерними шарами починають перекриватися, динаміка системи втрачає будь-які очевидні зв'язки з динамікою полімерних ланцюгів, що з'єднують наночастинки. Динаміка системи в цьому режимі є гелеподібною, але температурна залежність релаксації системи все ще підпорядковується співвідношенню Вільямса-Ландела-Феррі (ВЛФ). Модуль зсуву в середньочастотній області має степеневий характер з масштабним скейлінгом $G' \approx \omega^{0.2}$, практично незалежним від молярної маси полімеру. Ця поведінка перетворюється на арреніусівську з домінуванням частинок при ще вищих навантаженнях: тобто там, де значення d співмірне з

кунівською довжиною ланцюгів [75]. Варто зазначити, що такий просторовий розподіл наночастинок може бути використаний для значного покращення механічних властивостей напівкристалічних полімерів шляхом одночасного збирання наночастинок у три шари в режимі збагачення полімера.

Немонотонна залежність механічних властивостей від фракції нанонаповнювача є унікальною для анізотропних частинок. Точка максимуму може бути пов'язана зі структурним переходом від дискретного до неперервного МШ (рис. 1.4). Таке припущення зроблене у роботі [86], де досліджувалися нанокомпозити графен/ПММА. Було встановлено, що температура склування залишається сталою після того, як концентрація графену перевищує 5%. Подібні експериментальні докази можна знайти і для композитів полівінілацетат (ПВА)/монтморилоніт (ММТ). Для анізотропних наночастинок важливо визначити критичну частку наповнювача, при якій механічні властивості є оптимальними.

1.2. Теоретичні моделі міжфазних шарів

1.2.1. Модель Льюїса

У 1994 році Льюїс підкреслив важливість МШ нанометрової товщини, розглядаючи їх як області зі зміненою електрохімічною та електромеханічною поведінкою [77]. Було зроблене припущення, що навколо кожної наночастинки створюється шар Штерна і дифузний шар Гуя-Чепмена, які змінюють активність внутрішнього заряду [78, 79]. Наночастинка може стати зарядженою, будучи вбудованою в матрицю з іншими діелектричними властивостями. Матриця, що оточує наночастинку, реагує на це розвитком протилежного заряду, щоб компенсувати заряд наночастинки. Цього можна досягти або шляхом реорганізації електрохімічних процесів (тобто поляризації матеріалу, що оточує наночастинку), або шляхом створення шарів навколо наночастинки, якщо навколишня матриця містить рухливі іони. Перший шар іонів – це подвійний шар Штерна (або Гельмгольца), який утворюється на поверхні наночастинок. Другий, подвійний діелектричний шар, створюється навколо першого за рахунок розподілу позитивних і негативних іонів. Цей шар визначає

діелектричні властивості нанокомпозиту. Шари Штерна і Гуя-Чепмена, які формуються навколо позитивно зарядженої наночастинки в матриці, що містить рухливі іони, показані на рис. 1.5 [78, 79]. Збільшення навантаження наночастинок в діелектричному композиті в кінцевому підсумку призведе до перекриття подвійних шарів Штерна. Через перекриті шари утворюється провідний шлях, рис. 1.6 [77-79]. Таким чином, завдяки такій внутрішній провідності накопичення об'ємного заряду зменшується, а отже, покращується діелектрична пробивна міцність нанокомпозиту [80].

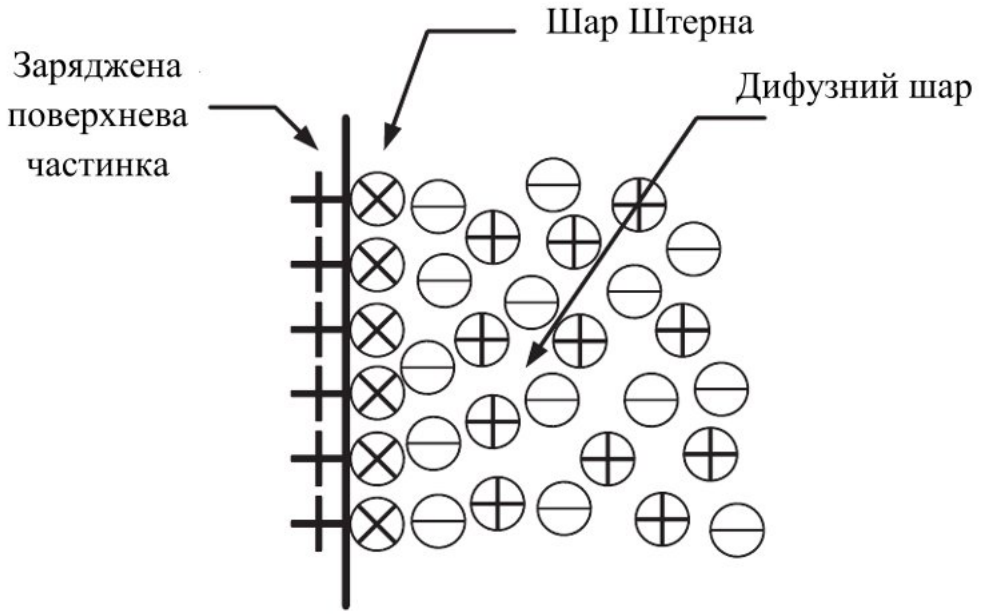


Рис. 1.5. Шар Штерна та дифузний шар Гуя-Чепмена, які формуються навколо позитивно зарядженої наночастинки в матриці, що містить рухомі іони [79].

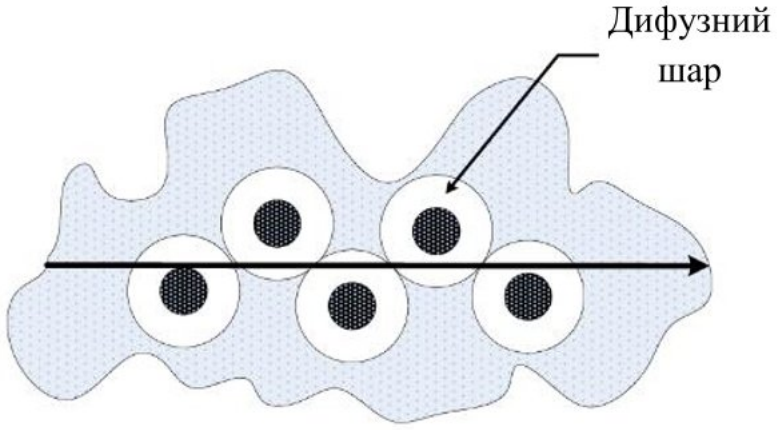


Рис. 1.6. Провідний шлях, утворений через шари діелектрика, коли вони починають перекриватися.

Роль подвійного шару в діелектричних властивостях композитів також досліджував О'Конскі, розглядаючи вплив міжфазної провідності на діелектричні властивості, коли сферичні частинки випадковим чином суспендовані в діелектричній матриці. Згідно цієї моделі, заряд переноситься навколо межі поділу частинок електричним полем на низьких частотах або з високою поверхневою провідністю. Це призводить до індукованої поляризації на полярних кінцях частинки і частинка стає диполем [79].

1.2.2. Модель Цаґаропулоса

Включення наночастинок у полімер створює взаємодію між наночастинками та полімерними ланцюгами, які розташовані поблизу наночастинок. Ці взаємодії спричиняють утворення ділянок з обмеженою рухливістю ланцюгів навколо наночастинок [81]. Згідно з моделлю морфології випадкових іономерів (MBI), області з обмеженою рухливістю можуть мати власну температуру склування T_g [82].

У роботі [15], увагу було зосереджено на перебігу процесу склування в різних нанокомпозитах полімер/кремнезем. Згідно з моделлю, кожна наночастинка оточена щільно та нещільно зв’язаним шарами (останній виступає шаром обмеженої рухливості). Слабко зв’язаний полімер демонструє власну температуру склування, тоді як міцно зв'язаний не бере участі в цьому процесі. Експерименти з різними нанокомпозитами полімер/кремнезем показали, що в них проявляюється звичайне склування полімеру і склування нещільно зв'язаного шару. Цей результат випливає з появи двох піків tg δ [81].

Дослідження нанокомпозитів алюміній/поліметилметакрилат [83] та нанокомпозитів епоксидної смоли/оксид цинку (ZnO) [84] показали, що концентрація частинок впливає на значення T_g. Вищезгадана модель має на меті пояснити вплив концентрації наночастинок на морфологію шарів і, як наслідок, на склування. При низьких концентраціях міжчастинкові відстані є великими і рухливість полімеру поряд з щільно зв'язаними шарами не впливає (рис. 1.7а). Як наслідок, ці області не можуть утворювати другий склування, хоча температура першого склування знижується. Зі збільшенням концентрації

частинок відстані між ними зменшуються, тоді як у слабо зв'язаних шарах зростають (рис. 1.7б). У той момент, коли слабко зв'язані шари починають перекриватися (досягається критична міжчастинкова відстань), вони можуть демонструвати власне склування. При подальшому збільшенні навантаження наночастинок ділянки полімеру зі зниженою рухливістю зменшуються, а іммобілізовані збільшуються (рис. 1.7в). Таким чином, слабко зв'язані шари перетворюються на міцно зв'язані, що призводить до зниження другої T_g.

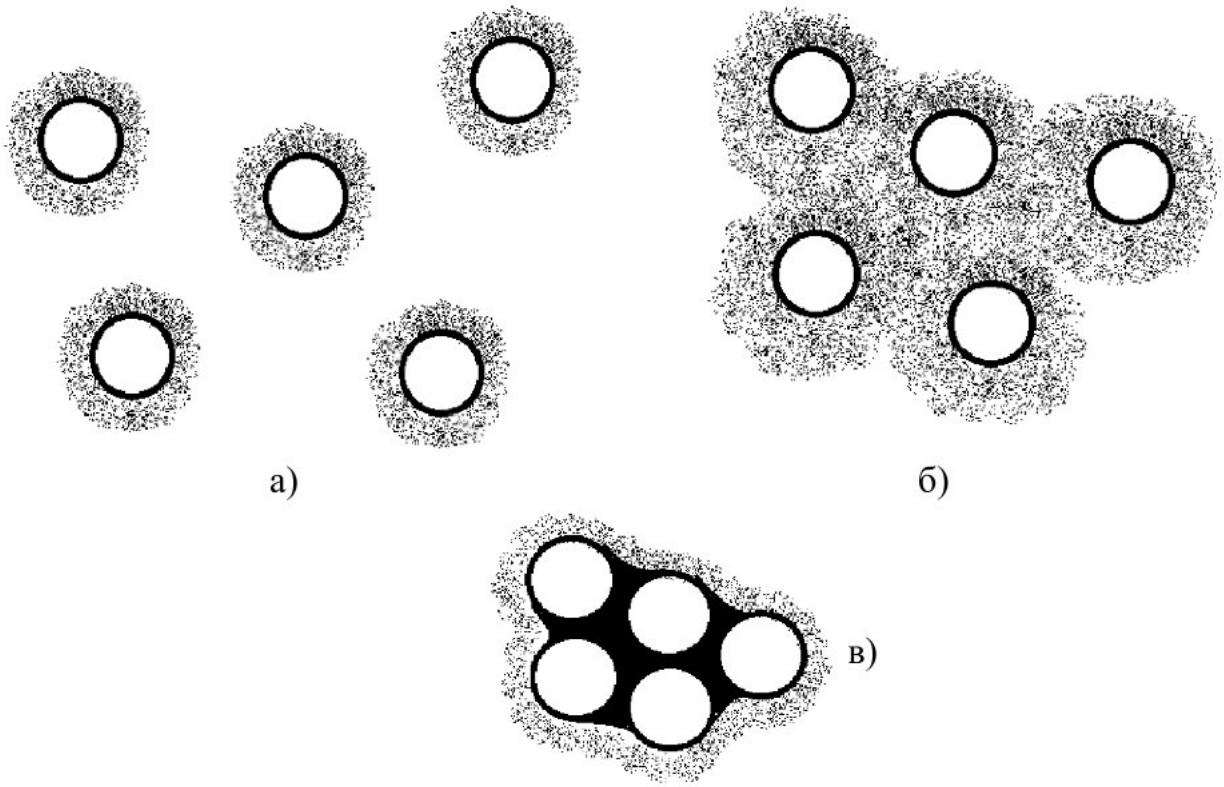


Рис. 1.7. Формування шарів: а) низька концентрація частинок (міжчастинкова відстань менша за критичну); б) слабко зв'язані шари починають перекриватися на критичній міжчастинковій відстані; в) висока концентрації частинок (міжчастинкова відстань набагато більша за критичну). Білі області відповідають наночастинкам, чорні – щільно зв'язаним шарам, а сірі – слабко зв'язаним шарам [81].

Хоча Цагаропулос безпосередньо пов'язав зміни T_g зі змінами рухливості полімеру, слід підкреслити, що точні механізми, які керують процесом склуванння, все ще залишаються невідомими [85], а тому існує цілий ряд прямих і непрямих факторів, які впливають на T_g в наноструктурованих

системах. У тонких полімерних плівках повідомлялося, що вільні поверхні [86], в'язкість [87] та інші фактори (такі як підготовка зразка, залишковий вплив розчинника (пластифікатора), молекулярна маса тощо), які узагальнені в таких статтях, як [85] і [88], пов'язані зі змінами T_g. Поведінка температури склування в полімерних нанокомпозитах схожа на поведінку в тонких полімерних плівках [85], оскільки полімерні нанокомпозити і полімерні плівки мають кількісно еквівалентні термомеханічні властивості [89]. Кілька факторів визначають T_g в полімерних нанокомпозитах, таких як вміст наночастинок [90]. Крім того, зміни температури склування, спричинені зміною тактичності макромолекул, молекулярної маси та вмісту пластифікатора, схоже, визначаються рухливістю полімеру [88].

Валідність моделі Цагаропулоса ілюструється тим, що вона була використана для пояснення різних експериментальних результатів. Підтвердження моделі представлено в роботі [91], де автори досліджували композити поліпропілен (ПП)/етилен-пропілен-каучук (ЕПК), покриті нанокарбонатом кальцію ($CaCO_3$). Вони спостерігали другий пік релаксації в присутності ПЕП (пропілен-етиленового сополімеру). Автори пояснили це спостереження за допомогою моделі Цагаропулоса, тобто, що міцно зв'язаний шар, який безпосередньо оточує наночастинку, не бере участі в склуванні. Другий слабко зв'язаний міжфазний шар відповідає за другt склування, тоді як квазіоб'ємний полімер залишається не зачепленим наночастинками [91]. Крім того, зміни відносної діелектричної проникності епоксидних нанокомпозитів, зумовлені концентрацією наночастинок, були пояснені за допомогою моделі Цагаропулоса [92]. Подальша підтримка цієї моделі простежується в роботі [93], де експериментальні результати пояснюються з урахуванням вищезгаданої теорії. Вимірювання квазіпружного розсіювання нейтронів на зразках полі(диметилсилоксану) і полі(вінілацетату), наповнених гідрофільним аеросилом (наночастинками димчастого кремнезему), показали, що збільшення площі поверхні частинок та їх концентрації призводить до сповільнення рухливості ланцюга, що узгоджується з запропонованою моделлю [93].

1.2.3. Модель Танаки

Багатошарова модель (модель багатошарового ядра) була введена з метою визначення хімічних та електричних особливостей інтерфейсів. Вона була реалізована спеціально для полімерних нанокомпозитів. Згідно з цією моделлю, коли сферична неорганічна наночастинка вбудовується в полімерну матрицю, навколо неї утворюються три шари, що стосується хімічного аспекту. Багатошарова модель представлена на рис. 1.8.

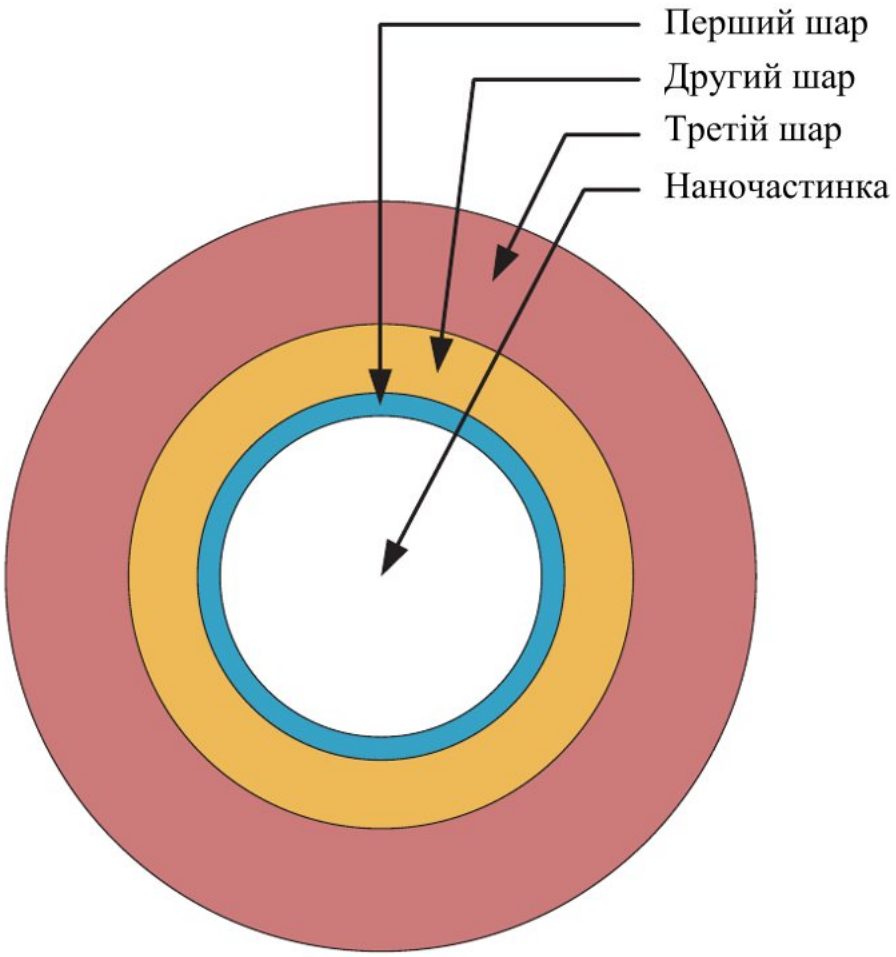


Рис. 1.8. Міжфазні шари, сформовані навколо наночастинки, вбудованої в полімерну матрицю відповідно до багатошарої моделі [94].

Зв'язаний шар (перший шар) є перехідною областю, яка міцно пов'язана як з наночастинками, так і з полімером за допомогою силанів. Силан зазвичай використовується для з'єднання органічного полімеру з неорганічною наночастинкою. Дві різні матриці пов'язані водневими зв'язками в моношарі. Цей зв'язок перешкоджає рухливості полімерного ланцюга за межами

моношару. Утворення першого шару, описане багатоядерною моделлю, вказує на поверхневу обробку наночастинок силанов'яжучим агентом. Товщина першого шару становить близько 1 нм. Зв'язаний шар (другий шар) складається з полімерних ланцюгів, міцно зв'язаних з першим шаром. Його товщина становить від 2 до 9 нм. Рухливість ланцюгів, яка характеризує цю область, здається, впливає на температуру склування. Кристалічність також чутлива до міжфазної взаємодії. Коли затверджувачі поглинаються наночастинками, навколо останніх утворюється шар стехіометрично зшитого термореактиву з надлишком затверджувача. Вільний шар (третій шар) – це область, нещільно пов'язана з другим шаром. Він має іншу структуру ланцюгів і рухливість, вільний об'єм і кристалічність порівняно з полімером. Його товщина становить кілька десятків нм. Роль другого і третього шарів є ключовою для пояснення різних властивостей, тоді як перший шар відіграє опосередковану роль [94, 95].

З електричної точки зору, поверхня наночастинки заряджена через різницю в рівнях Фермі між наночастинкою і полімером. Отже, навколо наночастинки відбувається перерозподіл зарядів, який може бути досягнутий двома механізмами. Перший механізм – це індукована поляризація полімеру, яка включає як електронну поляризованість, так і орієнтацію постійних диполів. Це процес реорганізації електрохімії з енергією, що описується співвідношенням Борна. Другий механізм, який полягає в утворенні подвійного електричного шару, відбувається, якщо полімер містить рухливі іони. Подвійний шар складається з позитивних і негативних іонів, розподіл яких визначається рівняннями Пуассона і Больцмана, хоча також використовується наближення Гуя-Чепмена або Дебая-Гаккеля. У разі використання шару Гуя-Чепмена він перекриває три інші шари і може розширюватися над третім. Товщина екрануючої довжини Дебая або шару Гуя-Чепмена оцінюється від декількох десятків до 100 нм. Перекриття між МШ сусідніх наночастинок може спричинити ефект далекого поля, оскільки між сусідніми наночастинками може виникнути сильна електрична взаємодія [94, 95].

Танака спробував інтерпретувати механізм часткового розряду (ЧР) в

полімерних нанокомпозитах відповідно до багатошарової моделі. Точніше, в роботі [94] пояснюється стійкість до ЧР поліамідних шаруватих силікатних нанокомпозитів на основі трьох шарів, сформованих навколо наночастинок. Згідно з цим поясненням, деградація ЧР починається з третього шару (аморфної області), який є найбільш сприйнятливим до ЧР, ніж два інших. Як тільки наночастинки руйнують третій шар, вони досягають другого шару (область сфероліту), який є більш стійким до дії наночастинок. Оскільки другий і перший шари є стійкими до ЧР, його активність продовжується між другим шаром і полімерною матрицею. Потім ЧР-активність переходить на більш слабкі ділянки, такі як область полімеру або третій шар сусідньої наночастинки. В результаті навколо наночастинок утворюється зигзагоподібний контур завдяки активності ЧР. Таким чином досягається підвищена стійкість полімерних нанокомпозитів до протікання електростатичного розряду. Це пояснення враховує лише зв'язаний, обмежений і вільний шари, але не враховує дифузний шар Гуя-Чепмена. Згідно з [94], на механізм деградації при протіканні електростатичного розряду не впливає шар Гуя-Чепмена.

Багатоядерна модель також була використана для того, щоб певною мірою інтерпретувати поведінку електричного пробою в полімерних нанокомпозитах [96]. Наночастинки (багатоядерні) є матеріалами з вищою діелектричною проникністю, ніж навколишня матриця, і, таким чином, діють як перешкоди для поширення стримера. Вважається, що електричний стример поширюється через полімерну матрицю, утворюючи зигзагоподібні шляхи навколо наночастинок. Хоча наночастинки сповільнюють поширення стримера при низьких і середніх електричних полях, тонкі його канали швидко ростуть до протилежного електрода при високих полях. Тим не менш, тонкі канали повинні бути розширені, щоб викликати руйнування нанокомпозиту. Розширення деревовидних каналів досягається за рахунок ЧР-активності, яка відбувається всередині них, і це відповідає вищезгаданій деградації внаслідок ЧР-активності. Крім того, полімерні нанокомпозити демонструють збільшення порогу ініціювання деревовидної структури за рахунок перерозподілу заряду,

що пояснюється колективним ефектом використання шарів Гуя-Чепмена.

Запропонована модель може адекватно пояснювати різні властивості, такі як вільний об'єм, діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат δ, польова провідність, просторовий заряд, термічно змодельований струм, електролюмінесценція, фотолюмінесценція, діелектрична пробивна міцність, опір частковому розряду, температура склування, теплопровідність, захоплення носіїв заряду і явища деревовидності [96-96]. Крім того, модель Танаки була використана для пояснення покращення електричної міцності на пробій нанокомпозиту глинозему (Al_2O_3)/поліміду з вмістом наночастинок 5 мас.% порівняно з вихідною плівкою ПІ [97].

1.3. Методи оцінки структурних параметрів міжфазних шарів у полімерних нанокомпозитах

З вище сказаного стає очевидним, що структура міжфазного шару та гдибина його проникнення у полімерну матрицю є взаємопов'язаними характеристиками. Упродовж останнього часу було розроблено й апробовано ряд експериментальних методів оцінки об'ємної частки МШ, його товщини $h_{мш}$, функції розподілу густини $\rho(x)$ тощо [98]. Серед них умовно можна виділити неструктурні (обернена газова хроматографія, ІЧ-спектроскопія) і структурні (рентгенографія, електронна мікроскопія) методи.

Як свідчить аналіз літературних джерел, у багатьох випадках оцінка товщини МШ шару в полімерних композитах показує результати, які помітно розходяться за абсолютними значеннями. Це вказує на те, що градієнтні властивості полімерної речовини у МШ чутливі до способу їх визначення [99]. До того ж поведінка структурних елементів полімерних систем має яскраво виражений релаксаційний характер. Відповідно прояв властивостей таких матеріалів залежить як від способу (чи швидкості) дії на них, так і від способу фізичної конденсації систем. У деякій мірі найбільш об'єктивні результати оцінки товщини МШ дають рентгенографічні дослідження, у ході яких вдається

зафіксувати градієнтні зміни густини речовини на межі поділу фаз полімер–наповнювач. Ці дані (протяжність кореляцій та функція їх розподілу) надалі дозволяють перевірити теоретичні концепції модельних підходів, які пропонуються для розрахунку структурних характеристик МШ..

