

Рокицький М.О.¹, Левандовський В.В.¹, Малезжик П.М.¹, Шут А.М.², Рокицька Г.В.¹

¹Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова

²Київський національний університет технологій та дизайну

Термічно стимульовані коливання лінійних розмірів у матрично-дисперсній системі пентапласт - AgI

Проведені експериментальні дослідження теплового розширення матрично-дисперсної системи пентапласт – AgI. Виявлено та досліджено явище виникнення термічно стимульованих низькочастотних коливань лінійних розмірів композитів системи в околі температури фазового переходу наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою. Показано, що термічно стимульовані коливання виникають у композитах з концентрацією наповнювача $3 \leq \varphi \leq 42 \%$ (об.) при швидкості нагрівання 0.043 K/s .

Наповнення полімерів дисперсними частинками як органічного так і неорганічного походження є ефективним методом керованого регулювання фізичних властивостей композиційних матеріалів, що дозволяє суттєво розширити межі використання виробів із них. Серед широкого ряду полімерних композитів особливу увагу привертають матрично-дисперсні системи (МДС) на основі полімерів та речовин з фазовими переходами, зокрема діелектрик – суперіонік. Такі композити поєднують у собі властивості, притаманні складовим компонентам, а також комплекс нових, часто унікальних властивостей. Яскравими представниками таких матеріалів є композити системи пентапласт – йодид срібла (AgI) [1-3].

В якості об'єкту дослідження було взято полімерний композиційний матеріал на основі високомолекулярного полієфіру пентапласту наповненого дисперсним йодидом срібла. Для приготування зразків композиту частинки пентапласту розмірами $40 \div 50 \text{ мкм}$ і частинки йодиду срібла розмірами $2 \div 8 \text{ мкм}$ попередньо механічно змішували з наступною ($p - T - t$) обробкою. Для визначення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) α була використана установка, що являє собою поєднання модифікованого лінійного дилатометра індукційного типу та кварцового дилатометра. В якості еталону було використано інвар.

Дослідження лінійного розширення композитів МДС пентапласт – AgI показали можливість одержання композиційних матеріалів із малим та практично нульовим параметром ТКЛР в широкому інтервалі температур. Це можливо завдяки тому, що в області температури фазового переходу йодиду срібла йому властиве додаткове різке зменшення об'єму ($\Delta V = -5.4\%$) [4, 5], що пов'язане з руйнуванням кристалічної підґратки Ag^+ при фазовому $\beta \rightarrow \alpha$ переході [6]. Різке зменшення об'єму, а отже і ТКЛР наповнювача суттєво впливає на ТКЛР матрично-дисперсної системи. Особливо помітним є зменшення лінійного розміру

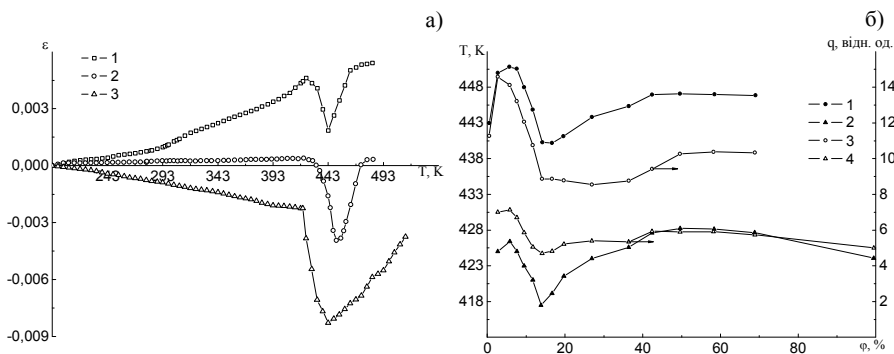


Рис. 1. а). Температурна залежність відносного видовження композитів системи пентапласт – AgI з концентраціями 1 – 50, 2 – 69 та 3 – 100 %; б). Концентраційні залежності температури фазового переходу 1 – пентапласту, 2 – AgI; теплоти фазового переходу 3 – пентапласту, 4 – AgI

композитів системи з високою концентрацією наповнювача (рис. 1, а).

Характерною особливістю МДС з суттєво відмінними властивостями зв'язуючої матриці та дисперсної фази є існування міжфазної взаємодії, що викликана сукупною дією сил адгезійного походження та внутрішніх механічних радіальних напруг взаємного стиску (розтягу) компонентів на межі розділу полімер-дисперсний наповнювач, виникнення яких спричинене значною різницею ТКЛР, станом структури AgI, питомою поверхнею взаємодії, температурою усадки полімеру при охолодженні, товщиною граничних шарів, станом надмолекулярної структури полімеру та ін.