Вонк [100, 101] запропонував лінійно-градієнтну модель міжфазного шару, згідно якої густина полімерної речовини при переході між компонентами змінюється лінійно:

$$\rho(x) = 1 - \frac{x}{l_{мш}}. \tag{1.3}$$

У роботах [102, 103] зміна густини МШ з відстанню до частинки наповнювача описується виразом

$$\rho(x) = \rho_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sigma} \right), \tag{1.4}$$

де σ – міжфазний натяг, а функція $\operatorname{erf}(x)$ визначається співвідношенням:

$$\operatorname{erf}(x) = \int_x^{\infty} \exp\left(-t^2\right) dt.$$

У ряді випадків непогане узгодження з експериментальними даними було отримано для термодинамічної моделі міжфазного шару [104, 105].

Автори [106] запропонували виражати співвідношення між масовими частками компонент двофазної суміші у міжфазному шарі при допомозі параметра *F*, який обчислюється за формулою:

$$F = \frac{w_1 \Delta C_{pu} + w_2 \Delta C_{pl}}{w_1 \Delta C_{p1}^0 + w_2 \Delta C_{p2}^0}. \tag{1.5}$$

Ця характеристика враховує зміни теплоємностей ΔC_{pi}^0, ΔC_{pi}^0 температурі склування кожної компоненти а також інкременти теплоємності ΔC_{pu}, ΔC_{pl} при двох значеннях T_g, які спостерігалися для суміші з масовими частками w_1, w_2 обох компонент.

Для полімер–полімерних систем єдиною причиною зміщення температури склування є взаємна проникність макромолекул у кожному шарі.

З урахуванням цього було визначено масові частки обох компонент у міжфазному шарі:

$$w_i = 1 - \frac{\Delta C_{pu}\left(\Delta C_{p2}^0 \ln \frac{T_{g2}^0}{T_{gu}}\right) - \Delta C_{p1}^0 \ln \frac{T_{g1}^0}{T_{gu}}}{\Delta C_{p1}^0 \Delta C_{p2}^0 \ln \frac{T_{g2}^0}{T_{g1}^0}} - \tag{1.6}$$

$$- \frac{\Delta C_{pl}\left(\Delta C_{p2}^0 \ln \frac{T_{g2}^0}{T_{gl}}\right) - \Delta C_{p1}^0 \ln \frac{T_{g1}^0}{T_{gl}}}{\Delta C_{p1}^0 \Delta C_{p2}^0 \ln \frac{T_{g2}^0}{T_{g1}^0}}.$$

У роботі [107] можливості даного методу для оцінки частки міжфазного шару були поширені й на дисперсно наповнені полімерні системи. Причому для цього випадку розрахунки спрощуються задяки тому, що не проявляється відмінність температур склування для МШ та об’єму, а фіксується лише зміщення величини T_g.

У роботі [108] оцінку товщини міжфазного шару в наповнених еластомерах проводили за формулою, яка враховує розмір частинки навонювача $r_н$:

$$l_{мш} = \frac{r_н}{2}\left(\sqrt[3]{\frac{\varphi_{мш}}{\varphi} + 1} - 1\right). \tag{1.7}$$

При цьому було введене поняття критичного вмісту наповнювача $\varphi_{кр}$, що відповідає повному переходу полімера в міжфазний шар. Значення $\varphi_{кр}$ можна отримати екстраполяцією до нуля концентраційної залежності стрибка питомої теплоємності композиту при температурі склування:

$$\Delta C_p = \Delta C_{p0} - m_i \varphi. \tag{1.8}$$

Тут ΔC_{p0} – інкремент теплоємності матричного полімера; m_i – константа, що визначається типом полімера наповнювача.

Аналогічні співвідношення для об’ємної частки МШ розглядалися у роботі [109]:

$$\varphi_{мш} = 1 - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p0}}. \qquad (1.9)$$

Там же для визначення товщини міжфазного шару було використано формулу, яка враховує інтенсивність взаємодій між полімером і частинкою:

$$h_{мш} = r_н \left(\sqrt[3]{\left(\frac{\rho_н}{\varphi_н \rho_{мш}} + 1 \right) \left(1 - e^{-\zeta N} \right)} - 1 \right), \qquad (1.10)$$

де $\rho_н, \rho_{мш}$ – відповідно густини наповнювача і міжфазного шару; N – кількість частинок наповнювача; ζ – коефіцієнт активності наповнювача:

$$\zeta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{\Delta C_{p0}}{\Delta C_p} \right). \qquad (1.11)$$

Густину міжфазного шару у формулі (1.10) можна оцінити на основі трьохкомпонентної моделі наповненого полімера (полімерна матриця – МШ – наповнювач) за правилом адитивного внеску компонентів:

$$\rho_{мш} = \frac{\rho - \rho_н \varphi_н - \rho_п \varphi_п}{\varphi_{мш}}, \qquad (1.12)$$

де ρ – густина композиту.

Часто властивості полімерів і полімерних композитів описують у термінах мультифрактального формалізму, розглядаючи їх як результат взаємодії фрактальних структур з різною розмірністю [110-112]. Так у роботі [110] з цих позицій було розглянуто процес адсорбції полімера на пористій поверхні частинки наповнювача. При цьому головна властивість самоподібних структур проявляється у формі асимптотичних залежностей числа частинок від розміру об’єкту їх локалізації. Так, наприклад, об’єм ϑ, який зайнятий фрактальним об’єктом одиничної маси, рівний

$$\vartheta = \rho_0 m_0^{(1-3/D)}, \qquad (1.13)$$

де ρ_0 і m_0 – відповідно густина і маса частинки наночастинки, на якій адсорбується полімер; D – фрактальна розмірність цієї частинки.

У випадку полімерних нанокомпозитів шар полімера, адсорбований частинкою нанонаповнювача, можна розглядати як МШ, об’єм ϑ – як сукупний

об'єм частинки та прилеглого до неї адсорбованого проміжку. Тоді відношення об'ємних часток міжфазного шару $\varphi_{мш}$ та нанонаповнювача $\varphi_н$ у першому наближенні може бути записане наступним чином:

$$\frac{\varphi_{мш}}{\varphi_н} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{m_0^{(1-3/D)}}{\rho_0 \cdot (m_0 / \rho_0)} = \frac{1}{m_0^{3/D}}, \tag{1.14}$$

де $\vartheta_0 = m_0/\rho_0$ – об'єм частинки наповнювача, а D завжди менше трьох.

Інше співвідношення між об'ємними частками наповнювача та МШ враховує товщину міжфазного шару $h_{мш}$ [112]:

$$\varphi_{мш} = \varphi_н \left[\left(\frac{r_н + h_{мш}}{r_н} \right)^3 - 1 \right], \tag{1.15}$$

$$l_{мш} = l_{ст} \left(\frac{r_н}{l_{ст}} \right)^{2(d-d_н)/d}. \tag{1.16}$$

Тут $l_{ст}$ – довжина статистичного сегмента макромолекули у полімерній матриці; $r_н$ – радіус частинки наповнювача; d – розмірність евклідового простору, в якому розглядається фрактал; $d_н$ – фрактальна розмірність поверхні наночастинок).

З вище викладеного випливає, що рівень взаємодії між фазами відіграє визначальну роль у формуванні властивостей багатофазних матеріалів, зокрема полімерних композитів. Це особливо важливо, коли розміри наповнювача зменшуються до нанометрового рівня, де виявляються специфічні структурні особливості. Ці особливості проявляються у взаємодії між структурними елементами композитів, особливо в області міжфазних шарів, і впливають на комплекс їх властивостей.

Процеси структуроутворення в полімерній фазі в присутності нанорозмірних частинок розглядаються як [113, 114]:

1) коагуляцію через взаємодії частинок між собою, особливо при високих концентраціях;

2) морфологічні зміни в самій полімерній матриці при низьких концентраціях наночастинок, коли коагуляційні утворення неможливі.

Це веде до змін температури склування, текучості, термодеструкції,

термомеханічних властивостей, зокрема до підвищення цих параметрів. Зміни пов'язані із загальмованою рухливістю макромолекул за рахунок взаємодій з поверхнею наночастинок та формуванням вторинних структур [115].

У роботі [115] показано, що збільшення вмісту наповнювача у полімерних композитах при хорошій міжфазній адгезії призводить до підвищення модуля пружності, тоді як відсутність міжфазної адгезії між полімерною матрицею та наповнювачем призводить до його зниження. Однак визначення рівня адгезії у випадку полімерних нанокомпозитів ускладнюється рядом факторів. Зокрема, агрегація частинок наповнювача, зміна структури полімерної матриці через введення наповнювачів та інші ефекти можуть впливати на визначену стандартними методами адгезійну міцність та суттєво її змінювати [116, 117].

Міжфазні явища практично впливають на всі властивості полімерних композитів. Тому для практичного визначення рівня міжфазної адгезії в об’ємних композитах найзручнішим є оцінювання цього фактору за макроскопічними властивостями композиту [118, 119]. При цьому, однак, необхідно враховувати, що взаємозв'язок структури та фізичних властивостей гетерогенних полімерних систем базується на модельних підходах, які у багатьох випадках мають обмежений характер. Для коректного представлення цих властивостей необхідно враховувати різні фактори.

РОЗДІЛ ІІ
ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Фізико-хімічні характеристики об'єктів досліджень

2.1.1. Полівінілхлорид

Полівінілхлорид (ПВХ) є полімером, який отримав широке використання як основа для створення композитних матеріалів. Це термопластичний полімер, який отримується полімеризацією мономеру вінілхлориду. Властивості ПВХ, такі як хімічна стійкість, жорсткість, ізоляційні характеристики та легкість обробки, роблять його привабливим матеріалом для промислового і технічного застосування [120-125].

Можна відмітити наступні ключові переваги ПВХ.

1. Хімічна стійкість. ПВХ має високу хімічну стійкість до багатьох речовин, що робить його відмінним вибором для експлуатації у різних (в тому числі, агресивних) середовищах.

2. Механічні властивості. ПВХ може мати значну жорсткість та міцність, що робить його корисним для використання в конструкціях, де важливі високі механічні показники.

3. Термопластичність. ПВХ легко переходить у в'язкотекучий стан і формується при високих температурах, що полегшує процес обробки та виготовлення виробів з нього.

4. Електрична ізоляція. Полімер володіє хорошими ізоляційними властивостями, що робить його цінним матеріалом для виробництва ізоляційних матеріалів у електротехніці.

5. Доступність і низька вартість. ПВХ є економічним і доступним полімером, що сприяє його широкому використанню в різних галузях промисловості.

Композити на основі ПВХ часто виготовляються шляхом додавання наповнювачів, армуючих матеріалів, таких як волокно скла чи карбону. Це дозволяє отримати матеріал з покращеними механічними та термічними властивостями. Крім того, композити на основі ПВХ можуть бути модифіковані для

досягнення специфічних характеристик, таких як вогнестійкість, ударостійкість або витривалість у зовнішньому середовищі.

У роботі досліджували композити на основі ПВХ суспензійної полімеризації марки С-6359-М з молекулярною масою $1{,}4 \cdot 10^5$. У таблиці 2.1 зведені основні фізичні параметри вихідного полімера [120-125].

Таблиця 2.1.

Основні фізичні показники ПВХ

Показники	Значення
Густина, кг/м^3 (293 К)	1350–1430
Температура склування, К	355
Модуль пружності при розтягу, ГПа	2,5–4
Міцність, МПа при розтязі при стисненні при згині	 40–60 78–80 80–120
Твердість за Брінелем, МПа	130–160
Відносне видовження при розриві, %	5–10
Питома теплоємність, кДж/(кг·К)	0,8–2,64
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,125–0,175
Коефіцієнт об'ємного теплового розширення, 10^{-4} К$^{-1}$ (293–323 К)	1,9–3
Коефіцієнт лінійного теплового розширення, 10^{-4} К$^{-1}$ (293–323 К)	6–10
Питомий електричний опір при 293 К об'ємний, ТОм·м поверхневий, ТОм	 10–1000 10–100
Діелектрична проникність при 293 К і 10 МГц	3,1
Тангенс кута діелектричних втрат	0,015–0,012
Показник заломлення (293 К)	1,544
Водопоглинання за 24 год., %	0,4

2.1.1. Металічні наночастинки

Наповнювачами ПВХ слугували нанодисперсні порошки міді, отримані методом електричного вибуху провідника (Cu-1) [126-129] та методом фізико-хімічного диспергування [130] (Cu-2).

Для першого методу характерне дуже швидке імпульсне підведення енергії до провідника, що в кілька разів може перевищувати енергію його сублімації, за допомогою високовольтного імпульсу з густиною струму порядку 10^4–10^6 А/мм^2. Внаслідок цього метал вибухає, утворюючи наночастинки розмірами від 10 до 100 нм, які розлітаються із швидкостями до 5 км/с [128]. Як основні переваги даного методу диспергування слід відмітити [129]:

- високий ККД передачі електричної енергії від накопичувача до об'єму провідника;
- можливість регулювання параметрів ЕВП для отримання потрібної дисперсності частинок та їх геометричних характеристик;
- універсальність, яка дозволяє отримувати широкий спектр розмірних показників частинок;
- порівняно невисока відносно інших фізичних методів диспергування матеріалів вартість.

У роботі електричний вибух проводили за допомогою установки, що об'єднує джерело постійної напруги $U = 10$ кВ та батарею високовольних конденсаторів загальною ємністю 6,6 мкФ (рис. 2.1, 2.2). Необхідний ефект забезпечувався при виконанні енергетичної умови [130]

$$\frac{1}{2}CU_0^2 \geq W_r + \int I^2 R_0 dt\,, \qquad (2.1)$$

де C – ємність, U_0 – напруга, W_r – енергія сублімації речовини провідника, I – сила струму, R_0 – опір розрядного контуру.

Критична густина імпульсного струму, що викликає сублімацію міді та перегрів її пари становить у повітрі становить ≈ $1{,}71\cdot10^{17}$ А^2·с·м$^{-4}$ [131].

Вибух провідника у формі суцільних прямолінійних дротин діаметром 0,58 мм і довжиною 66 мм здійснювали безпосередньо в полімері. Для цього лінійний

провідник поміщався у керамічну вибухову камеру, наповнену полімером у відповідній пропорції.

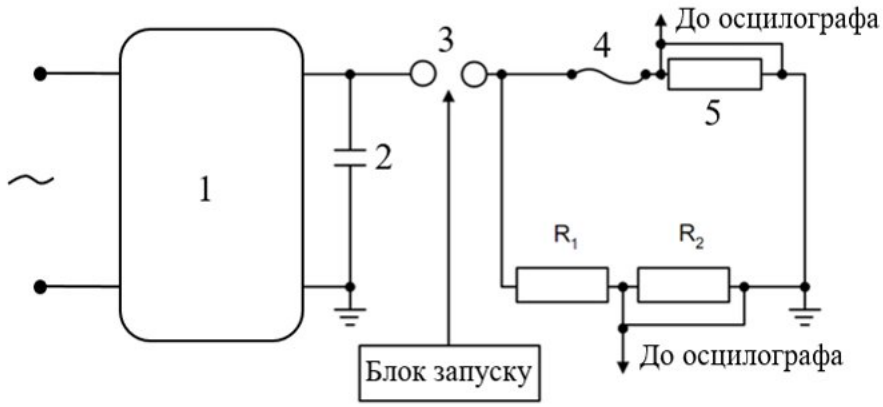


Рис. 2.1. Принципова схема установки для виробництва нанопорошків методом ЕВП: 1 – високовольтне джерело живлення; 2 – ємнісний накопичувач енергії; 3 – перемикач (комутатор); 4 – провідник, що вибухатиме; R_1, R_2 – подільник напруг.

а)

б)

Рис. 2.2. Загальний вигляд установки для реалізації електричного вибуху провідників: а) – високовольтне джерело постійної напруги; б) – батарея високовольтних конденсаторів.

Для отримання наночастинок міді хімічним способом було застосувано двостадійний підхід, який поєднує загальну методику утворення зольних розчинів з додатковим подрібненням частинок за допомогою електричного розряду у водному середовищі. Загальні принципи технічного рішення включають

пропускання електричного струму між електродами, зануреними в рідку фазу, і частками металу, введеними в міжелектродний простір, при перемішуванні рідкої фази.

На рис. 2.3 показано рентгенівську дифрактограму отриманого нанодисперсного мідного порошку, зняту з використанням випромінювання $Cu_{K\alpha}$ при кімнатній температурі [132]. Проведені теоретичні розрахунки та їх порівняння із дифрактограмами дрібнозернистих порошків сполук міді показали, що в отриманих зразках вміст оксиду міді (Cu_2O) не перевищує 10 %.

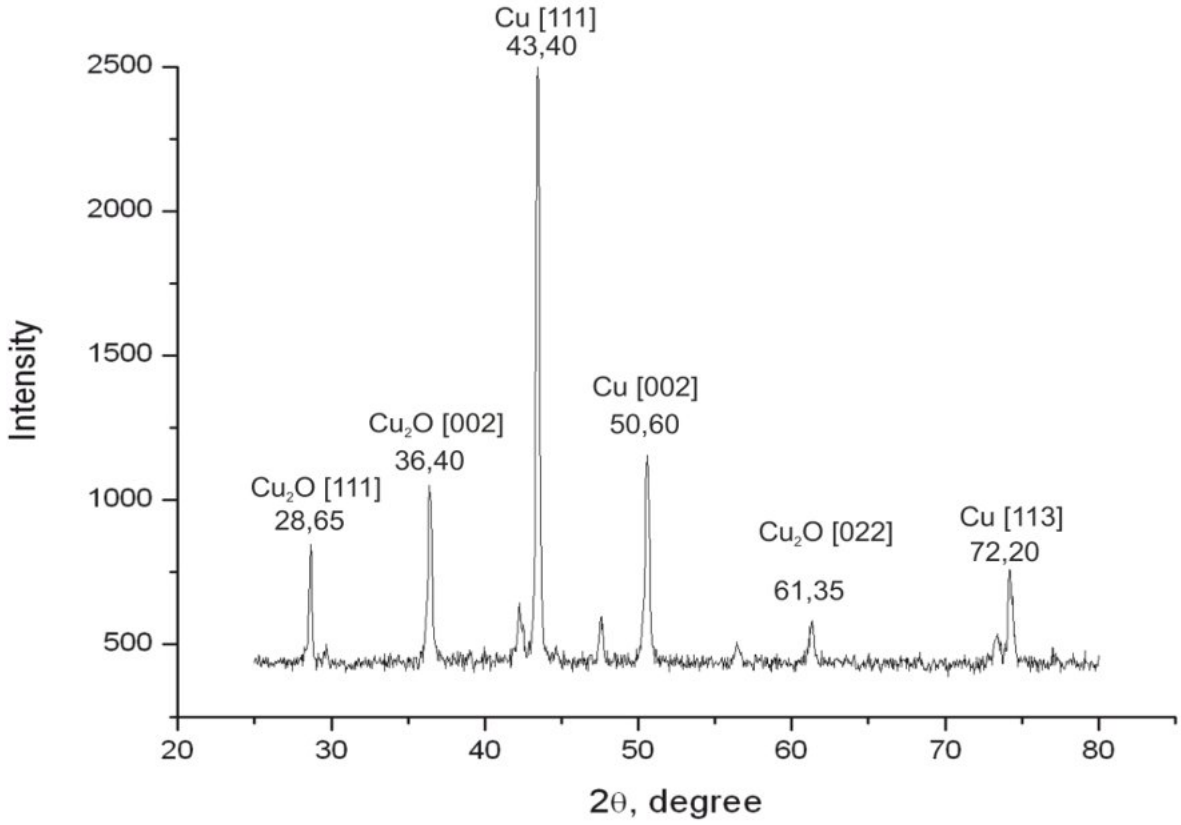


Рис. 2.3. Дифрактограма порошку міді, отриманого хімічним способом.

Розміри областей когерентного розсіювання частинок розраховували по розширенню рефлексів на рентгенограмах за формулою Дебая-Шеррера-Селякова [133]:

$$\langle d \rangle = \frac{1{,}33\lambda}{\beta \cos\Theta}. \qquad (2.2)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β – розширення дифракційного максимуму, Θ – кут Брегга.

Розрахунки показали, що величина $\langle d \rangle$ не залежить від об'ємного вмісту інгредієнту. Визначені таким способом середні розмір частинок міді становили:

$$\text{Cu-1} - \langle d \rangle = (45 \pm 2)\ \text{нм}; \quad \text{Cu-2} - \langle d \rangle = (31–39)\ \text{нм}.$$

2.1.3. Приготування зразків

Суміші для формування зразків нанокомпозитів ПВХ готували тривалим механічним змішуванням їх компонент у необхідному масовому відношенні. Об'ємний вміст наповнювачів (φ) у композитах варіювався від 0 до 0,5 об.% і контролювався ваговим методом.

Пресування зразків здійснювали за технологією *T–p* режиму при температурі $T = 403$ К і тиску $p = 10{,}0$ МПа з наступним охолодженням до 293 К.

Температурний режим формування підтримувався за допомогою програматора, блок-схема якого представлена на рис. 2.4. Отримана термонапруга при вимірюванні температури печі Pt–Pt Rh термопарою підводиться до входу термометричного блока (1), який є одночасно електронним термометром, і після обробки подається на один вхід блоку компаратора та керування нагрівачем (2). Сигнали генератора (6) подаються на блок електронних лічильників (3) і далі на цифроаналоговий перетворювач (4).

Отриманий аналоговий сигнал подається на блок компаратора і керування нагрівачем (2), де порівнюється з сигналом температури. В залежності від отриманих сигналів компаратор (2) керує нагрівачем. Одночасно сигнал з електронних лічильників (3) подається на блок індикації і керування (5), який відображає температуру, до якої на даний час має нагрітися нагрівач прес-форми. Крім того, блок індикації і керування (5) керує частотою генератора (6) та напрямком лічби лічильників (3), що дає можливість в широких межах змінювати напрямок і швидкість лінійної зміни температури нагрівача (нагрівати або охолоджувати прес-форму з наперед заданою швидкістю та межами роботи), а також при потребі термостатувати прес-форму.

Використання програматора дозволило керувати температурою формування зразків із точністю 0,1 К у достатньо широкому діапазоні (273÷523 К) та

лінійно її змінювати (з можливістю варіації швидкостей від 0,5 до 5 К/хв з кроком 0,5 К/хв). У нашому випадку було забезпечено лінійний нагрів прес-форми з наперед заданими швидкостями до $T = 403$ К, а також охолодження печі до кімнатної температури. Швидкість охолодження зразків становила 4 К/хв.

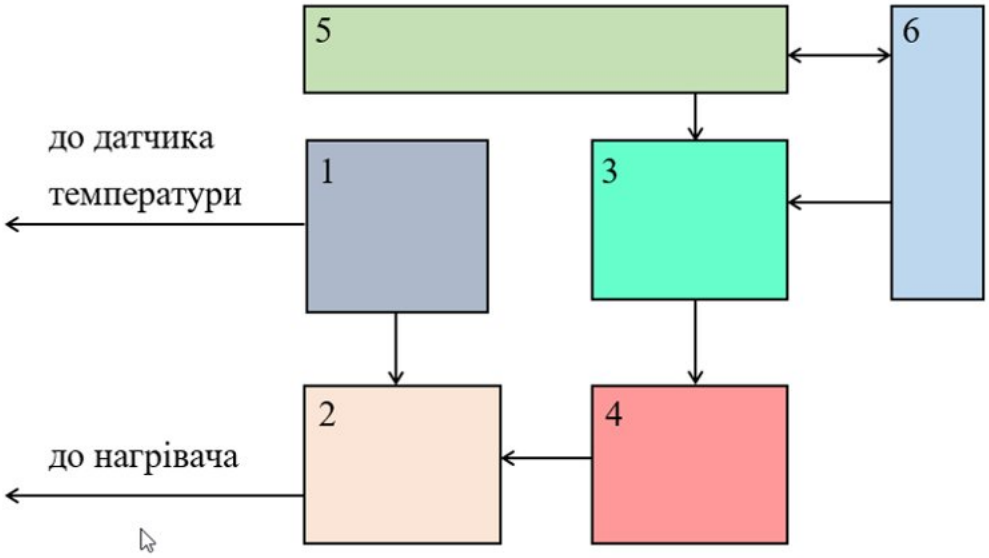


Рис. 2.4. Блок-схема програматора температур.

Отримані таким способом зразки нанокомпозитів ПВХ–Cu являли собою монолітні плівки товщиною 200÷240 мкм та циліндри висотою 5÷7 мм і діаметром 30 мм.

2.2. Методи експериментальних досліджень

2.2.1. Об'ємна дилатометрія

Експериментальні дослідження температурної залежності густини і коефіцієнта об'ємного теплового розширення металонанокомпозитів ПВХ в широкому діапазоні зміни температур проводились за допомогою установки [115], яка забезпечує лінійну швидкість нагрівання зразка. Її принципова схема представлена на рис. 2.5.

Основними конструктивними елементами установки є термоблок 1, датчик лінійного нагріву 2, регулятор температури 3, блок вимірювання температури 4, вимірювальний пристрій 4, стабілізований блок живлення. Принцип роботи ґрунтується на методі гідростатичного зважування.

Густину зразка знаходили за результатами його зважування в повітрі та імерсійній рідині і розраховували за формулою:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1}\left(\rho_1 - \rho_n\right) + \rho_n, \qquad (2.3)$$

де m, m_1 – покази терезів при визначенні маси зразка у повітрі і рідині відповідно, ρ_1, ρ_n – густини рідини і повітря.