Аналіз експериментальних залежностей температури і теплоти фазових перетворень $T = f(C_V)$ та $q = f(C_V)$ пентапласту та AgI (рис. 1, б) свідчить про складний характер залежності властивостей композитів від вмісту компонентів.

У роботі [7] показано, що користуючись рівнянням Клапейрона – Клаузіуса та фазовою діаграмою [8] можна отримати значення виникаючих напруг взаємного стиску порядку $5 \cdot 10^7$ Па та розтягу – до $2,5 \cdot 10^7$ Па. Таким чином, при охолодженні, полімер і дисперсний наповнювач у складі композиційного матеріала знаходяться в стані взаємного стиснення внаслідок значної різниці їх ТКЛР. В процесі нагрівання в області температури фазового переходу AgI значне зменшення розмірів частинок наповнювача при одночасному інтенсивному розширенні полімера породжує на межі поверхні їх розділу інтенсивну зміну (зменшення) тиску, і, як наслідок, підвищення температури фазового переходу. В результаті процес фазового переходу припиняється. Отже, припиняється і процес стиснення частинок наповнювача. В результаті композит починає розширюватись за рахунок розширення полімерної складової. Розширення полімеру зумовлює зростання тиску на частинки наповнювача. Це, в свою чергу, призводить до зниження температури фазового переходу AgI і до відновлення процесу фазово-

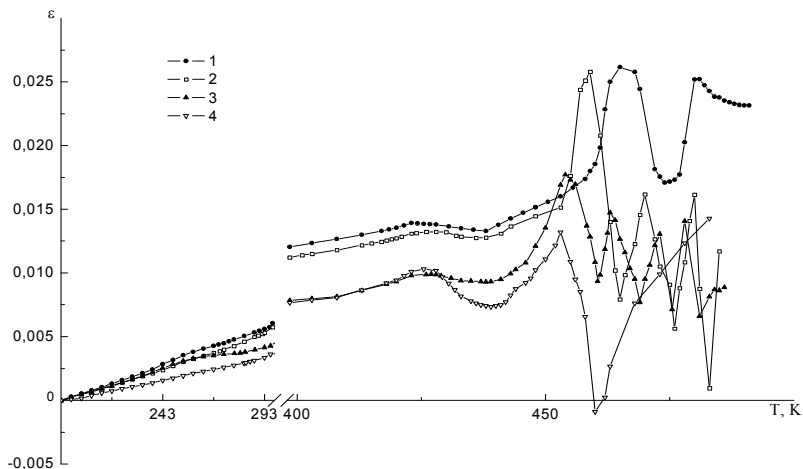


Рис. 2. Температурна залежність відносного видовження композитів системи пентапласт – AgI з концентраціями 1 – 3 %, 2 – 12 %, 3 – 20 %; 4 – 36 % при швидкості нагрівання 0.043 K/c

го перетворення, що супроводжується стисненням наповнювача і композиційного матеріалу вцілому. Далі процес повторюється [9].

Наявність аномальної (спадної) ділянки функціональної залежності $T_c = f(p)$ для AgI при $p < 3000 \cdot 10^5$ Па є однією з необхідних умов виникнення у композитах системи з концентраціями наповнювача $3 \leq \varphi \leq 42$ % термічно стимульованих коливань лінійних розмірів (рис. 2) і являється еквівалентною від'ємного диференціального електричного опору в електричних контурах із спадною вольтамперною характеристикою, що виконує роль зворотного зв'язку в автоколивних системах.

Однак, якщо AgI з таким характером функціональної залежності $T_c = f(p)$ знаходиться в складі високонаповненого композиційного матеріалу, то може виявитися, що не всі стани процесу проявлятимуться в дійсності. Дійсно, температура фазового переходу визначається рівнянням Клапейрона – Клаузіуса. З іншого боку T_c і p фазового переходу функціонально пов'язані між собою: $T_c = f(p)$, де f – функція, що визначається властивостями композита. Тому, за даних умов нагрівання в композиційному матеріалі можуть проявлятися лише ті стани, при яких значення T і p одночасно задовольнятимуть обидва рівняння.

Подібні коливання були раніше детально досліджені на прикладі системи ПХТФЕ – AgI у роботах [10, 11]. Експериментально було встановлено, що в системі поліхлортрифторетилен – AgI, коливання збуджуються в зразках, концентрація наповнювача в яких лежить у досить вузьких межах – $60 \leq \varphi \leq 68$ %.