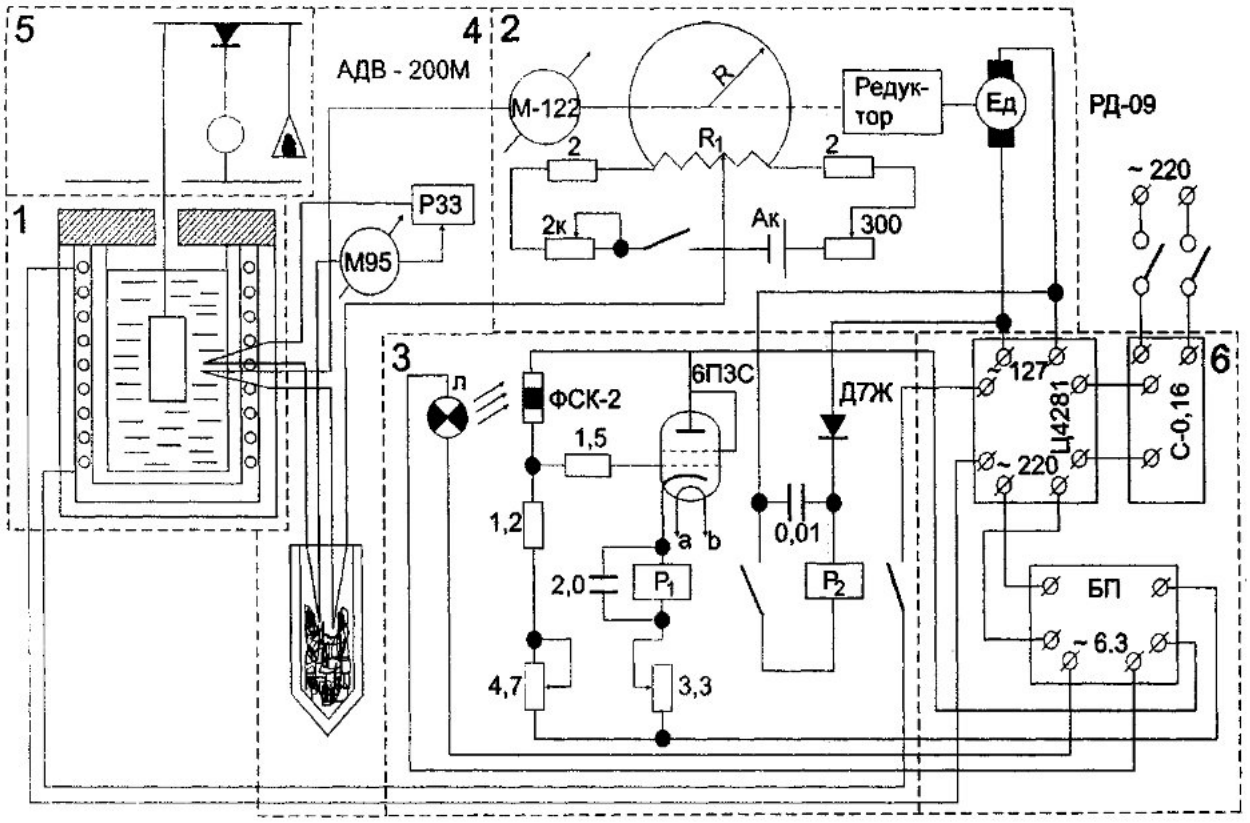


Рис. 2.5. Принципова схема установки для об'ємної дилатометрії: 1 – термоблок; 2 – датчик лінійного нагріву; 3 – регулятор температури; 4 – блок вимірювання температури; 5 – вимірювальний пристрій; 6 – стабілізований блок живлення.

Імерсійною рідиною використовували силіконове масло ПФМС-4 (суміш поліметилфенілсилоксанів з температурою кипіння понад 360 °С при надлишковому тиску не більше 26,6 Па.) температурну залежність густини якого визначали за плавленим кварцем.

Коефіцієнт об'ємного теплового розширення зразків обчислювали за співвідношенням

$$\alpha = \frac{\rho_0 - \rho_T}{\rho_T T - \rho_0 T_0}, \qquad (2.4)$$

де ρ_0 (ρ_T), T_0 (T) – густина і температура досліджуваного тіла на початку вимірювань та у відповідній точці температурного інтервалу.

Швидкість нагріву зразків полімерних композитів контролювалася за допомогою регулятора температур і становила 3–4 К/хв. Вимірювання проводилися спочатку в режимі нагрівання, а потім – в режимі охолодження.

Відносна похибка методу складає 0,3%. Це вказує на те, що методика вимірювання дозволяє ідентифікувати найбільш інтенсивні релаксаційні процеси в ПКМ, оскільки їх температурний ефект перевищує смугу невизначеностей, що визначається систематичними похибками.

2.2.2. Дериватографія

Дериватографія, являє собою комбінований метод термічного аналізу, що дозволяє одночасно здійснювати диференціально-термічний аналіз (ДТА), термогравіметрію (ТГ) і, як наслідок, диференціальну термогравіметрію (ДТГ) [135]. Ці дослідження проводилися за допомогою дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердей марки «3427-1000 ^{0}С» [136].

Зовнішній вигляд дериватографа представлений на рис. 2.6.

У дериватографі тепловий потік від зовнішнього нагрівника до еталону та досліджуваного зразка надходить через однакові теплові мости, тому в процесі квазістаціонарного нагрівання реєструється різниця температур між досліджуваним зразком і еталоном (рис. 2.7).

Інертною речовиною використовували порошок Al_2O_3, а еталоном – фенол C_6H_5OH марки «хч» ($T_{пл.}$ = 313,4 К, ΔH = 123,4 кДж/кг).

Швидкість нагрівання зразків становила 2,5 К/хв.

Після реєстрації кривих ДТА та їх обробки визначалася зміна ентальпії (ΔH) речовини при зафіксованому тепловому ефекті згідно формули

$$\Delta H_i = \Delta H_{em} \cdot \frac{S_i}{S_{em}}, \qquad (2.5)$$

де S_i і S_{em} – площі піків зразка і еталона відповідно; ΔH_i і ΔH_{em} – ентальпія зразка та еталона. Площі піків під кривими ДТА знаходили чисельним інтегруванням за методом Сімпсона [137].

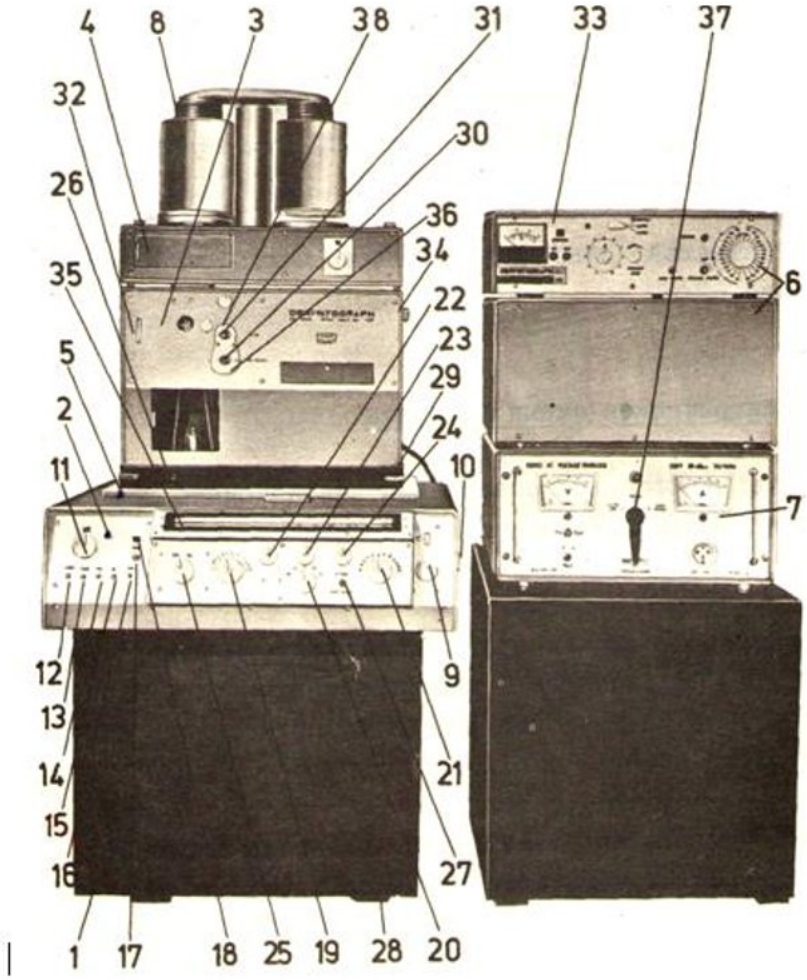


Рис. 2.6. Зовнішній вигляд дериватографа:

1 – станина; 2 – стіл; 3 – корпус; 4 – основа печі; 5 – допоміжний стіл; 6 – регулятор напруги живлення; 7 – амперметр для вимірювання сили струму, що споживається дериватографом; 8 – піч прожарювання; 9 – пристрій перевірки температурного шаблону; 10 – ручка повороту реєструючого барабана в закрите положення; 11 – регулятор швидкості реєструючого барабану; 12 – вимикач нанесення штрихів на фотопапір (розліновка); 13–16 – вимикачі освітлювальних ламп; 17 – вимикач двигуна, що обертає барабан; 18 – сигнальна лампа двигуна протяжки фотопаперу; 19–21 – ступінчаті перемикачі регулювання гальванометрів; 22–24 – регулятори потенціометрів для встановлення нульового положення гальванометрів; 25 – вимикач приладу; 26 – сигнальна лампочка; 27 – перемикач гальванометра до полюсів термопари, зануреної в пробу, або термопари, яка входить в інертну речовину; 28 – гвинти регулювання; 29 – гвинти для регулювання висоти допоміжного столу; 30, 31, 38 – ручки для накладання тягарців на коромисло терезів; 32 – термометр для вимірювання температури в просторі терезів; 33 – вимикач двигуна терморегулятора; 34 – права стінка корпусу приладу; 35 – щілина шкали; 36 – пристрій для регулювання чутливості терезів; 37 – ручка ввімкнення живлення дериватографа.

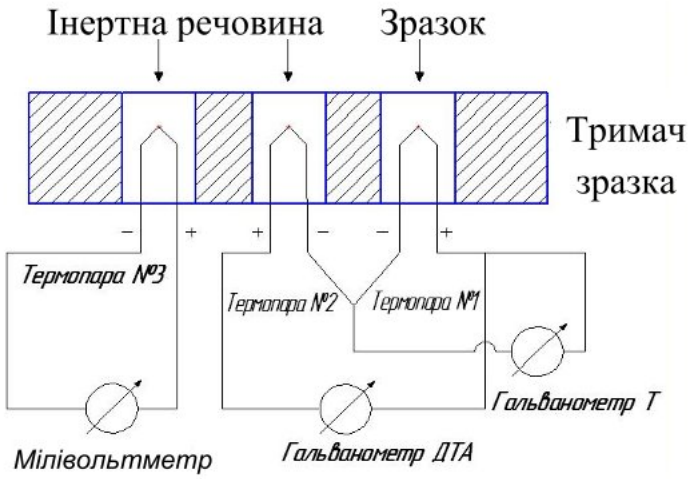


Рис. 2.7. Схема під'єднання термопар.

Для визначення теплоємності C_p зразка використовували сріввідношення

$$C_p = \frac{k\Delta T}{m\upsilon} - \frac{b}{m}, \tag{2.6}$$

де k – коефіцієнт теплопередачі, b – термічний баласту. Ці сталі параметри знаходили, застосовуючи процедуру калібрування за базовими кривими нагрівання речовини з відомими тепловими ефектами і теплоємністю. Провівши градуювання за кривими ДТА для повітря і кварцу, виражали коефіцієнти k та b через різниці температур для повітря (ΔT_n) і кварцу ($\Delta T_{кв}$). В результаті для визначення теплоємності матеріалу за даними диференціально-термічного аналізу маємо формулу:

$$C_p = \frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_n - \Delta T_{кв}} \cdot \frac{C_{p_{кв}}}{m} m_{кв}. \tag{2.7}$$

Величини m, $m_{кв}$ визначаються за показами терезів по кривій зміни маси зразка, а ΔT, ΔT_n і $\Delta T_{кв}$ – за показами диференціальної термопари дериватографа, яка фіксує різницю температур між досліджуваним зразком і еталоном. Відносна похибка при обчисленні питомої теплоємності становить ≈ 1.0% при значенні коефіцієнта Стьюдента $\alpha = 0{,}95$.

Величину зміни ентропії знаходили чисельним інтегруванням залежності $C_p = f(\ln T)$ за співвідношенням:

$$\Delta S_i = \int_{T_1}^{T_2} C_p d\left(\ln T\right). \tag{2.8}$$

Інтерполяцію функціональної залежності $C_p = f(\ln T)$ проводили за допомогою сплайнів, які забезпечують не лише рівність в екпериментальних точках, але й неперервність заданого числа перших похідних на границі часткових інтервалів.

Величину зміни вільної енергії знаходили за формулою [138]:

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i . \qquad (2.9)$$

При цьому відносна похибка визначення величини зміни ентальпії не перевищуэ 5%.

2.2.3. Механічний ультразвуковий аналіз

Дослідження механічних динамічних характеристик нанокомпозитів ПВХ проводили за допомогою ультразвукової установки, схема якої зображена на рис. 2.8 [134].

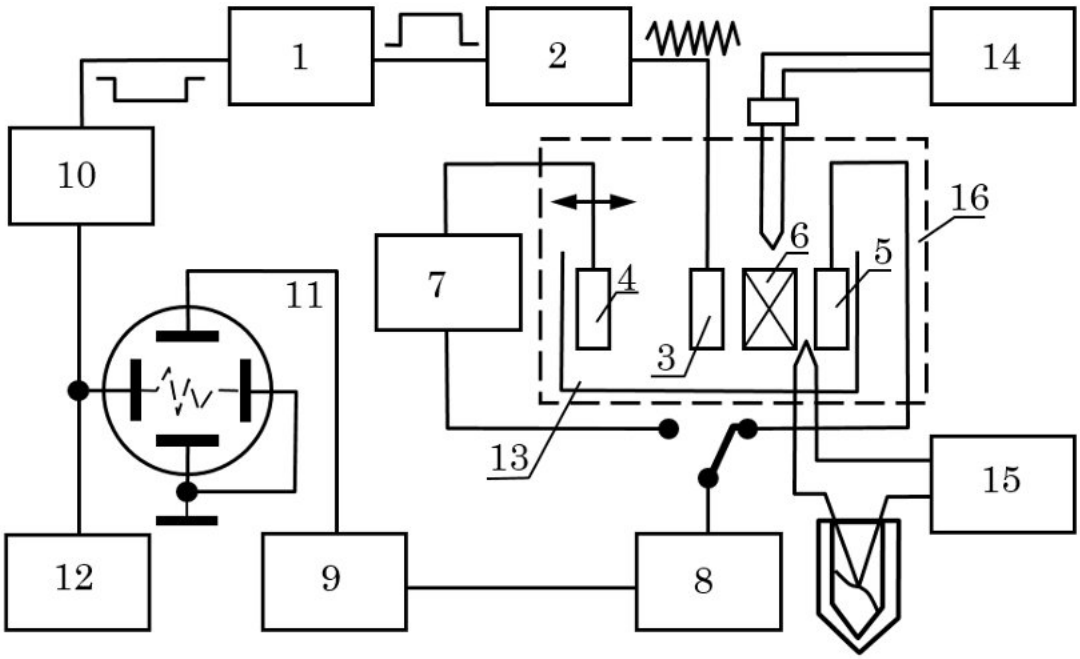


Рис. 2.8. Блок-схема ультразвукової установки:
1 – генератор запускаючих імпульсів; 2 – генератор радіоімпульсів; 3 – п'єзовипромінювач; 4 – рухомий п'єзоприймач; 5 – нерухомий п'єзоприймач; 6 – зразок; 7 – аттенюатор; 8 – резонансний підсилювач; 9 – широкосмуговий підсилювач; 10 – блок чекаючої розгортки; 11 – осцилографічний індикатор; 12 – генератор стандартної частоти; 13 – ультразвукова кювета; 14 – блок нагріву; 15 – регулятор температури; 16 – термостат.

Принцип роботи установки грунтується на фіксації швидкостей поширення поздовжніх (υ_l) і поперечних (υ_t) ультразвукових хвиль та відповідних коефіцієнтів їх затухання (α_l, α_t) у досліджуваному зразку.

Джерелом УЗ-сигналу є п'єзовипромінювач, що знаходиться у диференціальній кюветі (рис. 2.9) з імерсійною рідиною (використовувалося силіконове масло ПФМС-4) у строго фіксованому положенні між двома п'єзоприймачами.

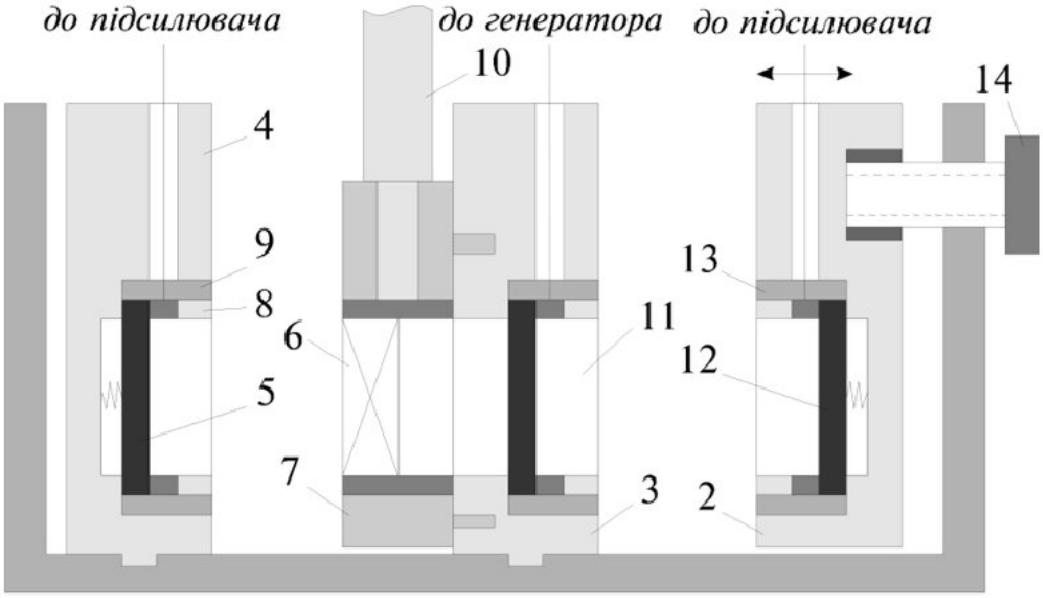


Рис. 2.9. Схема диференціальної кювети:

1 – корпус кювети; 2 – тримач пересувного приймача; 3 – тримач випромінювача; 4 – тримач зразка; 8, 9 – ізолятори; 10 – пристрій для повороту зразка; 11 – п'єзовипромінювач; 13 – електроди; 14 – мікрогвинт.

Швидкість поширення поздовжньої хвилі у зразку розраховувалась за співвідношенням [134]:

$$\upsilon_l = \frac{\upsilon_p d}{d \pm \Delta\tau_l \upsilon_p}. \tag{2.10}$$

Швидкість поширення поперечної хвилі у зразку визначали методом оборотної пластини і розраховували за співвідношенням:

$$\upsilon_t = \frac{\upsilon_p d}{\sqrt{d^2 + \left(\Delta\tau_t \upsilon_p\right)^2 - 2d\Delta\tau_t \upsilon_p \cos\alpha}}. \tag{2.11}$$

У цих формулах: d – товщина зразка; υ_p – швидкість поширення УЗ-хвилі в передаючій рідині при температурі дослідження; $\Delta\tau_{l,t}$ – час проходження сигналу через досліджуваний зразок, знайдений за вимірником часових інтервалів; α – кут повороту зразка.

Для визначення α_l і α_t використовували співвідношення

$$\alpha_{l,t} = \frac{1}{d}\ln\frac{A_0}{A_{l,t}}, \tag{2.12}$$

де A_0 – амплітуда ультразвукової хвилі в імерсійній рідині, $A_{l,t}$ – амплітуда поздовжньої (поперечної) УЗ хвилі після проходження через зразок.

Похибки вимірювань відповідно становили:

$$\frac{\Delta\upsilon_t}{\upsilon_t} = (1{,}5 \div 2)\%; \quad \frac{\Delta\alpha_{l,t}}{\alpha_{l,t}} = (8-10)\%.$$

При відомих значеннях швидкостей поширення УЗ-хвилі та відповідних коефіцієнтів поглинання розраховувались дійсні й уявні частини динамічних модулів:

$$G' = \frac{\rho\upsilon_t^2(1-\alpha_t^2\upsilon_t^2/\omega^2)}{(1+\alpha_t^2\upsilon_t^2/\omega^2)^2}; \tag{2.13}$$

$$G'' = \frac{\rho\upsilon_t^2 2\alpha_t\upsilon_t/\omega}{(1+\alpha_t^2\upsilon_t^2/\omega^2)^2}; \tag{2.14}$$

$$E' = K' + \frac{4}{3}G' = \frac{\rho\upsilon_l^2(1-\alpha_l^2\upsilon_l^2/\omega^2)}{(1+\alpha_l^2\upsilon_l^2/\omega^2)^2}; \tag{2.15}$$

$$E'' = K'' + \frac{4}{3}G'' = \frac{\rho\upsilon_l^2 2\alpha_l\upsilon_l/\omega}{(1+\alpha_l^2\upsilon_l^2/\omega^2)^2}; \tag{2.16}$$

$$\nu = \frac{2-(\upsilon_l/\upsilon_t)^2}{2\left[1-(\upsilon_l/\upsilon_t)^2\right]}, \tag{2.17}$$

де G', E', K' – дійсні частини відповідно модулів зсуву, пружності та об'ємного модуля; G'', E'', K'' – уявні частини відповідних модулів; ν – коефіцієнт Пуассона.

РОЗДІЛ III
РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ

3.1. Структура полімерної матриці металонанокомпозитів ПВХ

Сучасні експериментальні методи дослідження доводять, що аморфний стані полімерів характеризується наявністю локального порядку [139-143]. Зокрема, існування певного міжмолекулярнуого упорядкування, для якого притаманне паралельне розташування сусідніх ланцюгів макромолекул у малих об'ємах зразка (з характерною довжиною 1-2 нм) засвідчили експерименти з дифракції електронів [144].

Всупереч розбіжностям щодо можливих розмірів областей локального порядку [145-148], на даний час переважна більшість дослідників сходяться у двох ключових моментах – розмір областей локального порядку навряд чи перевищує 1,0 нм і, по-друге, локальний порядок в склоподібному стані має термофлуктуаційну природу. Його «замороження» у полімерних стеклах є результатом високої в'язкості цього стану, на противагу низькомолекулярним рідинам, де локальний порядок має динамічну природу [149].

У роботі [150] була запропонована кластерна модель аморфного стану полімерів, згідно якої області локального порядку являють собою вузли сітки макромолекулярних зачеплень. При цьому найбільш імовірним типом надсегментальних упорядкованих структур в аморфному стані полімерів є аналог кристаліту з витягнутими ланцюгами.

Розглядаючи структуру аморфних полімерів у рамках кластерної моделі, автори [150, 151] представляють її як перколяційну систему, критичною температурою якої є температура склування. Відносна частка областей локального порядку $\varphi_{кл}$ у цьому випадку пов'язана з T_g співвідношенням [152]

$$\varphi_{кл} = 0,03\left(T_g - T\right)^{0,55}, \tag{3.1}$$

де T – температура досліджень.

Як було показано в роботі [150], більш коректно моделювати структуру аморфних полімерів термічним кластером, де рівноважна конфігурація визначається як геометричними, так і термічними взаємодіями. У полімерних матеріалах під термічними взаємодіями слід розуміти молекулярну рухливість, тобто теплові коливання фрагментів макромолекул в околі квазірівноважних положень. У цьому випадку величина $\varphi_{кл}$ структури полімера описується співвідношенням

$$\varphi_{кл} = \left(\frac{T_g - T}{T_g} \right)^{\beta_T}, \tag{3.2}$$

де індекс β_T не завжди рівний критичному індексу $\beta = 0{,}55$ у суто геометричних перколяційних моделях. Це пояснюється тим, що перколяційний кластер є спрощеною моделлю реальних аморфних полімерів, оскільки ті володіють термодинамічно нерівноважною структурою. Тому на структуру полімерів впливають термічні взаємодії (кластерна структура постулюється як термофлуктаційна система). У зв'язку з цим оцінка можливих значень показника β_T, а також його можливий зв'язок зі структурними характеристиками полімерної матриці дозволяють встановити фактори, які впливають на структуру матеріалу.

Враховуючи, що будь-яка перколяційна системи володіє властивістю самоподібності, очевидним є зв'язок параметрів кластерної моделі з фрактальними характеристиками структури матеріалів. Це передбачає наявність підмножин, які у випадку структури полімерних композитів можна класифікувати наступним чином. Першою підмножиною у полімерній матриці є кластерна сітка фізичних вузлів – свого роду «каркас» перколяційного кластера; другою – сама матриця, в яку занурена кластерна сітка; третьою – каркас частинок наповнювача, що характерно для полімерних композитів. Тоді критичні індекси β, μ і t кластера задаються в тривимірному евклідовому просторі [153] як

$$\beta = 1/d_f, \tag{3.3}$$

$$\mu = 2/\ d_f, \tag{3.4}$$

$$t = 4/\ d_f, \tag{3.5}$$

де d_f – фрактальна розмірність структури полімерної матриці, яка може бути розрахована за формулою [154]

$$d_f = (d-1)(\nu+1), \tag{3.6}$$

де d – розмірність евклідового простору (у нашому випадку d = 3); ν – коефіцієнт Пуассона композиту.

Відповідно, вказані величини β, ν, t виступають граничними значеннями для параметра β_T. Вони вказують на те, який структурний компонент композиту визначає його поведінку за даних умов. При $\beta = \beta_T$ таким компонентом є каркас перколяційного кластера, який ототожнюється з кластерною сіткою. При $\beta < \beta_T < \nu$ поведінка композиту обумовлена сукупним впливом матриці і кластерів. При $\beta_T = \nu$ визначальним структурним компонентом буде саме полімерна матриця, при $\beta_T = t$ – домінуючим структурним параметром виступає каркас частинок наповнювача, а у випадку $\nu < \beta_T < t$ спостерігається сукупний вплив двох останніх структурних компонентів.

Для оцінки значень $\varphi_{кл}$ і β_T, врахуємо, що величина β_T залежить від молекулярної рухливості, яка топологічно описується фрактальною розмірністю D ділянки ланцюга між зачепленнями. Остання, в свою чергу, пов'язана з фрактальною розмірністю надмолекулярної структури полімера d_f. Так у випадку лінійних полімерів [116]

$$d_f = 1{,}5D, \tag{3.7}$$

Розглянемо фізичний зміст зміни («збурення») структури полімерної матриці у рамках кластерної моделі структури аморфного стану полімерів, враховуючи що це не обов'язково виклакано введенням наповнювача.

У строгому фізичному сенсі відносна частка кластерів $\varphi_{кл}$ є параметром порядку структури цього терміну. Між параметрами d_f і $\varphi_{кл}$ існує залежність:

$$d_f = 3 - 5{,}98 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\varphi_{кл}}{C_\infty S} \right)^{1/2}, \tag{3.8}$$

де C_∞ – характеристичне відношення, яке є показником статистичної гнучкості ланцюга; S – площа поперечного перерізу макромолекули.

Останнє рівняння припускає, що підвищення величини d_f зі збільшенням об'ємного вмісту наповнювача φ означає зниження відносної частки кластерів $\varphi_{кл}$, тобто зменшення ступеню локального порядку структури полімерної матриці. У силу того, що $d_f \sim C_\infty$, збільшення фрактальної розмірності означає зміну статистичної гнучкості ланцюга. Крім того, величина d_f характеризує розподіл розмірів мікропорожнин флуктуаційного вільного об'єму, який також змінюється при введенні наповнювача. Отже, термін «збурення» структури описує широкий спектр змін на молекулярному, топологічному й надмолекулярному рівнях структури аморфного полімера та композитів на його основі.

Відмітимо, що при $D = 1$ ділянка ланцюга макромолекули повністю витягнута між вузлами зачеплень. Тому в цьому випадку його молекулярна рухливість подавлена, що відповідає умові $\beta_T = \beta$.

У тому випадку, коли реалізується максимальна рухливість, фрактальна розмірність ділянки між вузлами сітки $D = 2$, що еквівалентно рівності $\beta_T = t$.

Визначимо параметри кластерної структури полімера. Оскільки

$$\frac{2}{\varphi_{кл}} = C_\infty^D, \tag{3.9}$$

і, при цьому

$$C_\infty \approx D_f = \frac{2(1-\mu)}{1-2\mu}, \tag{3.10}$$

де D_f – фрактальна розмірність областей локалізації надлишкової енергії [116], то, розв'язуючи систему рівнянь (3.6)–(3.10) відносно $\varphi_{кл}$, знаходимо:

$$\varphi_{кл} \approx 2\left[\frac{1-2\mu}{2(1-\mu)}\right]^D. \tag{3.11}$$

Тоді, підставляючи останній вираз у формулу (3.2), визначаємо величину критичного показника термофлуктуаційної кластерної сітки міжмолекулярних зачеплень β_T:

$$\beta_T = \frac{\ln \varphi_{кл}}{\ln\left(T_g - T\right) - \ln T_g}. \tag{3.12}$$

Числові значення параметрів кластерної структури досліджуваних ПВХ-

композицій представлені в таблиці 3.1.

На рис. 3.1, 3.2 представлені концентраційні залежності відносної частки областей локального порядку для обох типів нанокомпозитів ПВХ при $T = 298$ К і температурі склування. Їх аналіз показує, що спостерігається досить складна залежність величини $\varphi_{кл}$ від концентрації інгредієнтів. Самі залежності носять різний характер, що обумовлено відповідними структурними перетвореннями систем.

Таблиця 3.1.

Характеристики кластерної структури нанокомпозитів ПВХ

φ, об.%	C_∞	β_T	β	μ	t	$\varphi_{кл}$	D	$V_{кл}$, 10^{-27} м$^{-3}$
ПВХ+Cu-1								
0,0	4,38	0,748	0,370	0,740	1,439	0,285	1,319	1,97
0,1	4,83	0,795	0,365	0,730	1,465	0,245	1,334	1,54
0,3	4,01	0,827	0,375	0,750	1,499	0,329	1,300	2,49
0,5	6,18	0,997	0,356	0,712	1,425	0,171	1,350	0,84
ПВХ+Cu-2								
0,1	4,64	0,759	0,367	0,734	1,468	0,261	1,329	1,71
0,3	4,99	0,822	0,364	0,727	1,455	0,233	1,338	1,42
0,5	5,62	0,921	0,359	0,719	1,437	0,196	1,347	1,06

При температурі $T = 298$ К залежності $\varphi_{кл}(\varphi)$ композитів, у яких нанодисперсна фаза формувалася методом електричного вибуху провідника, поводять себе нелінійно (рис. 3.1). Максимальні значення відносної частки кластерів цих систем відповідають концентрації наповнювачів 0,3 об.%, що може бути пояснено внеском у їх загальне значення величини d_s, оскільки агрегації частинок наповнювачів у фрактальні кластери ще не відбувається. Водночас зауважимо, що саме при цій концентрації наповнювача відмічався найбільш нерівноважний характер процесів у МШ систем ПВХ+Cu-1 [155].

В подальшому залежності $\varphi_{кл}(\varphi)$ проявляють спадний характер. Це можна

пояснити збільшенням відносної частки граничного шару, зміною конформації ланцюгів і ущільненням пакування макромолекул у ньому.

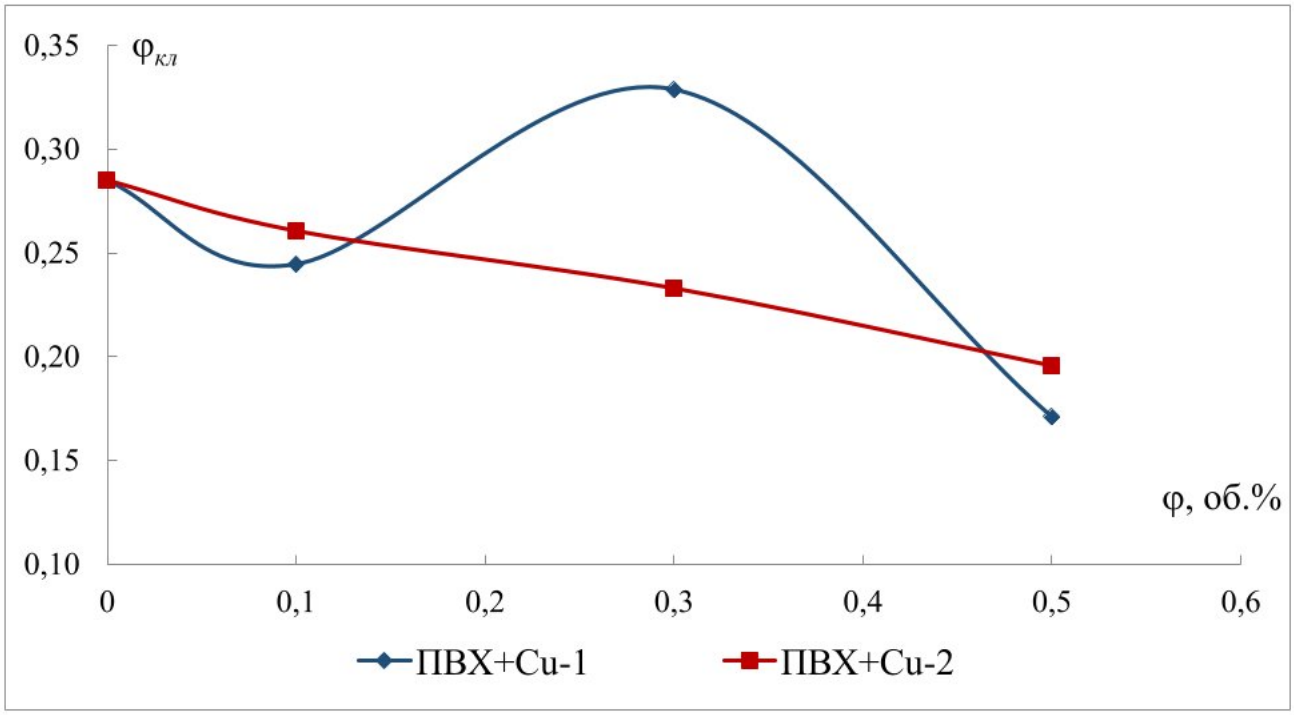


Рис. 3.1. Концентраційні залежності відносної частки областей локального порядку нанокомпозитів ПВХ+Cu при $T = 298$ К.

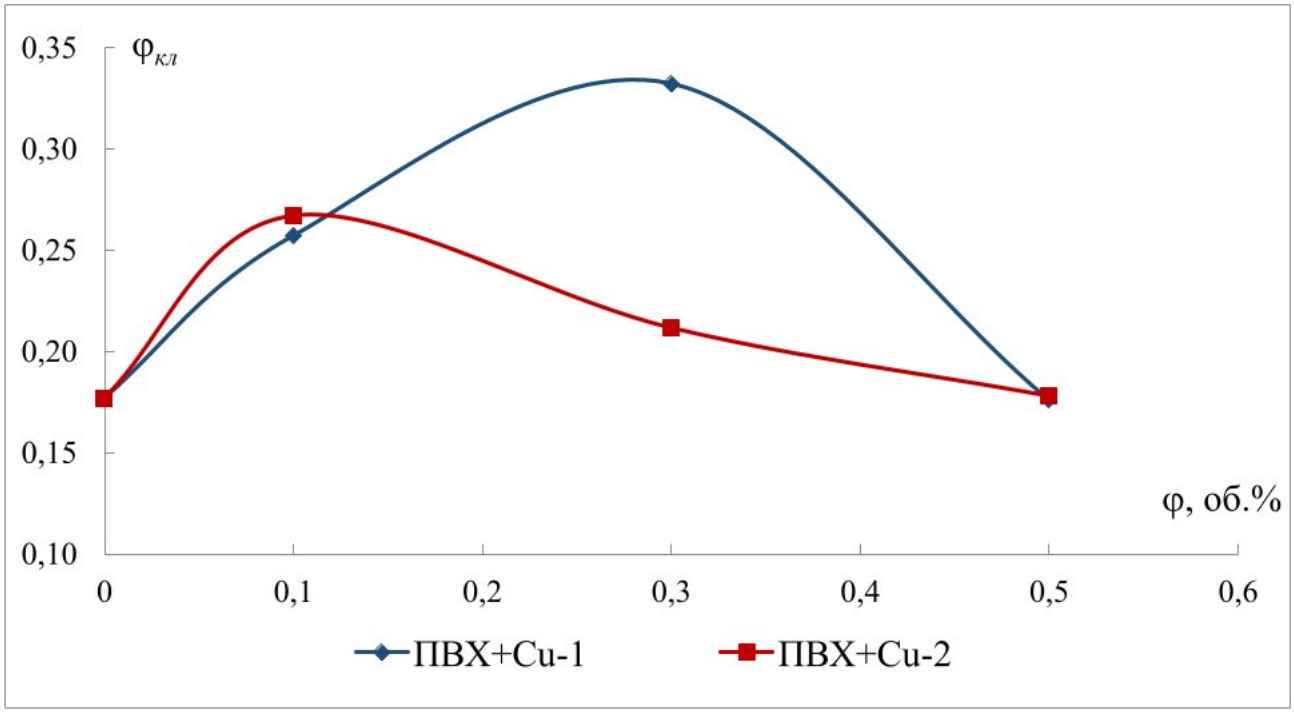


Рис. 3.2. Концентраційні залежності відносної частки областей локального порядку нанокомпозитів ПВХ+Cu при температурі склування.

У той же час для систем другого (ПВХ+Cu-2), де наночастинки металу отримували хімічним способом, при кімнатній температурі характерне майже лінійне зменшення величини $\varphi_{кл}$. У цьому випадку структура полімерної матриці напряму залежить від розмірів статистичного сегменту макромолекул, який не тільки характеризує рівноважну гнучкість макромолекули, але й виступає мінімальним масштабом фрактальної структури матеріалу.

Крім того, слід враховувати і практично лінійне зростання фрактальної розмірності надмолекулярної структури композитів ПВХ+Cu-2 по мірі зростання об'ємного вмісту нанодисперсної міді, що характеризує відповідне підвищення жорсткості сітки міжмолекулярних зв'язків.

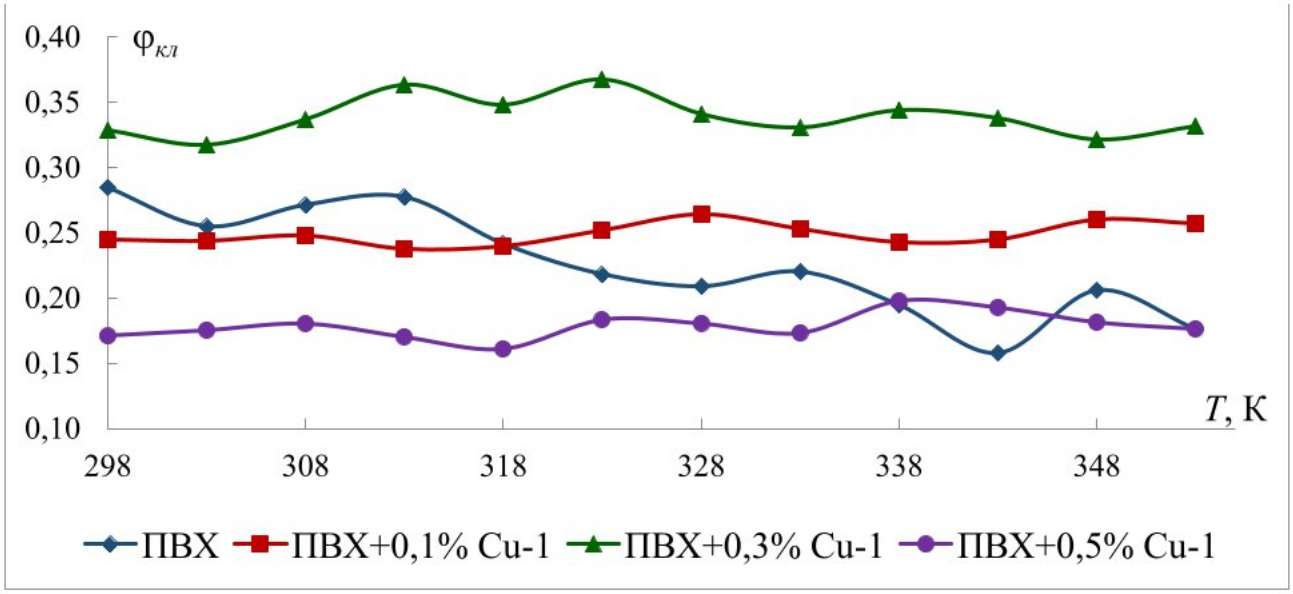
При температурі склування характер концентраційної залежності $\varphi_{кл}$ композитів ПВХ+Cu-1 практично не змінюється, в той час як для ПВХ+Cu-2 спостерігається відхилення від лінійності при 0,1 об.% міді.

Загалом можна констатувати, що фізико-хімічні властивості нанодисперсних металів впливають на сумарну величину відносної частки областей локального порядку у структурі полімеру, в той час як спосіб формування нанодисперсної фази суттєво змінює і сам характер концентраційних залежностей $\varphi_{кл}(\varphi)$. Разом з тим, для композитів усіх типів збільшення об'ємного вмісту металічних наночастинок понад 0,3 об.% призводить до посилення рівноважного характеру надмолекулярного рівня структурної організації матеріалу.

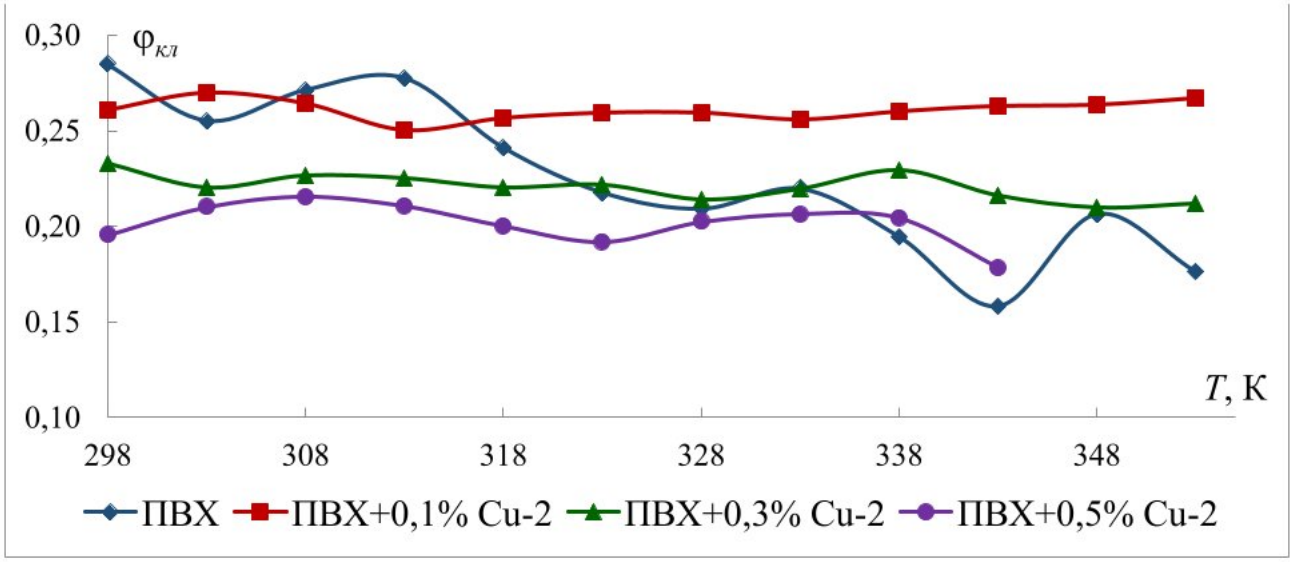
На рис. 3.3 а, б представлені температурні залежності відносної частки областей локального порядку для обох типів композитів. Найбільш помітні зміни величини $\varphi_{кл}$ для вихідного ПВХ спостерігаються в областях релаксаційних структурних переходів при 315 K та 348 K, де при загальній тенденції до спадання проявляються локальні максимуми величини $\varphi_{кл}$.

Стосовно нанокомпозитів ПВХ слід відмітити, що характер залежностей $\varphi_{кл}(T)$ для використаних концентрацій в значній мірі залежить як від кількості металу в системах, так і від способу формування нанодисперсної фази. Загалом при заданих концентраціях присутність нанодисперсних наповнювачів у ПВХ-системах в області склоподібного стану практично не позначається на

температурних змінах величини відносної частки областей локального порядку, що свідчить лише про їх статистичний перерозподіл у структурі полімерної матриці.



а)



б)

Рис. 3.3. Температурні залежності відносної частки кластерних областей нанокомпозитів ПВХ: а) ПВХ+Cu-1; б) ПВХ+ Cu-2.

Однак при наближенні до температури склування ($T_g \approx 353$ K) величина $\varphi_{кл}$ змінюється значно помітніше, що, очевидно, пов'язано з «розморожуванням» широкомасштабного сегментального руху в полімерних композитах.

Особливо це стосується композитів ПВХ+Cu-2.

Розрахунок згідно співвідношення (3.9) показує (табл. 3.1), що значення фрактальної розмірності D ділянки ланцюга між зачепленнями для вихідного ПВХ та його нанокомпозитів згруповні в порівняно малому інтервалі D = 1,30–1,35. Це означає, що молекулярна рухливість такої ділянки досить подавлена, причому визначальним фактором у цьому виступає структура самої полімерної матриці, оскільки наявність нанодисперсного наповнювача незалежно від від його природи практично не впливає на величину D.

Аналіз величини β_T і критичних індексів перколяційної сітки показують (див. табл. 3.1), що для всіх типів систем при заданих концентраціях низькомолекулярних інгредієнтів $\nu < \beta_T < t$. Це дозволяє стверджувати, що визначальними компонентами ПВХ-композитів у формуванні їх кластерної структури виступають яка рихлоупакована матриця, так і агрегація частинок наповнювачів, однак з явним домінуванням саме першого фактору. Це має фундаментальне значення у тому розумінні, що властивості полімерних композитів залежать від структурного стану рихлоупакованої матриці, який у свою чергу визначається впливом на неї наповнювача.

При цьому слід зауважити, що для композицій ПВХ+Cu-1 значення β_T переважають їх аналоги для зразків ПВХ+Cu-2 при аналогічних концентраціях. Це означає, що ефект вибуху провідника при формуванні просторового розподілу нанодисперсної фази у структурі композиту спричинює зміщення центрів формування областей локального порядку в рихлоупаковану матрицю.

Для визначення густини сітки кластерів $V_{кл}$ у структурі полімерного композиту врахуємо, що загальна довжина макромолекул L на одиницю об'єму полімера у випадку щільного пакування дорівнює [156]

$$L = S^{-1}, \tag{3.13}$$

де S – площа поперечного перерізу макромолекули.

Довжина статистичного сегмента $L_{ст}$ визначається [157]:

$$L_{ст} = L_0 C_\infty, \tag{3.14}$$

(L_0 – довжина склетних зв'язків основного ланцюга).

Загальна довжина сегментів макромолекул $L_{кл}$, які входять у кластери, в розрахунку на одиницю об'єму полімера може бути визначена як

$$L_{кл} = L_{ст} V_{кл}, \tag{3.15}$$

а величина $\varphi_{кл}$ – співвідношенням

$$\varphi_{кл} = \frac{L_{кл}}{L}. \tag{3.16}$$

Тоді із співвідношень (3.8) та (3.13)–(3.16) отримуємо

$$V_{кл} = \left(\frac{3 - d_f}{5{,}98 \cdot 10^{-10}} \right)^2 L_0^{-1}, \tag{3.17}$$

де L_0 – довжина скелетного зв'язку ланцюга головних валентностей. У випадку С–С-зв'язку L_0 = 1,54 Å. Аналіз числових даних (табл. 3.1) показує, що меншим значенням об'ємної частки областей локального порядку ($\varphi_{кл}$) відповідає більша густина сітки цих областей ($V_{кл}$), тобто більш жорстка структура композиту, і навпаки. Це, вочевидь, повинно позначатися на фізичних характеристиках полімерних систем. Дослідимо дане питання більш детально.

3.2. Оцінка структурних особливостей міжфазного шару нанокомпозитів ПВХ+Cu

Як відомо [66], величина $\varphi_{мш}$ для композитів залежить від площі контакту «полімерна матриця – нанонаповнювач». Згідно [126] і полімерна матриця, і поверхня частинок нанонапвнювача, які взаємодіють при формуванні міжфазних областей, є фрактальними об'єктами. При контакті таких об'єктів існує єдиний лінійний масштаб l, що визначає відстань їх взаємопроникнення [127]. Оскільки в полімерних композитах модуль пружності наповнювача, як правило, вищий, ніж у полімерної матриці, то вважається [126], що в композитах відбувається проникнення наповнювача в полімерну матрицю, і тоді l рівне товщині міжфазного шару $l_{мш}$. Тоді [127]:

$$l_{мш} \approx a \left(\frac{r_н}{a} \right)^{2(d - d_н)/d}, \tag{3.11}$$

де a – нижній лінійний розмір фрактальної поведінки полімерної матриці; $r_н$ – радіус частинки наповнювача; d – розмірність евклідового простору (в нашому випадку $d = 3$); $d_н$ – фрактальна розмірність поверхні частинок нанодисперсного наповнювача [128].

Величина a приймається рівною довжині статистичного сегмента $l_{ст}$, яка визначається як

$$l_{ст} = l_0 C_\infty. \tag{3.12}$$

Тут l_0 – довжина скелетного зв'язку основного ланцюга (для С-С зв'язку в макромолекулі ПВХ $l_0 = 1{,}54$ Å); C_∞ – характеристичне відношення, що виступає показником статистичної гнучкості макромолекули і пов'язане з фрактальною розмірністю структури полімера [129]. При цьому

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \tag{3.13}$$

де розмірність надмолекулярної структуру полімерних композитів d_f у першому наближенні пов'язана з коефіцієнтом Пуассона ν співвідношенням [130]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu). \tag{3.14}$$

Відносна частка міжфазного шару при цих характеристиках може бути обчислена за формулами

$$\varphi_{мш} = \rho_н^{-1} m_0^{(1-3/d_н)}, \tag{3.15}$$

де m_0 – маса окремої частинки, з яких сформований фрактальний об'єкт (в даному випадку – маса частинки вихідного наповнювача), або

$$\varphi_{мш} = l_{мш} \varphi_н S_н \rho_н. \tag{3.16}$$

Об'ємний вміст граничного шару можна також розрахувати за величинами інкрементів теплоємності згідно формули [47]

$$\varphi_{мш} = 1 - \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{pм}}, \tag{3.17}$$

де ΔC_p і $\Delta C_{pм}$ – інкременти питомої теплоємності для вихідного і наповненого полімерів, відповідно [131].

Як показали результати розрахунків, значення відносної частки межових шарів нанокомпозитів ПВХ+Cu, обчислені за формулами (3.16) і (3.17), близькі між собою.

Числові значення структурних параметрів міжфазних шарів досліджуваних нанокомпозитів представлені в таблиці 3.3. Як бачимо, прослідковується кореляція між коефіцієнтом наноадгезії b_α та величинами $\varphi_{мш}$.

Таблиця 3.3.

Структурні характеристики нанокомпозитів ПВХ+Cu при *T* = 298 K

Матеріал	φ, об.%	ν	$l_{мш}$, мкм	$\varphi_{мш}$	$l_{ст}$, Å	C_∞
ПВХ	0	0,352	–	–	6,74	4,38
ПВХ+Cu-1	0,1	0,369	36	0,06	7,34	4,83
	0,2	0,347	29	0,13	7,83	5,08
	0,3	0,334	28	0,21	8,17	4,01
	0,4	0,386	35	0,24	7,51	4,88
	0,5	0,404	38	0,29	6,92	6,18
ПВХ+Cu-2	0,1	0,362	31	0,04	7,14	4,64
	0,2	0,368	28	0,09	7,32	4,75
	0,3	0,375	25	0,13	7,68	4,99
	0,4	0,384	23	0,21	8,09	5,25
	0,5	0,392	19	0,28	8,66	5,62

У роботі [132] при теоретичному дослідженні ефекту наноадгезії в дисперсно-наповнених полімерних нанокомпозитах у рамках термодинамічного підходу було встановлено, що зв'язок між об'ємним вмістом наповнювача φ та відносною часткою міжфазного шару $\varphi_{мш}$ описується співвідношенням

$$\varphi_{мш} = k\varphi, \tag{3.18}$$

де

$$k = m_0^{-3/d_n}.$$

Інший вираз між φ та $\varphi_{мш}$, отриманий у рамках фрактального аналізу [82] має наступну форму:

$$\varphi_{мш} = c\varphi b_{\alpha}, \tag{3.19}$$

де c – коефіцієнт пропорційності, між φ та $\varphi_{мш}$ за умови досконалої мікроадгезії (тобто при $b_{\alpha} = 1$), числові значення якого, взагалі кажучи, відрізняються в нанокомпозитах одного гомологічного ряду в залежності від фізико-хімічної природи наповнювача.

Як видно з результатів розрахунків (рис. 3.7), між величиною b_{α} та відношенням $\varphi_{мш}/\varphi$ для нанокомпозитів ПВХ-Cu дійсно прослідковується лінійна залежність.

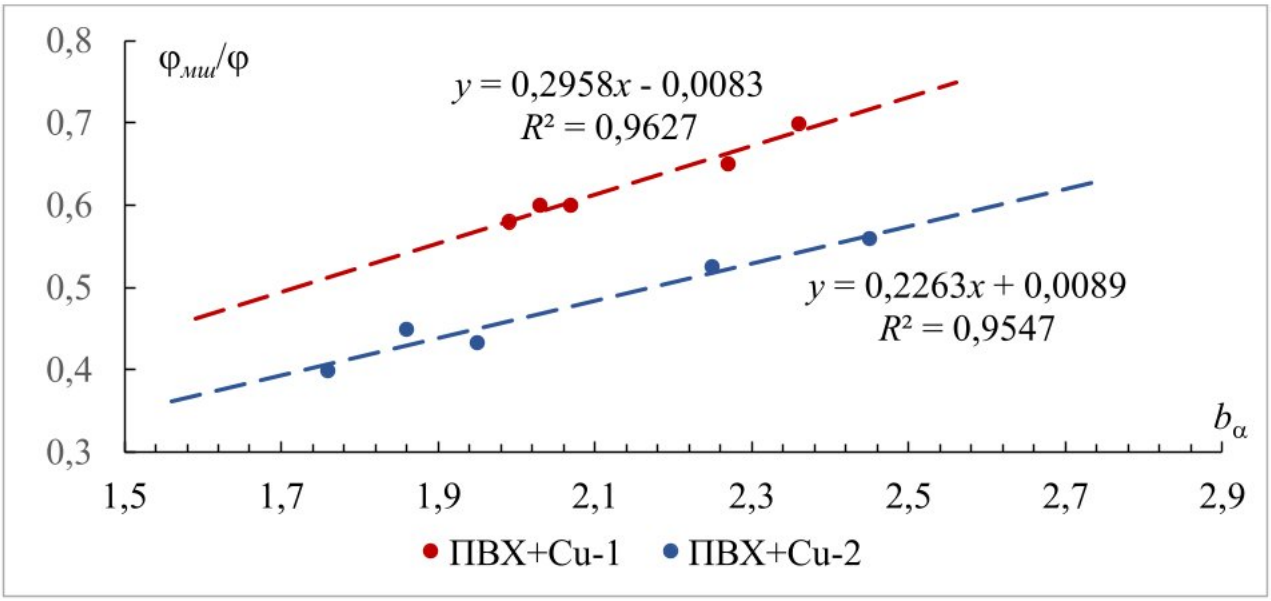


Рис. 3.7. Кореляційні залежності коефіцієнта наноадгезії та відносної частки міжфазного шару для нанокомпозитів ПВХ-Cu.

Значення коефіцієнта c залежить від структурних характеристик наночастинок:

системи ПВХ+Cu-1 – $c = 0,29$;

системи ПВХ+Cu-2 – $c = 0,23$.

Це пдтверджує, що ефект наноадгезії має суто розмірне походження.

Зростання рівня наноадгезії у полімерних композитах супроводжується збільшенням числа контактів між макромолекулами полімера та частинками наповнювача. Це, в свою чергу, обмежуватиме рухливість полімерних ланцюгів

в області межового шару, що безпосередньо позначатиметься на величині характеристичної гнучкості C_∞ (або довжині статистичного сегменту l_{cm}).

На рис. 3.8. представлено кореляційні залежності коефіцієнта наноадгезії композитів ПВХ+Cu від величини статистичного сегмента. Як бачимо, для обох типів систем залежність $b_\alpha(l_{cm})$ з високою достовірністю має лінійний зростаючий характер. Швидкість зміни коефіцієнта наноадгезії для композитів ПВХ+Cu-2 вища, ніж у їх аналогів, де наночастинки отримували методом електричного вибуху провідника. Точка перетину графіків $b_\alpha(l_{cm})$ для обох типів систем відповідає значенням $l'_{cm} = 8{,}9$ Å, $b'_\alpha = 2{,}6$.

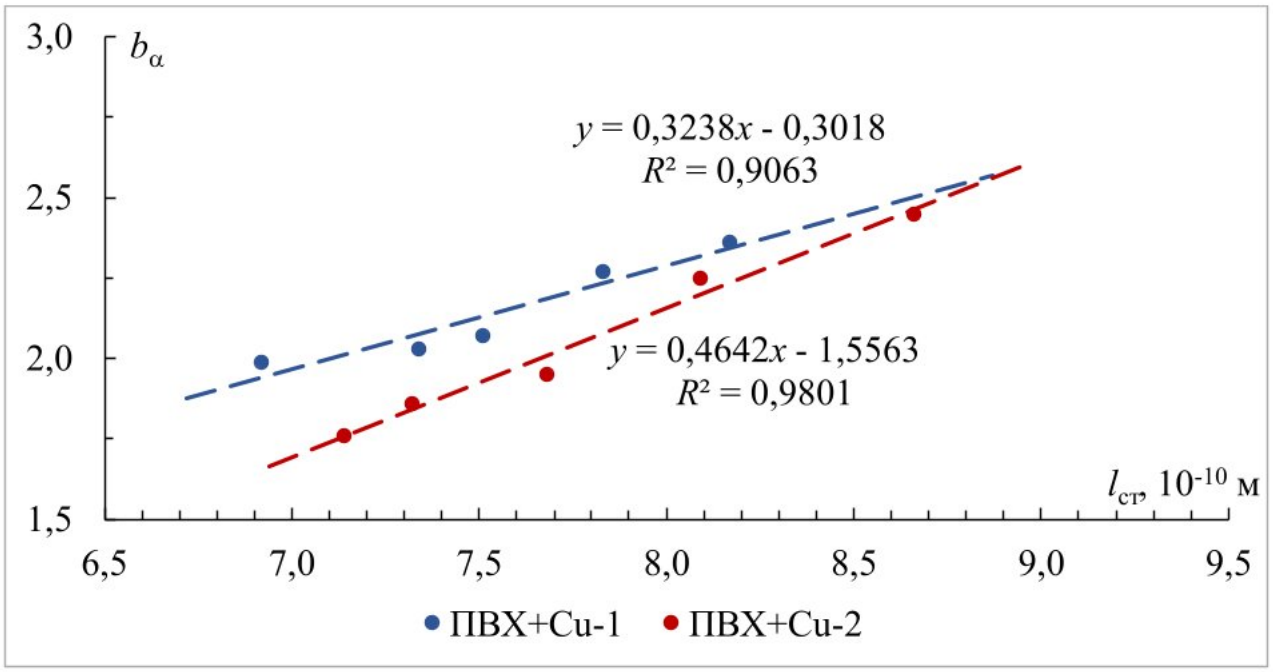


Рис. 3.8. Кореляційні залежності коефіцієнта наноадгезії ПВХ-систем від довжини статистичного сегменту макромолекул.

Можна припустити, що швидкість зростання db_α / dl_{cm} тим вища, чим менший розмір наночастинок наповнювача, а величина b'_α є максимально можливою для нанокомпозитів із наповнювачем одного хімічного складу.

Аналіз числових даних (див. табл. 3.3) показує, що по мірі зростання величини b_α ефективна товщина міжфазного шару для даного типу нанокомпозиту лінійно зменшується (рис. 3.9). Це означає, що підвищення інтенсивності міжфазної адгезії при загальному збільшенні відносної частки граничного шару супроводжується компактизацією макромолекул у ньому.

Характерно, що кутовий нахил залежності $l_{мш}(b_\alpha)$ для нанокомпозитів ПВХ+Cu-2 менший, ніж для аналогічних систем ПВХ+Cu-1. Іншими словами, даний ефект залежить від способу формування нанодисперсної фази та розміру наночастинок металу.

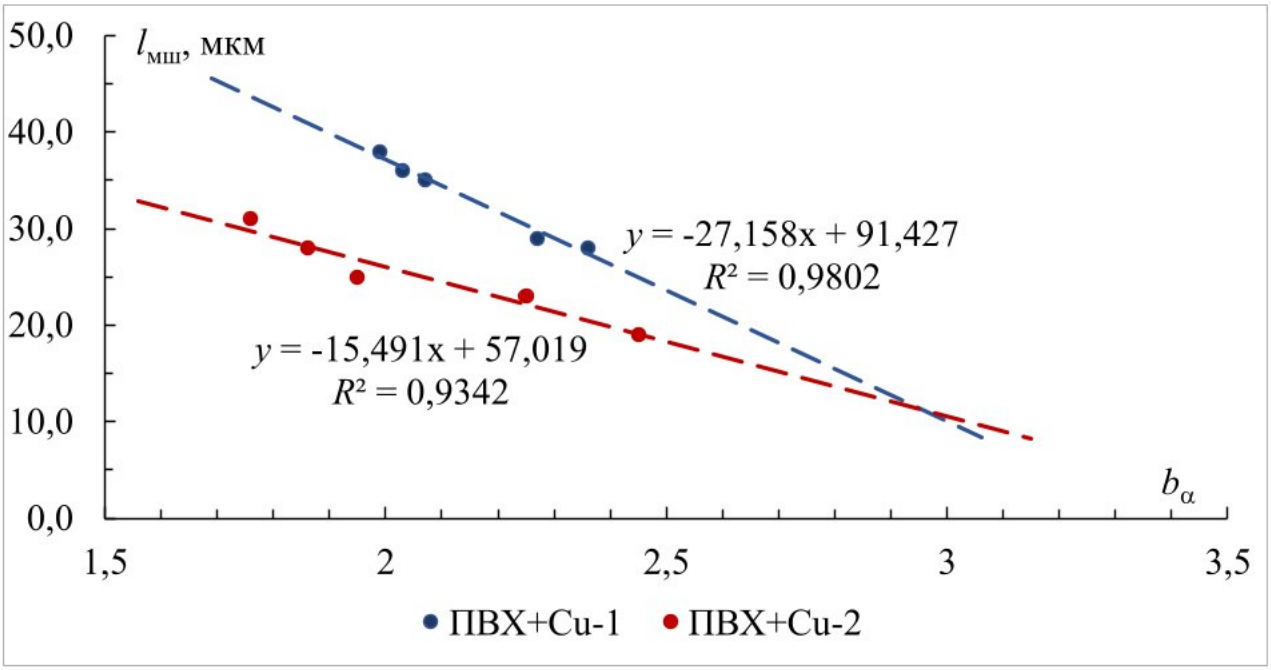


Рис. 3.9. Кореляційні залежності ефективної товщини міжфазного шару нанокомпозитів ПВХ-Cu від коефіцієнта наноадгезії.

Якщо врахувати згадану вище залежність між коефіцієнтом наноадгезії та величиною жорсткості макромолекул ($l_{ст}$), то стає очевидним, що рівень міжфазної адгезії пов'язаний з «заморожуванням» молекулярної рухливості полімерної матриці біля поверхні напровнювача. Таким чином, міжфазні області можна розглядати як армуючі елементи структури поряд з власне нанодисперсним металічним наповнювачем.

3.3. Вплив металічних наночастинок на структуру та характеристики вільного об'єму композитів ПВХ

Введення в об'єм полімера низькомолекулярних домішок, особливо нанометрового масштабу, здатне суттєво змінити найважливіші експлуатаційні показники матеріалу. Оскільки полімер являє собою складну систему, що складається із сукупності структурно підпорядкованих взаємодіючих структур,

то зміни, що супроводжують такого роду структурну модифікацію, в тій чи іншій мірі проявляються на всіх морфологічних рівнях композиції.

Це, без сумніву, стосується і параметрів вільного об'єму, оскільки вони, як було показано вище, пов'язані з характеристиками, що формують комплекс властивостей полімерів.

З метою вияснення такого впливу досліджували температурні та концентраційні залежності величини і відносної частки флуктуаційного вільного об'єму систем на основі полівінілхлориду. При цьому наповнювачі, як видно з попереднього розділу, володіють досить широким спектром властивостей і суттєво відрізняються між собою за розмірами, активністю та іншими фізико-хімічними показниками.

В основу розрахунків параметрів вільного об'єму композицій [158, 159] покладемо модель Кірквуда-Райзмана.

Розглядаючи макромолекулу лінійного полімера як решітку, в якій поширюються поздовжні та поперечні фонони відповідно з швидкостями υ_l і υ_t [160, 161], в області температур, вищих від характеристичної температури Дебая ($T > \theta_D^l$ (θ_D^t)), квадрат флуктуаційного зміщення з положення рівноваги визначиться як

$$x^2 = \frac{3kT\omega_D^l}{2\pi^2\rho\upsilon_l^3}; \quad y^2 = z^2 = \frac{3kT\omega_D^t}{2\pi^2\rho\upsilon_t^3}, \tag{3.18}$$

де ω_D^l, ω_D^t – характеристичні частоти.

При цьому флуктуаційний вільний об'єм структурного елемента макромолекули знаходиться як

$$V_f = 8\left(\frac{3kT}{2\pi^2\rho}\right)^{3/2} \frac{\left(\omega_D^l\right)^{1/2}\omega_D^t}{\upsilon_l^{3/2}\upsilon_t^3}, \tag{3.19}$$

а його відносна частка може бути обчислена за формулою

$$f_V = \frac{V_f N_A \rho}{M}. \tag{3.20}$$

Тут M – молекулярна маса елементарної ланки, ρ – густина матеріалу, N_A – число Авогадро.

Як відомо, відносна частка флуктуаційного вільного об'єму речовин у

склоподібному стані пропорційна решітковому параметру Грюнайзена γ_L, який характеризує ангармонізм коливань решітки [162]. Тому ще один спосіб оцінки відносної частки флуктуаційного вільного об'єму полімерних композитів ґрунтується на використанні модифікованого рівняння Грюнайзена

$$\gamma_L = \frac{2\ln(1/f_V')}{9}\frac{1+\mu}{1-2\mu}, \tag{3.21}$$

з якого слідує

$$f_V' = \exp\left(\frac{-9\gamma_L(1-2\mu)}{2(1+\mu)}\right). \tag{3.22}$$

На рис. 3.10, 3.11 представлені температурні залежності величини флуктуаційного вільного об'єму нанокомпозитів на основі ПВХ.

Їх аналіз показує закономірне зростання величини V_f зі збільшенням температури, причому з наближенням до температури переходу у високоеластичний стан швидкість зміни флуктуаційного вільного об'єму підвищується для композитів обох типів. Однак нанодисперсні наповнювачі в залежності від типу та фізико-хімічних властивостей по-різному впливають на параметри вільного об'єму полівінілхлориду.

Порівняно з немодифікованим ПВХ найбільш істотні відмінності залежності $V_f(T)$ проявляються у композитів ПВХ+0,3 об.% Cu-1. Це вказує на те, що топологія нанодисперсної фази, стимульована ефектом вибуху провідника, більш сприятлива для реалізації флуктуаційних процесів при тепловому русі структурних елементів макромолекул. Така поведінка свідчить про наявність структурних змін, що відбуваються в композитах під впливом нанодисперсних наповнювачів, насамперед у межових шарах. В області малих концентрацій металічних наночастинок (від 0 до 0,5 об.%) відбувається інтенсивне формування граничних шарів композитів усіх типів, що створює додаткові можливості для збільшення вільного об'єму. Це, зокрема, супроводжується зменшенням коефіцієнту упаковки макромолекул ПВХ в граничних шарах, що зумовлено збільшенням об'ємного вмісту і зменшенням густини і ефективної товщини останніх.

На користь такого висновку вказує і загальна тенденція до зменшення (хоч і незначного) об'єму флуктуаційних мікропорожнин по мірі зростання

температури, що демонструється графіками на рис. 3.12, 3.13. Загалом вказаний процес характеризується помітною нелінійністю залежності $V_h(T)$, особливо для вихідного ПВХ.

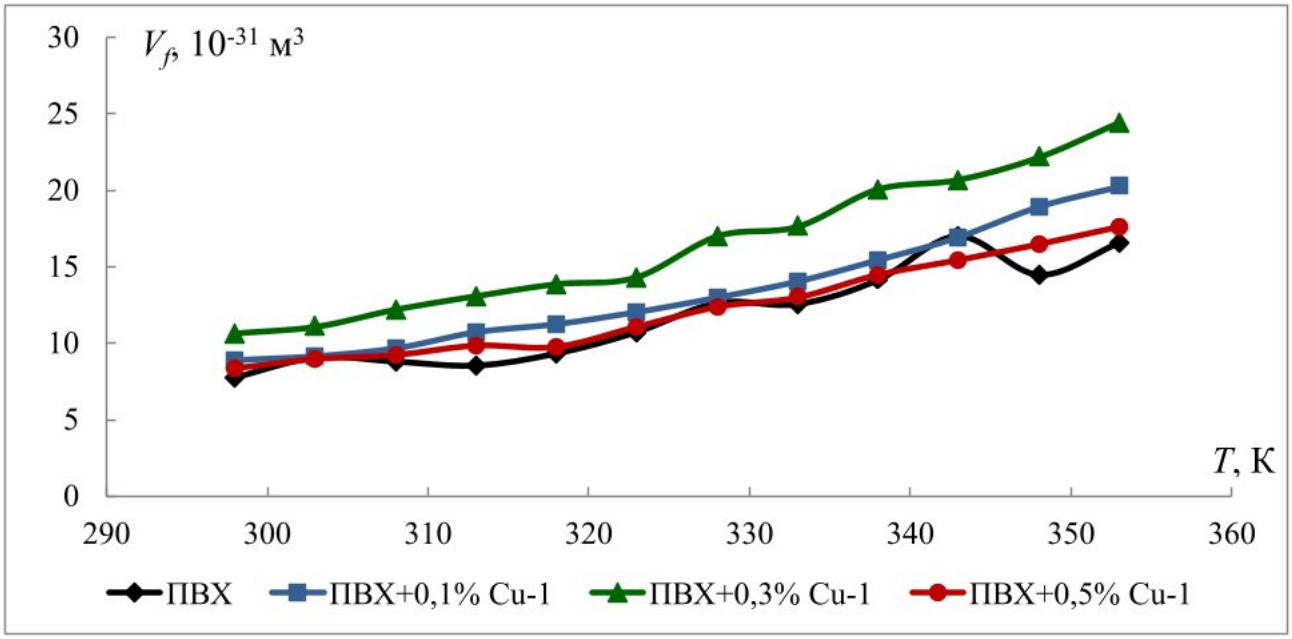


Рис. 3.10. Температурні залежності величини флуктуаційного вільного об'єму нанокомпозитів ПВХ+Cu-1.

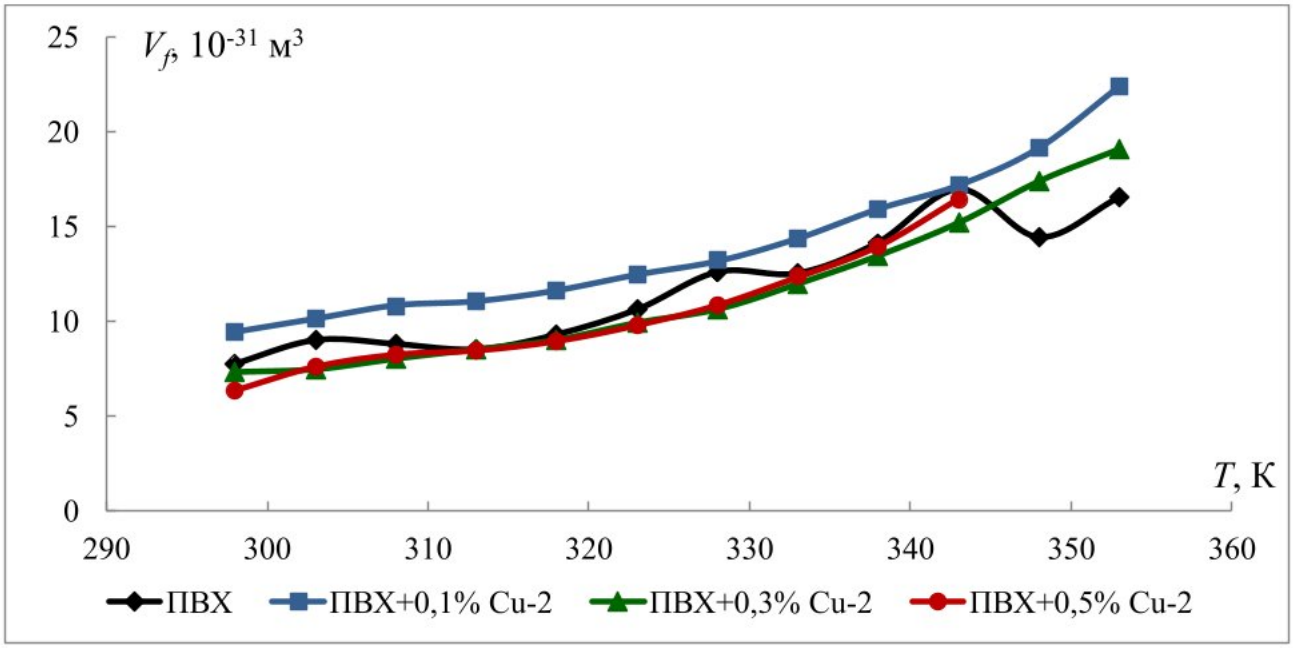


Рис. 3.11. Температурні залежності величини флуктуаційного вільного об'єму нанокомпозитів ПВХ+Cu-2.

Найбільш суттєве зменшення розмірів флуктуаційних мікропорожнин у порівнянні з немодифікованим ПВХ спостерігається у композитах ПВХ+0,5 об.% Cu-1 в усьому температурному діапазоні.

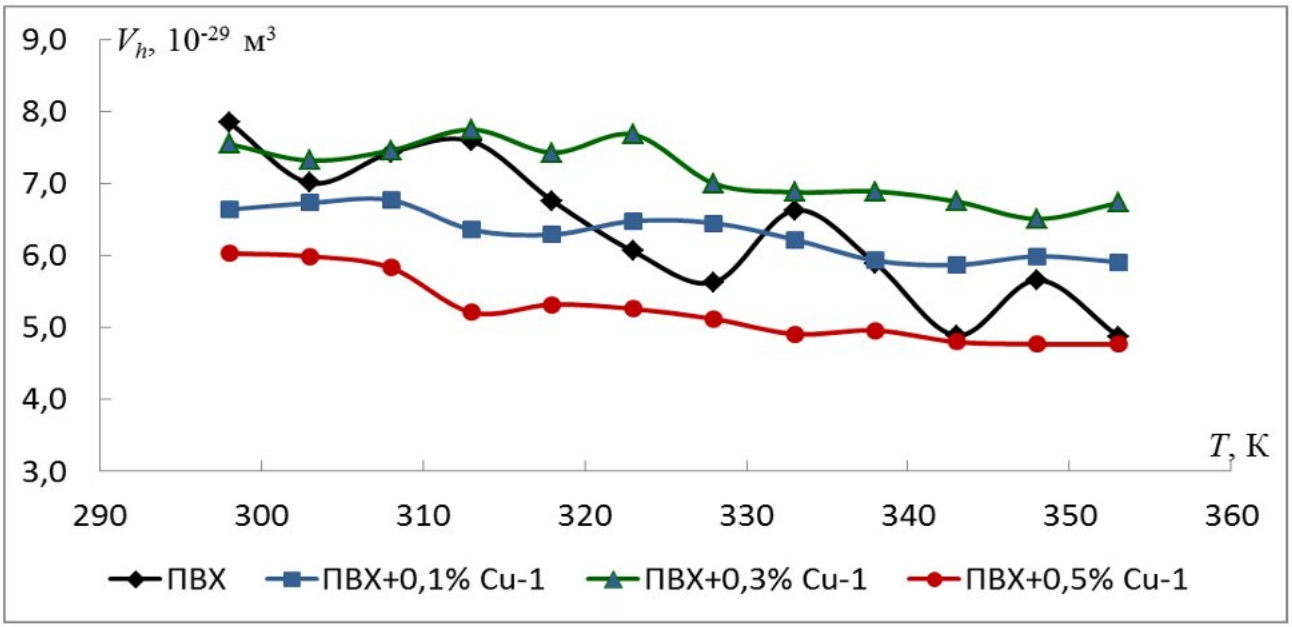


Рис. 3.12. Температурні залежності об'єму флуктуаційної «дірки» нанокомпозитів ПВХ+Cu-1.

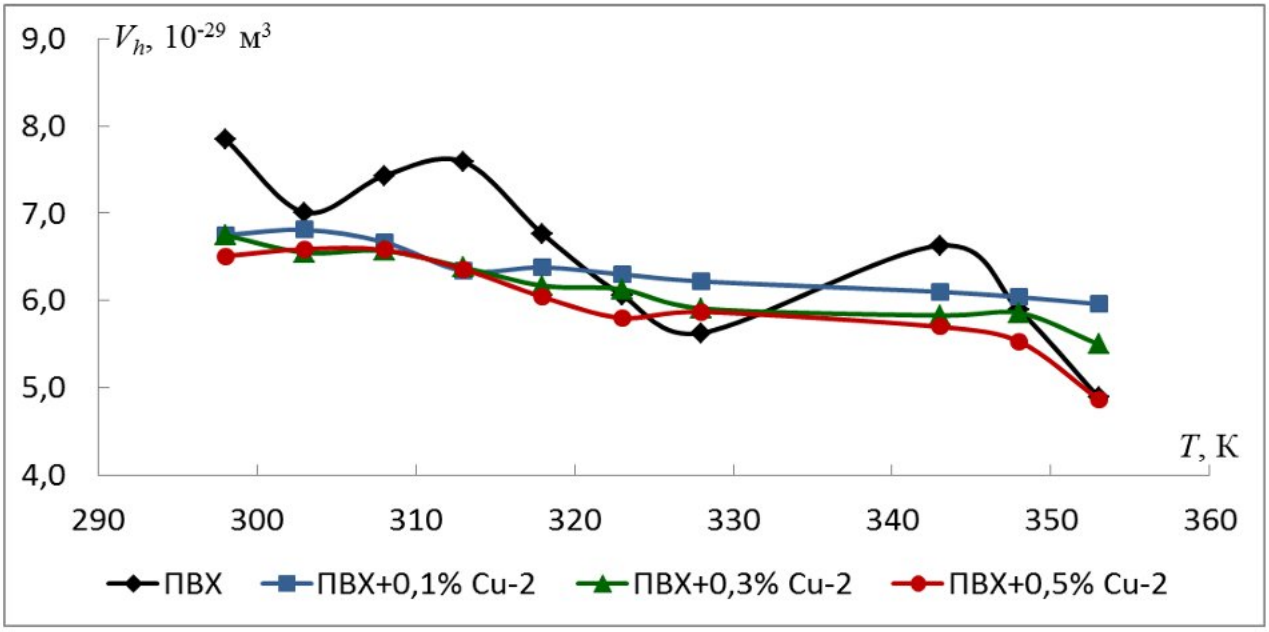


Рис. 3.13. Температурні залежності об'єму флуктуаційної «дірки» нанокомпозитів ПВХ+Cu-2.

Молекулярний тепловий рух макромолекул полімерів залежить від їх хімічної будови і структурного стану. Відповідно, фізичні властивості полімерів, що знаходяться у різних релаксаційних станах, визначаються рухливістю молекулярних ланцюгів, їх сегментів, окремих груп і бокових відгалужень, тобто тими кінетичними особливостями макромолекул, які характеризуються як природою полімерного ланцюга, так і надмолекулярною організацією

полімерів і залежать від внутрішньої рухливості макромолекул (точніше від можливості її реалізації у відповідних умовах).

Молекулярна рухливість у граничних шарах наповнених полімерних композицій визначається також релаксаційною поведінкою структурних елементів внаслідок наявності їх взаємодій з поверхнею наповнювача. У той же час, отримані експериментальні дані показують, що відмінності у кінетиці параметрів флуктуаційного вільного об'єму визначаються не лише розмірами нанодисперсної фази та фізико-хімічними характеристиками металів, але й способом їх введення у полімерну матрицю.

На рис. 3.14, 3.15 представлені ізотермічні зрізи концентраційних залежностей величини флуктуаційного вільного об'єму усіх трьох типів нанокомпозитів ПВХ.

Як свідчать наведені дані, за «ідентичних» умов (температури та об'ємний вміст інгредієнтів) ці залежності мають подібний характер. Найбільш суттєві зміни поведінки $V_h(\varphi)$ проявляються при наближенні полімерних систем до температури склування $T_g \approx 353$ K (область релаксаційного α-переходу) [155], що відповідає емпіричному правилу Симхи-Бойєра [163]

$$\Delta\alpha T_g = \text{const}.$$

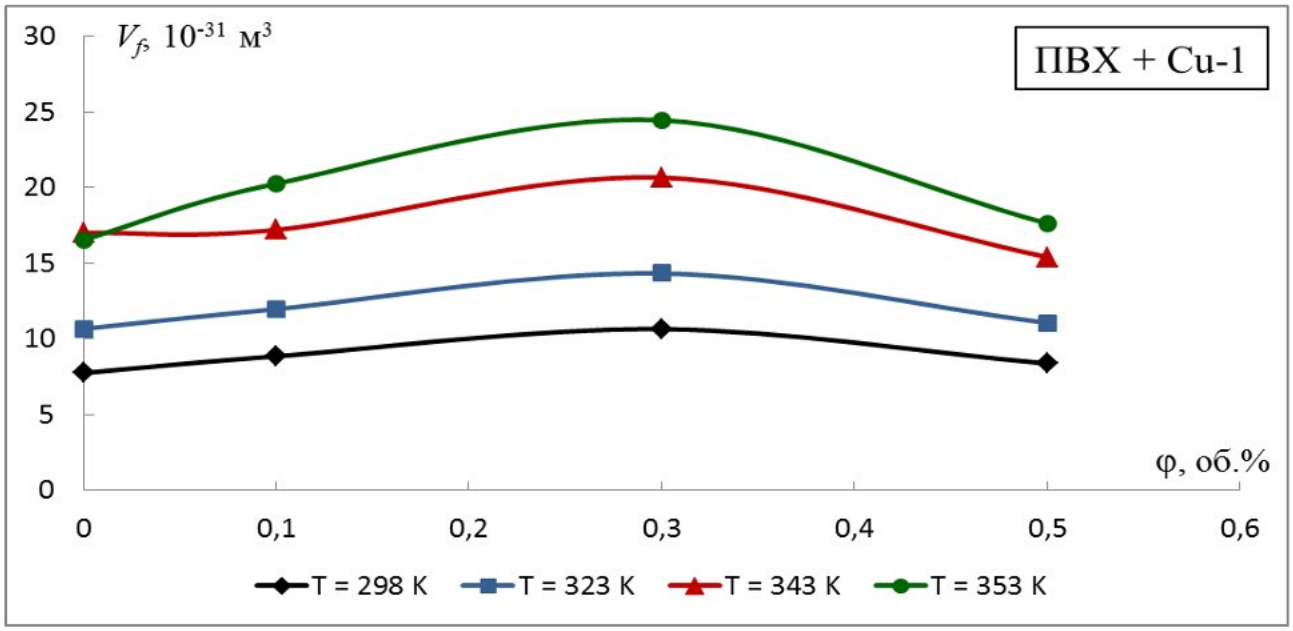


Рис. 3.14. Концентраційні залежності флуктуаційного вільного об'єму нанокомпозитів ПВХ+Cu-1 при різних температурах.

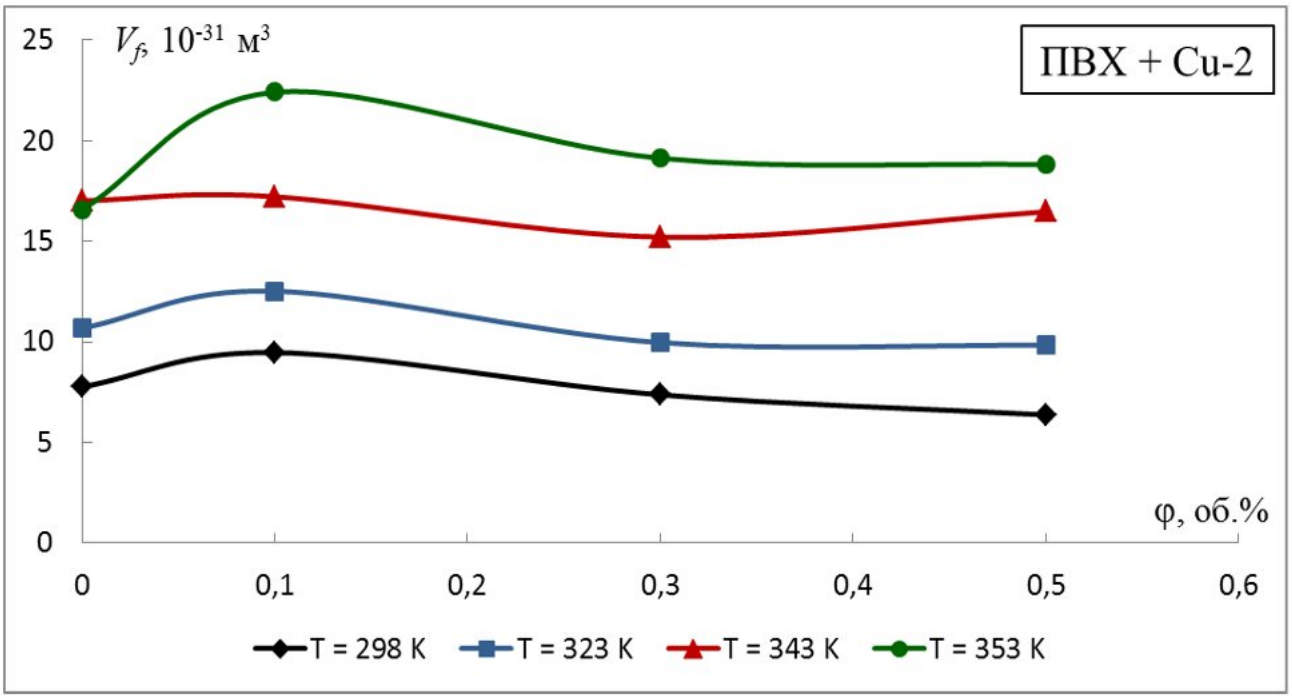


Рис. 3.15. Концентраційні залежності флуктуаційного вільного об'єму нанокомпозитів ПВХ+Cu-2 при різних температурах.

На основі аналізу графічних залежностей параметрів вільного об'єму та їх числових значень (таблиця 3.4) відмітимо загальні закономірності поведінки флуктуаційного вільного об'єму нанокомпозитів ПВХ в області склоподібного стану.

По мірі зростання температури у нанокомпозитах за рахунок взаємодій на межі поділу фаз проявляються додаткові можливості для подолання енергетичного бар'єру активаційного процесу «діркоутворення», однак збільшення величини флуктуаційного вільного об'єму водночас супроводжується його компактизацією – зменшенням розмірів та зростанням кількості мікропорожнин. Що стосується енергії утворення дірки E_h, то її значення для композитів одного типу практично не залежить від температури.

Відомо, що відносна частка вільного об'єму при температурі склування f_g є фактично сталою величиною для речовин, здатних до склування. На рис. 3.16 представлено концентраційні залежності величини f_g для досліджуваних ПВХ-систем. Як показує їх аналіз, для нанокомпозитів ПВХ незалежно від способу формування і концентрації наночастинок значення відносної частки флуктуаційного вільного об'єму близькі до універсального 0,025.

Таблиця 3.4.

Температурні залежності параметрів флуктуаційного вільного об'єму металонанокомпозитів на основі ПВХ

Тип композиту	Параметр	*T*, K					
		303	313	323	333	343	353
ПВХ	V_f, 10^{-31} м^3	9,05	8,52	10,68	12,57	17,01	16,66
	V_h, 10^{-29} м^3	7,01	7,59	6,06	6,63	4,89	4,88
	N_h, 10^{26}	1,74	1,50	2,32	2,45	4,39	4,24
	E_h, 10^{-20} Дж	1,84	1,93	1,90	1,89	1,82	1,80
ПВХ+0,1% Cu-1	V_f, 10^{-31} м^3	9,18	10,69	11,98	14,03	16,92	20,26
	V_h, 10^{-29} м^3	6,73	6,36	6,48	6,22	5,87	5,91
	N_h, 10^{26}	1,85	2,25	2,45	2,94	3,66	4,29
	E_h, 10^{-20} Дж	1,83	1,83	1,85	1,84	1,82	1,79
ПВХ+0,3% Cu-1	V_f, 10^{-31} м^3	11,11	12,18	14,33	17,76	20,66	24,45
	V_h, 10^{-29} м^3	7,31	7,74	7,68	6,88	6,75	6,73
	N_h, 10^{26}	2,07	2,28	2,49	3,35	3,91	4,52
	E_h, 10^{-20} Дж	1,75	1,74	1,76	1,73	1,72	1,70
ПВХ+0,5% Cu-1	V_f, 10^{-31} м^3	8,93	9,82	11,06	13,03	15,43	17,61
	V_h, 10^{-29} м^3	5,99	5,21	5,26	4,91	4,80	4,77
	N_h, 10^{26}	2,06	2,60	2,89	3,62	4,34	4,86
	E_h, 10^{-20} Дж	1,84	1,86	1,87	1,85	1,83	1,83
ПВХ+0,1% Cu-2	V_f, 10^{-31} м^3	10,17	11,08	12,52	14,40	17,21	22,40
	V_h, 10^{-29} м^3	6,81	6,34	6,30	6,09	5,96	5,74
	N_h, 10^{26}	2,02	2,35	2,65	3,09	3,72	4,91

	E_h, 10^{-20} Дж	1,79	1,82	1,82	1,82	1,80	1,74
Тип композиту	Параметр	T, K					
		303	313	323	333	343	353
ПВХ+0,3% Cu-2	V_f, 10^{-31} м^3	7,50	8,52	9,96	11,97	15,20	19,12
	V_h, 10^{-29} м^3	6,55	6,38	6,13	5,83	5,50	5,39
	N_h, 10^{26}	1,56	1,81	2,17	2,68	3,53	4,39
	E_h, 10^{-20} Дж	1,91	1,93	1,93	1,91	1,86	1,82
ПВХ+0,5% Cu-2	V_f, 10^{-31} м^3	7,64	8,50	9,83	12,38	16,46	–
	V_h, 10^{-29} м^3	6,58	6,38	5,80	5,70	4,87	–
	N_h, 10^{26}	1,55	1,76	2,21	2,79	4,23	–
	E_h, 10^{-20} Дж	1,92	1,94	1,94	1,90	1,84	–

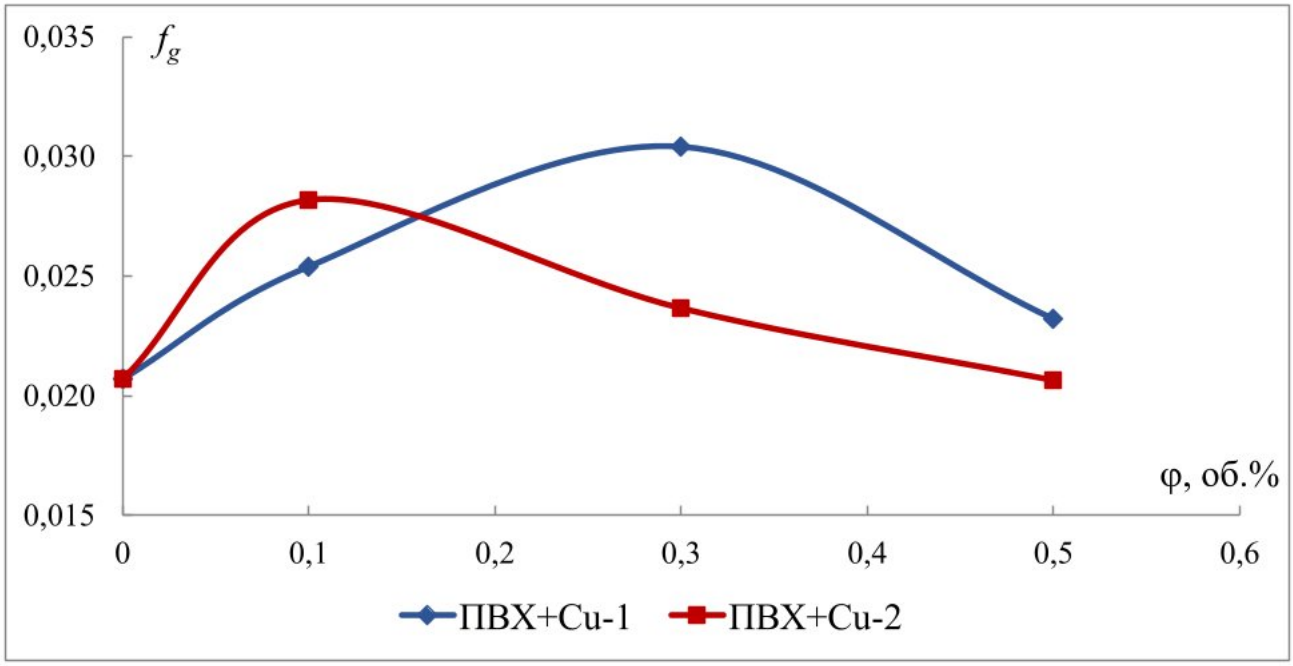


Рис. 3.16. Концентраційні залежності відносної частки флуктуаційного вільного об’єму нанокомпозитів ПВХ при температурі склування.

В діапазоні використаних концентрацій нанодисперсних наповнювачів залежності $f_g(\varphi)$ проходять через максимум. Якщо для композитів ПВХ+Cu-2 він припадає на 0,1 об.% міді, то для систем, у яких нанодисперсна фаза формувалась методом електричного вибуху провідника, він зміщується в

область 0,3 об.%. Враховуючи подальше зменшення величини f_g і характер поведінки інших параметрів флуктуаційного вільного об'єму (рис. 3.10–3.15), можна констатувати що при вказаних концентраціях структура відповідних полімерних композитів є найбільш нерівноважною. Така поведінка корелює і з даними по молекулярній рухливості структурних елементів аналогічних матеріалів [127, 155].

Характер, антибатний до попередніх, мають концентраційні залежності енергії утворення флуктуаційних мікропорожнин композитів ПВХ– нанодисперсний метал (рис. 3.17).

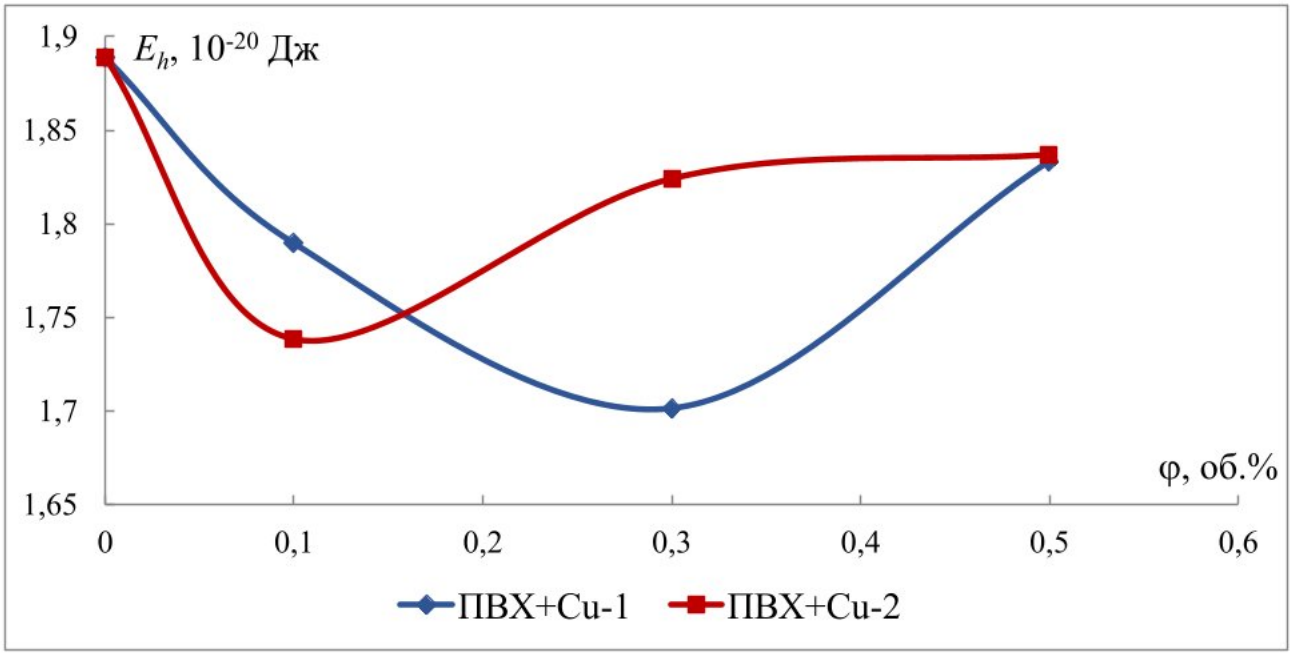


Рис. 3.17. Концентраційні залежності енергії утворення «дірок» нанокомпозитів ПВХ при температурі склування.

Після проходження через мінімум при відповідних концентраціях (0,1% для композитів ПВХ+Cu-2 та 0,3% для систем ПВХ+Cu-1) в подальшому залежності $E_h(\varphi)$ проявляють тенденцію до зростання.

3.4. Фрагільність нанокомпозитів ПВХ

У фізиці скла важливе значення має *фрагільність* [164], яка характеризує швидкість сповільнення динаміки матеріалу при його охолодженні до переходу

у склоподібний стан: матеріали з вищою фрагільністю мають відносно вузький діапазон температур склування, а з низькою фрагільністю – відносно широкий діапазон. Фізично, фрагільність може бути пов'язана з наявністю динамічної неоднорідності в системах, а також з порушенням класичної залежності Стокса-Ейнштейна в'язкості та дифузії.

Формально, фрагільність відображає, в якій мірі температурна залежність в'язкості η (або часу релаксації τ) відхиляється від закону Арреніуса

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a(T)}{RT}\right), \tag{3.23}$$

де τ_0 – характерний час структурного елемента, ΔE_a – енергія активації відповідного процесу.

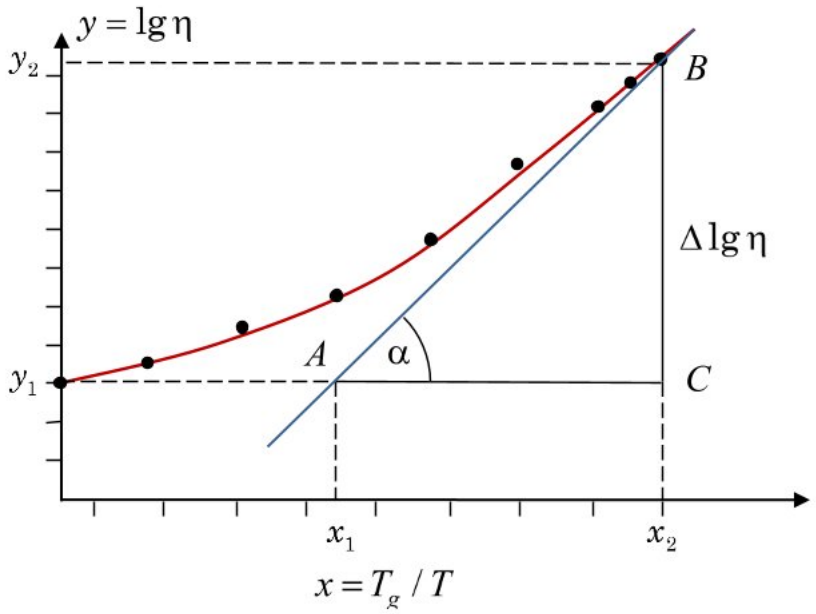


Рис. 3.18. Схема визначення фрагільності стекол.

Ця класифікація була запропонована Остіном Енджеллом [165]. За найбільш загальним визначенням, «індекс кінетичної фрагільності» m характеризує нахил в'язкості (або часу релаксації) матеріалу з температурою при наближенні до температури склування зверху (рис. 3.18):

$$m = \left(\frac{\partial \lg\eta}{\partial\left(T_g/T\right)}\right)_{T=T_g} = \frac{1}{\ln 10}\left(\frac{\partial \ln\eta}{\partial\left(T_g/T\right)}\right)_{T=T_g} = -\frac{T_g}{\ln 10}\left(\frac{\partial \ln\eta}{\partial T}\right)_{T=T_g}. \tag{3.24}$$

Для матеріалів з високими значеннями m застосовують термінологію

«fragile» (крихкі, ламкі), для речовин з низьким індексом фрагільності – «strong» (сильні, тверді). Фрагільність не має прямого відношення до того значення, яке пов'язане з процесами руйнування.

Для «fragile»-систем значення $m > 50$, для «strong» – $m < 30$. У той же час арреніусівська поведінка відповідає мінімальним значенням індексу фрагільності $m = 16$, що відповідає множнику $\tau_0 = 10^{-14}$ с.

Експериментальні дані по обох типах склоподібних структур показали, що між індексом фрагільності та енергією активації в'язкої течії при температурі склування існує обернена залежність:

$$m \sim \frac{T_g}{E_\infty}. \tag{3.25}$$

Разом з тим, енергія E_∞ визначається як модуль зсуву, що відповідає нескінченній частоті: $E_\infty \approx G_\infty$. З іншого боку, T_g також пропорційна пружній константі, але об'ємний модуль K повинен домінувати, оскільки зміна об'єму є важливим фактором як для склування, так і плавлення. Як слідує з (3.25),

$$m = A + B\frac{K}{G} \tag{3.26}$$

Для металічних та неметалічних стекол аналіз експериментальних даних дає, відповідно,

$$m = 11\left(\frac{K}{G} - 0,27\right), \tag{3.27}$$

$$m = 29\left(\frac{K}{G} - 0,41\right). \tag{3.28}$$

В полімерах замість в'язкої слід використовувати сегментальну релаксацію. Тому T_g може залежати від пружних модулів складніше, ніж в неполімерних матеріалах і співвідношення (3.26) може не працювати. Встановлені наступні тенденції.

1. Олігомери поводять себе дуже схоже на низькомолекулярні системи.

2. Полімери зі слабкою залежністю фрагільності і температури склування від молекулярної маси (ММ) поводяться як низькомолекулярні рідини при будь-якій ММ.

3. Полімери, які проявляють сильну залежність фрагільності від ММ, відхиляються від співвідношень, відомих для низькомолекулярних систем при високих ММ.

Короткі і довгі ланцюги повинні поводити себе однак при дуже високих температурах навіть для жорстких полімерів. Основна відмінність у поведінці настає при температурах, близьких до переходу в склоподібний стан. По мірі збільшення ММ, обмеження рухливості зростає в результаті вищої температури склування. У гнучких полімерів, ефект молекулярної маси слабкий, оскільки сегментальні рухи чутливі тільки до найближчих сусідів. В результаті, гнучколанцюгові полімери не сильно відрізняються від молекулярних рідин і, відповідно, не відхиляються від відомих кореляцій для малих молекул.

Враховуючи, що відношення об'ємного модуля пружності до модуля зсуву визначає коефіцієнт Пуассона, співвідношення типу (3.27), (3.28) показують взаємообумовленість скелетної жорсткості тіла та індексу фрагільності. Однак у випадку полімерів ця залежність, очевидно, є значно складнішою, ніж визначена лінійним законом.

Наступна група кореляційних співвідношень пов'язує індекс фрагільності з параметрами вільного об'єму. До таких залежностей можна прийти, виходячи з наступних міркувань.

Температурна залежність в'язкості і часу релаксації розплавів полімерів в області склування описується рівнянням Вільямса-Ландела-Феррі [156]:

$$\lg\frac{\eta}{\eta_g} = -a_1\frac{T - T_g}{T - T_g + a_2},$$

де a_1, a_2 – емпіричні сталі, які рамках теорії флуктуаційного вільного об'єму отримали наступну інтерпретацію:

$$a_1 = \frac{1}{f_g},\ a_2 = \frac{f_g}{\alpha_f}. \qquad (3.29)$$

Тут α_f – коефіцієнт теплового розширення вільного об'єму при температурі склування:

$$\alpha_f = \frac{f_g \ln(1/f_g)}{T_g}.$$

Застосування рівняння ВЛФ для залежності $\eta(T)$ у визначенні фрагільності дозволяє пов'язати m з параметрами даного рівняння:

$$m = \frac{a_1 T_g}{a_2} = \frac{1}{f_g} \ln\left(\frac{1}{f_g}\right). \qquad (3.30)$$

На рис. 3.19 показано концентраційні залежності індексу фрагільності нанокомпозитів на основі ПВХ, розраховані за формулою (3.30). Їх числові значення узгоджуються з відомими даними по низькомолекулярних стеклах і полімерах. Порівнюючи залежності $m(\varphi)$ і $E_h(\varphi)$, можна констатувати їх подібний характер. Це вказує на те, що процес «діркоутворення» в полімерних стеклах і активаційний механізм в'язкої течії їх розплавів мають спільну природу.

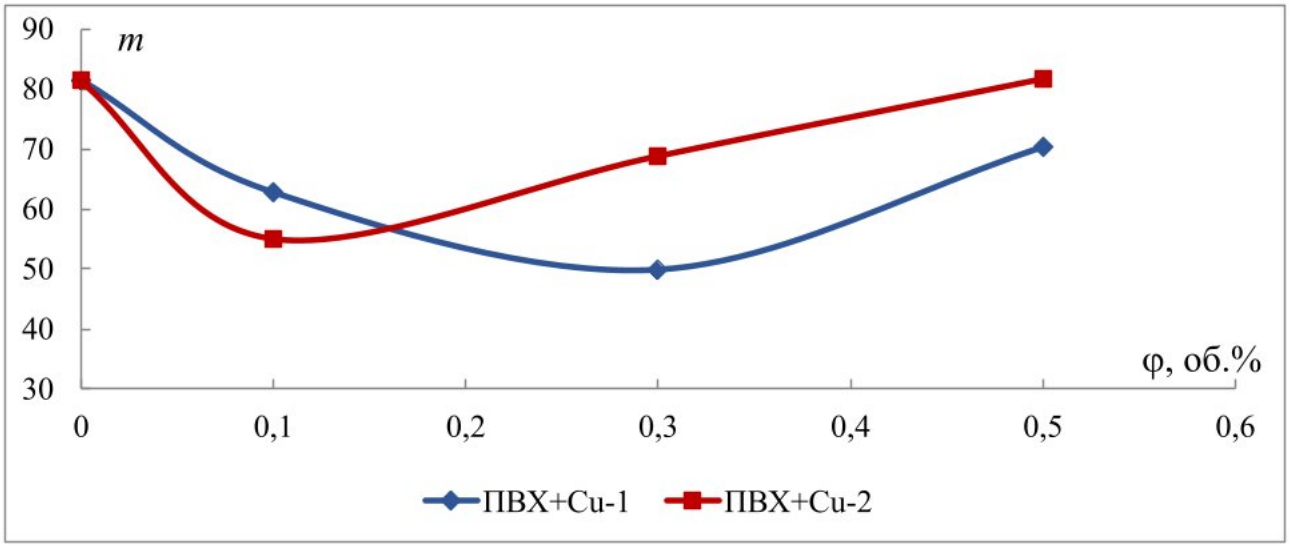


Рис. 3.19. Концентраційні залежності індексу фрагільності ПВХ-систем.

Зважаючи на те, що вказані процеси, в принципі, відносяться до різних релаксаційних станів матеріалу, їх формальна подібність може бути зумовлена ідентичністю структурних елементів, які беруть у них участь, по крайній мірі в області температури склування.

3.5. Фрактальна розмірність флуктуаційного вільного об'єму ПВХ-композитів

Оскільки вільний об'єм полімерних систем є структурно-чутливою

характеристикою матеріалів, то цілком природно припустити, що його параметри будуть пов'язані з топологічними властивостями надмолекулярної структури, зокрема з фрактальною розмірністю d_f. Для встановлення такого зв'язку скористаємося співвідношеннями (3.6) і (3.22):

$$f_V = 0{,}017\frac{1+\mu}{1-2\mu}. \tag{3.31}$$

Комбінуючи вказані вирази, знаходимо

$$f_V = 0{,}017\frac{d_f}{3(d-1)-2d_f}. \tag{3.32}$$

З урахуванням того, що в тривимірному випадку евклідова розмірність $d = 3$, остання формула запишеться у вигляді

$$f_V = 8{,}5\cdot 10^{-3}\frac{d_f}{3-d_f}. \tag{3.33}$$

Звідси слідує, що полімерні системи, які характеризуються однаковими значеннями фрактальної розмірності надмолекулярної структури повинні мати однакову відносну частку флуктуаційного вільного об'єму.

Як уже було сказано, властивості полімерів пов'язані, головним чином, з молекулярною рухливістю і структурою, яка визначається ступенем упорядкування макромолекул. З цієї точки зору флуктуаційний вільний об'єм є найбільш зручним для феноменологічного опису структури. Як правило, відносна частка цього об'єму оцінюється не з характеристик структури полімера, а виходячи з його властивостей. В рамках кластерної моделі аморфного стану було показано [150], що утворення мікропорожнини флуктуаційного вільного об'єму являє собою процес від'єднання (дисоціації) сегмента від області локального порядку (кластера). Якщо прийняти запропонований механізм, то необхідно розглянути по крайній мірі два питання. Перше стосується енергетики процесу. Кластерна модель структури аморфного стану полімерів постулює термофлуктуаційний характер локального порядку, згідно якого по мірі збільшення температури число сегментів у кластерах зменшується. Це призводить до утворення нових мікропорожнин флуктуаційного вільного об'єму і росту його відносної частки.

Очевидно, що значення енергії теплових флуктуацій має порядок kT, енергія утворення мікропорожнини може бути оцінена за співвідношенням:

$$E_h = kT_g \ln \frac{1}{f_g}. \tag{3.34}$$

Оскільки в склоподібному стані очікуване максимальне значення f_V становить 0,159, а $T < T_g$, то очевидно, що енергії теплових флуктуацій недостатньо для утворення мікропорожнини.

Друге питання – оцінка величини відносної частки флуктуаційного вільного об'єму. Для цього, в першому наближенні, можна скористатися рівнянням (3.33). Його застосування до полімерів у склоподібному стані дає величину $f_V \approx 0,050 \div 0,090$, що в декілька разів перевищує загальноприйнятого значення $f_V = 0,025 + 0,003$ для більшості полімерів, отриманого в рамках концепції Вільямса-Ланделла-Феррі.

Для розрахунку фрактальної розмірності флуктуаційного вільного об'єму скористаємося формулою [116], яка визначає її температурну залежність:

$$D_{fV} = \frac{4\pi T}{T_g \ln\left(1 / f_V\right)}. \tag{3.35}$$

У таблиці 3.5 представлені розраховані значення фрактальних розмірностей надмолекулярної структури d_f і вільного об'єму D_{fV} досліджуваних систем при температурі склування. Їх аналіз показує, що величина d_f при заданих концентраціях мало чутлива як до природи наповнювача, так і способу формування нанодисперсної фази. Зміна об'ємного вмісту нанодисперсних металів більшою мірою позначається на топології вільного об'єму, на що вказують значення його фрактальної розмірності. Значення фрактальних розмірностей вільного об'єму для композицій усіх типів більші трьох, що вказує на нерівноважний характер поведінки вільного об'єму. Аналіз величини D_{fV} показує, що найбільша нерівноважність у системах, де формування нанодисперсної фази відбувалося методом електричного вибуху провідника, реалізується при 0,3 об.% наповнювача, у той час як для композитів ПВХ+Cu-2 область локальної нерівноважності відповідає 0,1 об.% міді.

Величина фрактальної розмірності флуктуаційного вільного об'єму для нанокомпозитів усіх трьох типів більша відповідного значення фрактальної розмірності надмолекулярної структури. Це вказує на те, що структурні зміни, які виникають у системах в результаті фізичної модифікації, переважним чином охоплюють область граничних шарів полімерів. В той же час вплив наповнювачів на структуру рихлоупакованої полімерної матриці, де в більшій мірі локалізовані флуктуаційні мікропорожнини, є незначним.

Таблиця 3.5.

Параметри вільного об'єму і топологічні характеристики нанокомпозитів ПВХ при температурі склування

φ, об.%	$V_h \cdot 10^{29}$, м^3	$f_g \cdot 10^2$	$N_h \cdot 10^{-26}$	d_f	D_{fV}	D_f
ПВХ+Cu-1						
0	4,88	0,021	4,24	1,43	3,24	4,54
0,1	5,91	0,025	4,29	1,47	3,42	3,51
0,3	6,73	0,030	4,52	1,50	3,60	3,10
0,5	4,77	0,023	4,86	1,43	3,34	4,55
ПВХ+Cu-2						
0,1	5,74	0,028	4,91	1,43	3,52	3,43
0,3	5,39	0,024	4,39	1,44	3,35	3,99
0,5	4,87	0,021	4,23	1,43	3,14	4,51

Очевидно, що розраховані таким способом значення є усередненими, тим не менше вони дають основу для важливого висновку: в загальному випадку мікропорожнини флуктуаційного вільного об'єму можуть бути представлені D_{fV} -мірною сферою; моделювання трьохвимірною сферою є лише частковим випадком. Значення $D_{fV} = 3$ відповідає деякому квазістатичному стану полімера [150]. Провівши зворотній розрахунок, визначимо відносну частку флуктуаційного вільного об'єму, яка відповідає цьому квазістатичному стану.

При $T = T_g$ значенню $D_{fV} = 3$ відповідає відносна частка флуктуаційного

вільного об'єму $f_g = 0{,}015$, що дещо нижче, ніж «універсальне» значення для органічних полімерів.

З точки зору концепції вільного руйнування така поведінка параметрів вільного об'єму вказаних композицій означає, що для утворення мікропорожнин у системах, стан яких близький до квазірівноважного, потрібно більше теплових флуктуацій з енергією kT, ніж у нерівноважних системах.

Використовуючи співвідношення [150]

$$D_f = 1 + \frac{1}{3 - d_f}, \tag{3.36}$$

оцінимо розмірність областей локалізації надлишкової енергії. Числові значення D_f для досліджуваних композицій усіх типів представлені в таблиці 3.5.

Як засвідчують наведені дані, фрактальна розмірність областей локалізації надлишкової енергії для композицій усіх типів незалежно від способу їх формування значно більша трьох. Це вказує на яскраво виражену нерівноважність дисипації енергії у таких системах. Враховуючи, що між величинами D_f і D_{fV} прослідковується близька відповідність, можна стверджувати, що ця нерівноважність спричинена процесами, які відбуваються з інтенсивним залученням саме флуктуаційних мікропорожнин полімерних систем. З точки зору фрактального підходу процес формування структури композитів являє собою мультифрактальну взаємодію, причому з проявом конкуруючих ефектів. На якісному рівні цей механізм можна описати наступним чином. Оскільки для усіх досліджуваних ПВХ-систем значення $D_f > 3$, то процес структуроутворення супроводжується інтенсивною «накачкою» енергії в області її локалізації, які за своїми топологічними характеристиками близькі до флуктуаційних мікропорожнин з розмірностями $D_{fV} > 3$. Іншими словами, енергія, необхідна для формування структури полімерних композитів, локалізується (і досить швидко) в областях вільного об'єму, який намагається зайняти весь наданий йому простір. Однак на певному етапі цей процес зазнає протидії з боку макромолекул за рахунок прояву їх конформаційних властивостей, зокрема ентропійного натягу. В результаті зростання відносної частки флуктуаційного

вільного об’єму припиняється.

Таким чином, флуктуаційний вільний об’єм полімерних систем у склоподібному стані володіє фрактальної структурою. Розміри мікропорожнин контролюються об’ємом, в якому накопичується необхідна для їх утворення енергія теплових флуктуацій. При цьому величини фрактальних розмірностей флуктуаційного вільного об’єму і областей локалізації надлишкової енергії чутливі до природи інгредієнтів і способу формування наноструктур.

ВИСНОВКИ

Результати описаних досліджень дозволяють:

- показати можливість застосування моделі термофлуктуаційного кластера до опису структури полімерної матриці нанокомпозитів;
- переконатися, що параметри кластерної структури полімерних нанокомпозитів залежать від фізико-хімічних властивостей наповнювачів та способу формування нанодисперсної фази і встановити межі змін можливих значень критичного індексу термічного кластера та його відповідність кінетичним процесам, що відбуваються в полімерних системах;
- встановити визначальну роль міжфазних явищ у формуванні властивостей гетерогенних систем; при цьому структура та властивості міжфазних областей залежать від характеристик як наповнювача, так і полімерної матриці;
- показати, що величина і відносна частка флуктуаційного вільного об'єму композицій залежать від ступеня наповнення і властивостей інгредієнтів, причому ці залежності носять складний характер, що визначається специфікою взаємодій структурних елементів.
- на основі «діркової» теорії невпорядкованих систем проаналізувати взаємозв'язок параметрів вільного об'єму композицій з їх релаксаційними властивостями, структурними та енергетичними характеристиками.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Physical Properties of Polymers. Handbook / Ed. by J.E. Mark. – New York: Springer, 2007. – 1073 p.

2. Michler G.H. Atlas of Polymer Structures. Morphology, Dedormation and Fracture Structures / G.H. Michler. – Munich: Carl Hanser Verlag, 2016. – 602 p.

3. Functional and Physical Properties of Polymer Nanocomposites / Ed. by A. Dasari, J. Njuguna. – Southern Gate: John Wiley & Sons Inc., 2016. – 212 p.

4. Advances in Polymer Nanocomposite Technology / Ed. by V. Mittal. – New York: Nova Science Publishers, 2010. – 445 p.

5. Metal-Polymer Nanocomposites / Ed. by L. Nicolais, G. Carotenuto. – New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2005. – 300 p.

6. Gupta R.K. Polymer Nanocomposites / R.K. Gupta, E. Kennel, K.-J. Kim. – New York: CRC Press, 2010. – 549 p.

7. Advances in Polymer Nanocomposites. Types and Applications / Ed. by F. Gao. – Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2012. – 651 p.

8. Polymer Nanocomposites. Electrical and Thermal Properties / Ed. by X. Huang, Ch. Zhi. – New York: Springer, 2016. – 351 p.

9. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective / [M. Auffan, J. Rose, J.Y. Bottero et al.] // Nature Nanotechnology. – 2009. – V. 4, No 10. – P. 634-641.

10. Nagarajan R. Nanoparticles: building blocks for nanotechnology / R. Nagarajan // In: Nanoparticles: synthesis, stabilization, passivation, and functionalization. – 2008. – V. 996. – American Chemical Society, Washington, DC. – P. 2-14.

11. Lamber R. Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles / R. Lamber, S. Wetjen, N.I. Jaeger // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, No 16. – P. 10968-10971.

12. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling / J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier [et al.] // J. Mater. Chem. – 2004. – V. 14. – P. 3281-3288.

13. Interfacial Phenomena in Multi-Micro-/Nanolayered Polymer Coextrusion: A Review of Fundamental and Engineering Aspects / Bo Lu, H. Zhang, A. Maazouz, K. Lamnawar // Polymers. – 2021. – V. 13, No 3. – P. 417-438.

14. Dufresne A. Interfacial Phenomena in Nanocomposites based on Polysaccharide Nanocrystals / A. Dufresne // Instrum. Sci. Tech. – 2003. – V. 10, No 4. – P. 369-387.

15. Pitsa D. Interfaces Features in Polymer Nanocomposites: A Review of proposed Models / D. Pitsa, M. Danikas // Nano. – 2011. – V. 6, No 6. – P. 497-508.

16. Huang J. LiuInterphase in Polymer Nanocomposites / J. Huang, J, Zhou, M. Liu // JACS Au. – 2022. – V. 2. – P. 280-291.

17. Role of Interfacial Surface Area on the Physical Phenomena of Nanocomposites / C.C. Reddy, A.P.S. Tiwana, A. Gupta, J.S. Chahal // Micro & Nano Letters. – 2013. – V. 8, No. 11. – P. 841-844.

18. Gangopadhyay R. Conducting polymer nanocomposites: a brief overview / R. Gangopadhyay, A. De // Chem. Mater. – 2000. – V. 12. – P. 608-622.

19. Balazs A.C. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet / A.C. Balazs, T. Emrick, T.P. Russell // Science. – 2006. – V. 314. – P. 1107-1110.

20. Sanada K. Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers / K. Sanada, Y. Tada, Y. Shindo // Compos. A. – 2009. – V. 40. – P. 724-730.

21. Cho J. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nanoparticles / J. Cho, M.S. Joshi, C.T. Sun // Compos. Sci. Technol. – 2006. – V. 66, P. 1941-1952.

22. Enhanced thermal stability of polystyrene by interfacial noncovalent interactions / Y. Hong, Y. Li, F. Wang [et al.] // Macromolecules. – 2018. – V. 51. – P. 5620-5627.

23. Bailey E.J. Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: a review / E.J. Bailey, K.I. Winey // Prog. Polym. Sci. – 2020. – V. 105. – P. 101242.

24. Direct visualization and characterization of interfacially adsorbed

polymer atop nanoparticles and within nanocomposites / K. Randazzo, M. Bartkiewicz, B. Graczykowski [et al.] // Macromolecules. – 2021. – V. 54. – P. 10224-10234.

25. Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites / P. Rittigstein, R.D. Priestley, L.J. Broadbelt, J.M. Torkelson // Nat. Mater. – 2007. – No 6. – P. 278-282.

26. Fryer D.S. Thermal probe measurements of the glass transition temperature for ultrathin polymer films as a function of thickness / D.S. Fryer, P.F. Nealey, J.J. de Pablo // Macromolecules. – 2000. – V. 33. – P. 6439-6447.

27. Extraordinary elevation of the glass transition temperature of thin polymer films grafted to silicon oxide substrates / R.S. Tate, D.S. Fryer, S. Pasqualini [et al.] // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 115. – P. 9982-9990.

28. Glass transition behavior of PS films on grafted PS substrates / H. Lee, H. Ahn, S. Naidu [et al.] // Macromolecules. – 2010. – V. 43. – P. 9892-9898.

29. Zhang C. Effect of long range interactions on the glass transition temperature of thin polystyrene films / C. Zhang, Y. Fujii, K. Tanaka // ACS Macro Lett. – 2012. – No 1. – P. 1317-1320.

30. Napolitano S. Can thickness and interfacial interactions univocally determine the behavior of polymers confined at the nanoscale? / S. Napolitano, C. Rotella, M. Wubbenhorst // ACS Macro Lett. – 2012, No 1. – P. 1189-1193.

31. Scheutjens J. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms / J. Scheutjens, G.J. Fleer // J. Phys. Chem. – 1979. – V. 83. – 1619-1635.

32. Reduced polymer mobility near the polymer/solid interface as measured by neutron reflectivity / E.K. Lin, R. Kolb, S.K. Satija, W.-L. Wu. // Macromolecules. – 1999. – V. 32. – P. 3753-3757.

33. O'Shaughnessy B. Irreversibility and polymer adsorption / B. O'Shaughnessy, D. Vavylonis // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – P. 56103.

34. Napolitano S. Dielectric signature of a dead layer in ultrathin films of a nonpolar polymer / S. Napolitano, M. Wübbenhorst // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – P. 9197-9199.

35. Rotella C. Probing interfacial mobility profiles via the impact of nanoscopic confinement on the strength of the dynamic glass transition / C. Rotella, M. Wübbenhorst, S. Napolitano // Soft Matter. – 2011. – V. 7. – P. 5260-5266.

36. Impact of an irreversibly adsorbed layer on local viscosity of nanoconfined polymer melts / T. Koga, N. Jiang, P. Gin [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 107. – P. 225901.

37. Kumar S.K. Polymer adsorption–reversible or irreversible? / S. Kumar, A.M. Jimenez // Soft Matter. – 2020. – V. 16. – P. 5346-5347.

38. Frantz P. Kinetics of polymer adsorption and desorption / P. Frantz, S. Granick // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 66. – P. 899.

39. Douglas J.F. A simple kinetic model of polymer adsorption and desorption / J.F. Douglas, H.E. Johnson, S. Granick // Science. – 1993. – V. 262. – P. 2010-2012.

40. Johnson H.E. Exchange kinetics between the adsorbed state and free solution: poly (methyl methacrylate) in carbon tetrachloride / H.E. Johnson, S. Granick // Macromolecules. – 1990. – V. 23. – P. 3367-3374.

41. Exchange lifetimes of the bound polymer layer on silica nanoparticles / A.M. Jimenez, D. Zhao, K. Misquitta [et al.] // ACS Macro Lett. – 2019. – V. 8. – P. 166-171.

42. Characterizing the areal density and desorption kinetics of physically adsorbed polymer in polymer nanocomposite melts / E.J. Bailey, P.J. Griffin, R.J. Composto, K.I. Winey // Macromolecules – 2020. – V. 53. – P. 2744-2753.

43. Monnier X. Direct observation of desorption of a melt of long polymer chains / X. Monnier, S. Napolitano, D. Cangialosi // Nat. Commun. – 2020. – V. 11. – P. 4354.

44. Formation mechanism of high-density, flattened polymer nanolayers adsorbed on planar solids / N. Jiang, J. Shang, X. Di [et al.] // Macromolecules. – 2014. – V. 47. – P. 2682-2689.

45. A reevaluation of forces measured across thin polymer films: nonequilibrium and pinning effects / R.G. Horn, S.J. Hirz G. Hadziioannou [et al.] // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 90. – P. 6767-6774.

46. Granick S. Perspective: kinetic and mechanical properties of adsorbed polymer layers / S. Granick // Eur. Phys. J. E. – 2002. – No 9. – P. 421-424.

47. Siretanu I. Substrate remote control of polymer film surface mobility / I. Siretanu, J.P. Chapel, C. Drummond // Macromolecules. – 2012. – V. 45. – P. 1001-1005.

48. Adsorption kinetics of ultrathin polymer films in the melt probed by dielectric spectroscopy and second-harmonic generation / C. Rotella, S. Napolitano, S. Vandendriessche [et al.] // Langmuir. – 2011. – V. 27. – 13533-13538.

49. Adsorption of poly (methyl methacrylate) melts on quartz / C.J. Durning, B. O'Shaughnessy, U. Sawhney [et al.] // Macromolecules. – 1999. – V. 32. – P. 6772-6781.

50. Vanroy B. Crystallization of thin polymer layers confined between two adsorbing walls / B. Vanroy, M. Wübbenhorst, S. Napolitano // ACS Macro Lett. – 2013. – No 2. – P. 168-172.

51. Schneider H.M. The bimodal energy landscape when polymers adsorb. / H.M. Schneider, P. Frantz, S. Granick // Langmuir. – 1996. – No 12. – P. 994-996.

52. Ligoure C. Thermodynamics and kinetics of grafting end-functionalized polymers to an interface / C. Ligoure, L. Leibler // J. Phys. (Paris). – 1990. – V. 51. – P. 1313-1328.

53. O'Shaughnessy B. Irreversible adsorption from dilute polymer solutions / B. O'Shaughnessy, D. Vavylonis // Eur. Phys. J. E. – 2003. No 11. – P. 213-230.

54. Revealed architectures of adsorbed polymer chains at solid-polymer melt interfaces / P. Gin, N. Jiang, C. Liang [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 109. – P. 265501.

55. Housmans C. Kinetics of irreversible chain adsorption / C. Housmans, M. Sferrazza, S. Napolitano // Macromolecules. – 2014. – V. 47. – P. 3390-3393.

56. Affinity of polystyrene films to hydrogen-passivated silicon and its relevance to the Tg of the films / Y. Fujii, Z. Yang, J. Leach [et al.] // Macromolecules. – 2009. – V. 42. – P. 7418-7422.

57. Unexpected molecular weight effect in polymer nanocomposites / S. Cheng, A.P. Holt, H. Wang [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2016. – V. 116. – P. 038302.

58. Effect of local chain conformation in adsorbed nanolayers on confined polymer molecular mobility / B. Zuo, H. Zhou, M.J.B. Davis [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2019. – V. 122. – P. 217801.

59. Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between / R.D. Priestley, C.J. Ellison, L.J. Broadbelt, J.M. Torkelson // Science. – 2005. – V. 309. – P. 456-459.

60. Qi D. In substrate and chain size dependence of near surface dynamics of glassy polymers / D. Qi, Z. Fakhraai, J.A. Forrest // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 101. – P. 096101.

61. Distribution of glass transition temperature in multilayered poly(methyl methacrylate) thin film supported on a Si substrate as studied by neutron reflectivity / R. Inoue, M. Nakamura, K. Matsui [et al.] // Phys. Rev. E. – 2013. – V. 88. – P. 032601.

62. Dion M. Impact of low-molecular mass components (oligomers) on the glass transition in thin films of poly(methyl methacrylate) / M. Dion, A.B. Larson, B.D. Vogt // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 2010. – V. 48. – P. 2366-2370.

63. Distributions of glass-transition temperature and thermal expansivity in multilayered polystyrene thin films studied by neutron reflectivity / R. Inoue, K. Kawashima, K. Matsui [et al.] // Phys. Rev. E. – 2011. – V. 83. – P. 21801.

64. Interpenetration of chemically identical polymer onto grafted substrates / H. Lee, S. Jo, T. Hirata [et al.] // Polymer. – 2015. – V. 74. – P. 70-75.

65. Mobility gradient of poly(ethylene terephthalate) chains near a substrate scaled by the thickness of the adsorbed layer / J. Xu, Z Liu, Y. Lan [et al] // Macromolecules. – 2017. – V. 50. – P. 6804-6812.

66. Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening / S. Wu // Polymer. – 1985. – V. 26. – P. 1855-1863.

67. Enhancing mechanical properties of glassy nanocomposites by tuning polymer molecular weight / A.-C. Genix, V. Bocharova, A. Kisliuk [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – No 10. – P. 33601-33610.

68. Mechanical reinforcement of polymer nanocomposites from percolation of a nanoparticle network / Q. Chen, S. Gong, J. Moll [et al.] // ACS Macro Lett. –

2015. – No 4. – P. 398-402.

69. Hall L.M. Molecular theories of polymer nanocomposites / L.M. Hall, A. Jayaraman, K.S. Schweizer // Curr. Opin. Solid. St. M. – 2010. – V. 14. – P. 38-48.

70. Concentration fluctuations, local order, and the collective structure of polymer nanocomposites / L.M. Hall, B.J. Anderson, C.F. Zukoski, K.S. Schweizer // Macromolecules. – 2009. – V. 42. – P. 8435-8442.

71. Swenson J. Mechanism and strength of polymer bridging flocculation / J. Swenson, M.V. Smalley, H.L.M. Hatharasinghe // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81. – P. 5840-5843.

72. Allegra G. Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: from chain statistics to reinforcement / G. Allegra, G. Raos, M. Vacatello // M. Prog. Polym. Sci. – 2008. – V. 33. – P. 683-731.

73. Nanoscale particle motion in attractive polymer nanocomposites / E. Senses, S. Narayanan, Y. Mao, A. Faraone // Phys. Rev. Lett. – 2017. – V. 119. – P. 237801.

74. Emamy, H.; Kumar, S. K.; Starr, F. W. Diminishing interfacial effects with decreasing nanoparticle size in polymer-nanoparticle composites. Phys. Rev. Lett. 2018, 121, 207801

75. Network dynamics in nanofilled polymers / G.P. Baeza, C. Dessi, S. Costanzo [et al.] // Nat. Commun. – 2016. – No 7. – P. 11368.

76. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites / T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2008. – No 3. – P. 327-331.

77. Lewis T.J. Nanometric Dielectrics / T. J. Lewis // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 1994. – V.1, No. 15. – P. 812-825.

78. Lewis T.J. Interfaces: nanometric dielectrics / T.J. Lewis // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38. – P. 202.

79. Lewis T.J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level / T.J. Lewis // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2004. – V. 11, No 5. – P. 739-753.

80. Polymer nanocomposite dielectrics – the role of the interface / M. Roy,

J.K. Nelson, R.K. MacCrone [et al.] // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2005. – V. 12, No 4. – P. 629-643.

81. Tsagaropoulos G. Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers / G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg // Macromolecules. – 1995. – V. 28, No 18. – P. 6067-6077.

82. Eisenberg A. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers / A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore // Macromolecules. – 1990. – V. 23, No 18. – P. 4098-4107.

83. Ash B.J. Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites / B.J. Ash, L.S. Schadler, R.W. Siegel // Mater. Lett. – 2002. – V. 55, No 1-2. – P. 83-87.

84. Singha S. Influence of filler loading on dielectric properties of epoxy-ZnO nanocomposites / S. Singha, M. J. Thomas // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2009. – V. 16, No 2. – P. 531-542.

85. Ash B.J. Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites / B.J. Ash, R.W. Siegel, L.S. Schadler // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. – 2004. – V. 42. – P. 4371-4383.

86. Sharp J.S. Free Surfaces Cause Reductions in the Glass Transition Temperature of Thin Polystyrene Films / J.S. Sharp, J. A. Forrest // Phys. Rev. Lett. –2003. – V. 91, No 23. – P. 235701.

87. Is the dynamics of polystyrene films consistent with their glass transition temperature? / Z. Yang, D. Peng, A. Clough [et al.] // Eur. Phys. J. Spec. Top. – 2010. – V. 189. – P. 155-164.

88. McKenna G.B. Ten (or more) years of dynamics in confinement: Perspectives for 2010 / G.B. McKenna // Eur. Phys. J. Spec. Top. – 2010. – V. 189, No 1. – P. 285-302.

89. Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films / A. Bansal, H. Yang, C. Li [et al.] // Nat. Mater. – 2005. – No 4. – P. 693-698.

90. Physical aging of polystyrene/gold nanocomposites and its relation to the

calorimetric T_g depression / V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegrıa [et al.] // Soft Mater. – 2011. – No 7. – P. 3607-3620.

91. New (PP/EPR)/nano-CaCO3 based formulations in the perspective of polymer recycling. Effect of nanoparticles properties and compatibilizers / N. Mnif, V. Massardier, T. Kallel, B. Elleuch // Polym. Adv. Technol. – 2009. – V. 21, No 12. – P. 896-903.

92. Wang Q. Influence of nanofillers on electrical characteristics of epoxy resins insulation / Q. Wang, G. Chen, A.S. Alghamdi // Proc. Int. Conf. Solid Dielectrics. – Potsdam, 4–9 July 2010. – P. 263-266.

93. Restricted dynamics in polymer-filler systems / S. Gagliardi, V. Arrighi, R. Ferguson, M.T.F. Telling // Physica. B. – 2001. – V. 301, No 1-2. – P. 110-114.

94. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics / T. Tanaka, M. Kozako, N. Fuse, Y. Ohki // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2005. – V. 12, No 4. – P. 669-681.

95. Tanaka T. Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties / T. Tanaka // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2005. – V. 12, No 5. – P. 914-928.

96. Treeing Phenomena in Epoxy/Alumina Nanocomposite and Interpretation by a Multi-core Model / T. Tanaka, A. Matsunawa, Y. Ohki [et al.] // IEEJ Trans. Fund. Mater. – 2006. – V. 126, No. – P. 1128-1135.

97. Effect of nanometer inorganic particles on DC breakdown characteristics of Al2O3/PI films / W. Bu, J. Yin, Y. Song [et al.] // Proc. Int. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials, Haibin, 19–23 July 2009. – P. 820-822.

98. Shilov V.V. Structure of interphasic layers in incompatible multi-component polymer systems. Review / V.V. Shilov, V.V. Tsukruk, Yu.S. Lipatov // Polymer Sci. U.S.S.R. – 1984. – V. 26, No 7. – P. 1503-1524.

99. Polymer Blends. Vol. 1. / Ed. D.R. Paul, S. Newman. – New York: Academic Press, 1978. – 501 p.

100. Vonk C.G. A procedure for desmearing X-ray small-angle scattering curves / C.G Vonk // J. Appl. Cryst. – 1971. – V. 4. – P. 340-342.

101. Vonk C.G. Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small-angle X-ray scattering / C.G Vonk // J. Appl. Cryst. – 1973. – V. 6. – P. 81-86.

102. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law / W. Ruland // J. Appl. Cryst. – 1971. – V. 4. – P. 70-73.

103. Koberstein J.T. The determination of diffuse-boundary thicknesses of polymers by small-angle X-ray scattering / J.T. Koberstein, B. Morra, R.S. Stein // J. Appl. Cryst. – 1980. – V. 13. – P. 34-45.

104. Roe R.J. Small-angle x-ray diffraction study of thermal transition in styrene-butadiene block copolymers / R.J. Roe, M. Fishkis, I.E. Chang // Macromolecules. – 1981. – V. 14, No 4. – P. 1091-1103.

105. Roe R.J. Examination of errors in the determination of phase boundary thickness by small-angle X-ray scattering / R.J. Roe // J. Appl. Cryst. – 1982. – V. 15. – P. 182-189.

106. Estimation of the interfacial fraction in partially miscible polymer blends from DSC measurements / [E.J. Bechman, F.E. Karasz, N.S. Porter et al.] // Macromolecules. – 1988. – V. 21, No 4. – P. 1193-1194.

107. Kanig G. Zur Theorie der Glastemperatur von Polymerhomologen, Copolymeren und weichgemachten Polymeren / G. Kanig // Koll. Z. Z. Polymere. – 1963. – V. 190, No 1. – P. 1-16.

108. Структурні та теплофізичні характеристики міжфазного шару наповнених еластомерів / М.В. Лазоренко, С.В. Баглюк, М.В. Рокочій, М.І. Шут] // Каучук і резина. – 1988. – № 11. – С. 17-19.

109. Дослідження взаємозв’язку між енергообмінними процесами і складовими енергетичного спектру взаємодії в гетерогенних полімерних системах / Б.С. Колупаєв, М.А. Бордюк, В.О. Сідлецький [та ін.] // Фізика конденсованих систем. Наукові записки Рівненського державного педагогічного інституту. – 1993. – Т. 1. – С. 47-52.

110. Fractals in Physics / Ed. by L. Pietronero, E. Tosatti. – Amsterdam: North Holland, 1986. – 476 p.

111. Balankin A.S. The Concepts of Multifractal Elasticity / A.S. Balankin // Phys. Let. A. – 1996. – V. 210. – P. 51-59.

112. Kozlov G.V. Fractal Analysis of Polymers: From Syntesis to Composites

/ G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, V.U. Novikov. – Fairford: Nova Science Publishers, 2003. – 226 p.

113. Pomogailo A.D. Polymer-immobilized nanoscale and cluster metal particles / A.D. Pomogailo // Nanostructured Materials. – 1999. – V.12, No 1-4. P. 291-294.

114. Capek I. Nanocomposite Structures and Dispersions / I. Capek. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – 447 p.

115. Modeling the effect of a nonideal adhesive bond on the elastic properties of a dispersively filled composite / N.N. Knunyants, M.A. Lyapunova, L.I. Manevich [et al.] // Mech. Compos. Mater. – 1986. – V. 22, No 2. – P. 162-165.

116. Kozlov G.V. Structure and properties of particulate-filled polymer composites: the fractal analysis / G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovskii, G.E. Zaikov. – New York: Nova Science Publishers, 2010. – 282 p.

117. Kozlov G.V. Synergetics and fractal analysis of polymer composites filled with short fibers / G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovskii, G.E. Zaikov. – New York: Nova Science Publishers, 2011. – 223 p.

118. Kubat J. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis / J. Kubat, M. Rigdahl, M. Welander // J. Appl. Polymer Sci. – 1990. – V. 39, No 7. 1527-1539.

119. Kozlov G.V. Fractal and structural aspects of adhesion in particulate filled polymer composites / G.V. Kozlov, Yu.S. Lipatov // Composite Interfaces. – 2002. – V. 9, No 6. – P. 509-527.

120. Wilkes C. PVC Handbook / C. Wilkes, J. Summers, C. Daniels. – Munich: Hanser Publications, 2005. – 723 p.

121. Lewis M.H. Agitation scale-up effects during VCM suspension polymerization / M.H. Lewis, G.R. Johnson // J. Vinyl Technol. – 1981. – V. 3, No 2. – P. 102-106.

122. Patrick S.G. Practical Guide to Polyvinyl Chloride / S.G. Patrick. – Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2005. – 162 p.

123. W.V. Titow. PVC Plastics / W.V. Titow. – New York: Elsevier Science Publishing Co., 1990. – 587 p.

124. Shiller M. PVC Additives. Performance, chemistry, developtments and sustainability / M. Shiller. – Munich: Hanser Publications, 2015. – 414 p.

125. Handbook of Vinyl Formulating / Ed. by R.F. Grossman. – New Jersey: Wiley-Interscience, 2008. – 530 p.

126. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu.A. Kotov // J. Nanoparticle Res. – 2003. – No 5. – P. 539-550.

127. Синергетика полімерних металонанодисперсних систем / За заг. ред. д.х.н. Колупаєва Б.С. – Рівне: О. Зень, 2014. – 400 с.

128. Кордубан О.М. Новий метод синтезу наноматеріалів для потреб нанотехнологій / О.М. Кордубан, Т.В. Крищук, М.М. Медведський // Доповіді НАН України. – 2021. – № 4. – С. 77-85.

129. Баранов М.І. Отримання дисперсних матеріалів з мікронними, субмікронними та наноструктурними частинками речовини при електричному вибуху тонких металевих провідників / М.І. Баранов // Електротехніка і Електромеханіка. – 2012, № 4. – С. 45-49.

130. Спосіб отримання нанодисперсних металів як наповнювачів полімерних систем. Патент на корисну модель / Максимцев Ю.Р., Левчук В.В., Сідлецький В.О., Колупаєв Б.С. (№ 80987 UA, B22F 9/16. Опубл. 10.06.2013, Бюл. No. 11).

131. Баранов М.І. Розрахунок основних теплофізичних, газодинамічних та електроенергетичних параметрів електричного вибуху в газовому середовищі металевого провідника / М.І, Баранов, С.Г. Буряковський, В.В. Князєв // Електротехніка і Електромеханіка. – 2023, № 1. – С. 40-50.

132. Кушта Г.П. Рентгенографія металів / Г.П. Кушта. – Львів: Вища школа, 1979. – 386 с.

133. Лобода П. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів у дисперсному стані / П. Лобода. – К.: Центр навчальної літератури, 2017. – 140 с.

134. Колупаєв Б.С. Релаксаційні й термічні властивості наповнених полімерних систем / Б.С. Колупаєв. – Львів: Вища школа, 1980. – 204 с.

135. Pungor E. A Practical Guide to Instrumental Analysis / E. Pungor, G. Horvai. – Boca Raton: CRC Press, 1995. – 288 p.

136. Paulik F. Derivatography: A complex method in thermal analysis / F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey // Talanta. – 1966. – V. 13, No 10. – P. 1405-1430.

137. Волошин О.М. Одержання і дослідження впливу модифікованих форм фосфогіпсу як наповнювачів гнучколанцюгових полімерів на фізико-механічні та теплофізичні їх властивості: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.16. / О.М. Волошин. – Рівне, 1993. – 135 с.

138. Малишев В.В. Технічна термодинаміка і теплопередача / В.В. Малишев, В.В. Крєтов, Т.М. Гладка. – К.: Університет «Україна», 2015. – 258 с.

139. The structure and relaxation transitions in linear polyethylene by impulse NMR and X-ray methods / V.D. Fedotov, Yu.K. Ovchinnikov, N.A. Abdrashitova, N.N. Kuzmin // Polymer Sci. U.S.S.R. – V. 19, No 2. – P. 378-395.

140. Grubb D.T. Morphology of guenched and annealed isotatic polypropylene / D.T. Grubb, D.Y. Yoon // Polymer. Commun. – 1986. – V. 3. – P. 84-88.

141. Jager E. Density, energy and entropy of defects in the crystalline regions of crosslinked polyethylene / E. Jager, J. Muller, B.Y. Jungnickel // Prog. Colloid Polymer Sci. – 1985. – V. 71. – P. 145-153.

142. Gervinska L. Neutron scattering studies on the crystallization of polymers / L. Gervinska, E.W. Fisher // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 75. – № 1–3. – P. 63-72.

143. Takeuchi Y. Intrinsic values of the linear expansion coefficient for nematic poly(ethylenterephthalate)/p-oxybenzoate copolymer / Y. Takeuchi, F. Yamamoto, Y. Shuto // Macromolecules. – 1986. – V. 19. – P. 2059-2061.

144. Lovell R. Wide-angle X-ray scattering study of structural parameters in non-crystalline polymers / R. Lovell, G.R. Mitchell, A.H. Windle // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1979. – V. 68. – P. 46-57.

145. Bouda V. The nature of glassy state instability / V. Bouda // Polymer Degrad. Stab. – 1989. – V. 24. – № 4. – P. 319-326.

146. Wendorff J.H. The structure of amorphous polymers // Polymer. – 1982. – V. 23, No 4. – P. 543-557.

147. Nadezhin Yu.S. Low angle scattering of X-rays by amorphous polymers in the region of the glass temperature / Yu.S. Nadezhin, A.V. Sidorovich, B.A. Asherov // Polymer Sci. U.S.S.R. – 1976. – V. 18, No 12. – P. 2995-3001.

148. Fisher E.W. Structure of Polymer Glasses and Melts / E.W. Fisher, M. Dettenmaier // J. Non-Cryst. Solids. – 1978. – V. 31. – № 1–2. – P. 181-205.

149. Boyer R.F. General reflections on the Simposium on physical structure of the amorphous state / R.F. Boyer // J. Macromol. Sci. Phys. B. – 1976. – V. 12. – № 2 – P. 253-301.

150. Kozlov G.V. A Cluster Model for the Polymer Amorphous State / G.V. Kozlov, V.U. Novikov // Phys. Usp. – 2001. – V. 44, No 7. – P. 681-724.

151. Kozlov G.V. Structure of the Polymer Amorphous State / G.V. Kozlov, G.E. Zaikov. – Leiden: Brill Academic Publishers, 2004. – 465 p.

152. Till P.H. The growth of single crystals of linear polyethelene / P.H. Till // J. Polimer Sci. – 1957. – V. 24. – № 106. – P. 301-306.

153. Sokolov I.M. Dimensionalities and other geometric critical exponents in percolation theory / I.M. Sokolov // Sov. Phys. Usp. – 1986. – V. 29. – P. 924-945.

154. Balankin A.S. A Fractal Theory of Polymer Plasticity / A.S. Balankin, A.L. Bugrimov // Polymer Sci. USSR. – 1992. – V. 34, No 10. – P. 246-250.

155. Relaxation transitions in polyvinylchloride containing a nanodispersed material / V.A. Sidletskii, B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev // J. Engin. Phys. Thermophys. – 2013. – V. 86, No 4. – P. 856-862.

156. Rubinstein M. Polymer Physic / M. Rubinstein, R.H. Colby. – Oxford: Oxford University Press, 2003. – 440 p.

157. Wu S. Chain structure and entanglement / S. Wu // J. Polymer. Sci. B. – 1989. – V. 27, № 4. – P. 723-741.

158. Бордюк М.А. Вплив температурного поля і наповнювачів на флуктуаційний вільний об’єм композицій на основі полівінілхлориду / М.А. Бордюк // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського педінституту. – 1997. – Вип. 3. – С. 21-24.

159. Бордюк М.А Флуктуаційний вільний об’єм і внутрішній тиск полівінілхлоридних композицій / М.А. Бордюк // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського педінституту. – 1998. – Вип. 4. – С. 3-5.

160. Kolupaev B.S. Study of heat energy transfer in linear polymers and

composites based on them as a function of their microscopic properties / B.S. Kolupaev, Yu.S. Lipatov // Polym. Sci. U.S.S.R. A. – 1986. – V. 28, No 8. – P. 1901-1907.

161. Gurevich V.L. Kinetics of a System of Phonons with an almost Linear Dispersion Law / V.L. Gurevich // Sov. Phys. JETP. – 1979. – V. 50, No 5. – P. 941-948.

162. Sanditov D.S. Condition of Glass Transition in the Fluctuation Free Volume Theory and the Lindemann Criterion for Melting / D.S. Sanditov, S.Sh. Sangadiev // Glass Phys. Chem. – 1998. – V. 24, No 4. – P. 285-294.

163. Simha R. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers / R. Simha, R.F. Boyer // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 37, No 5. – P. 1003-1007.

164. Nemilov S.V. Structural aspect of possible interrelation between fragility (length) of glass forming melts and Poisson's ratio of glasses / S.V. Nemilov // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – V.353. – P. 4613-4632.

165. Angell C.A. Perspective on the glass transition / C.A. Angell // J. Phys. Chem. Solids. – 1988. – V.49. – №8. – P. 836-871.

Методичне видання

Процеси структуроутворення у полімерних системах, модифікованих нанодисперсними частинками металів. Методичний посібник для організації дослідницької навчальної діяльності з фізики для здобувачів вищої освіти з спеціальностей: Е5 Фізика та астрономія; А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія); А4.15 Середня освіта (Природничі науки) / Автори-укладачі: В. Сідлецький, М. Павленко.

Автори-укладачі:
Валентин Олександрович Сідлецький
Марта Василівна Павленко

Відповідальний редактор: к.п.н., доц. Мислінчук В.О.

Технічний редактор: М.В. Павленко
Комп'ютерна верстка: М.В. Павленко

Підписано до друку 29.10.2025 р.
Формат 60×84 1/16. Папір друкарський
Умов. друк. арк. 11,1.
Тираж 30 примірників.

Редакційно-видавничий відділ
Рівненського державного гуманітарного університету,
33028, м. Рівне, вул. С. Бандери, 12