$\varphi, \%$	Період коливань, τ , с			Амплітуда, $2A, (\Delta/l) \cdot 10^4$		
	τ_1	τ_2	τ_3	$2A_1$	$2A_2$	$2A_3$
0	–	–	–	–	–	–
3	907	313	–	128,7	81,3	–
8	734	286	–	131,2	97,3	–
12	694	203	144	129,8	87,8	105,6
17	712	187	133	118,7	93,1	72,5
20	704	169	110	85,4	70,7	59,5
36	608	–	–	58	–	–
42	225	–	–	18,1	–	–
50	–	–	–	–	–	–

Система пентапласт – AgI вигідно відрізняється від системи ПХТФЕ – AgI тим, що термічно стимульовані коливання розмірів виникають у композитах з концентраціями наповнювача $3 \leq \varphi \leq 42 \%$. Таким чином при використанні композиційних матеріалів системи пентапласт – AgI необхідний ефект досягається при значно менших витратах йодиду срібла, що може забезпечити значний економічний ефект.

Процеси, що відбуваються при цьому, є складними, оскільки зазнають багатфакторного впливу. Зокрема, експериментальні дослідження (рис. 2) свідчать, що амплітуда та період коливань не є сталими, тобто коливання несиметричні в межах кожного півперіоду, нагадують пилкоподібну форму з різним нахилом „зубців” і є нелінійними. Слід зазначити також, що температурний інтервал фазового переходу наповнювача за умов збудження термічно стимульованих коливань лінійних розмірів значно розширюється, оскільки система періодично „відключає” наповнювач з процесу фазового перетворення. На параметри коливної системи також значно впливають зміни дилатометричних властивостей полімерної складової, що мають місце в температурному інтервалі передплавлення пентапласту.

В таблиці представлені параметри і умови збудження термічно стимульованих коливань лінійних розмірів ПКМ системи та пентапласт – AgI.

Отже, коливання у МДС виникають при мінімальному вмісті дисперсного наповнювача (3 %) і спостерігаються у широкому концентраційному інтервалі та характеризуються значними періодами та амплітудами (при довжині зразка ~ 18 мм, амплітуда її зміни може досягати значень $0.35 \div 0.4$ мм).

Слід зауважити, що, у порівнянні з системою ПХТФЕ – AgI, термічно стимульовані коливання розмірів у композитах системи пентапласт – AgI характеризуються значно більшими (~ 12 разів) періодами і амплітудами (~ 6 разів). Така різниця у параметрах коливань суттєво розширює межі застосування явища у подібних системах.

Завдяки комплексу унікальних властивостей композити матрично-дисперсної системи пентапласт – AgI, в яких збуджуються термічно стимульовані коливання лінійних розмірів, можуть бути використані в електричних схемах управління в якості термосигналізаторів. Також існує можливість викорис-

тання їх в якості матриць прес-форм для термобаричного формування виробів із термопластичних та термореактивних полімерних композиційних матеріалів. У цьому випадку матриця прес-форми завдяки властивості “скорочення – розширення” в температурній області фазового переходу йодиду срібла сприятиме кращому випресовуванню виробів.

Література:

1. *Rokits'kyi M.A., Gorbyk P.P., Levandovs'kyi V.V., Makhno S.M., Kondratenko O.V., Shut N.I.* Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in SF-region // *Functional Materials*. – 2007. – V.14. – №1. – P.125-129.
2. *Рокицький М.О., Шут М.І.* Теплопровідність матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла // *Фізика аеродисперсних систем*. – 2007. – Вып.44. – С. 37-46.
3. *Рокицький М.О., Мазуренко Р.В., Махно С.М., Левандовський В.В., Горбик П.П.* Електрофізичні властивості полімерних композитів на основі йодиду срібла // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т.10. – №4. – С.882-884.
4. *Рагульцев С.Ф.* Высокотемпературные протонные твердые электролиты - возможные изменения // *Журн. прикл. химии*. – 1998. – Т.71. – №1. – С.7-16.
5. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел – М.: Наука, 1974. –292с.
6. *Гуревич Ю.Я.* Твердые электролиты – М.: Наука, 1986. – 206с.
7. *Левандовський В.В., Мудрак І.М., Рокицький М.А., Мазуренко Р.В., Горбик П.П.* Количественная оценка напряжений сжатия (растяжения) в матричных дисперсных системах на границе раздела фаз полимер – дисперсный наполнитель // “Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина” II Международная научная конференция, 19-22 окт. 2010 г., Киев, Украина / Тез. докл. – К.: Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 2010. – С.136.
8. *Mellander B.E., Bowling J.E., Baranowski B.* Phase Diagram of Silver Iodide in the Pressure Range 2.5 – 10 kbar and the Temperature Range 4 – 330 °C // *Physica Scripta*. – 1980. – V.22. – P.541-544.
9. *Рокицький М.О., Шут М.І., Левандовський В.В.* Термічно стимульовані коливання розмірів у матрично – дисперсній системі пентапласт–йодид срібла //“Структурна релаксація у твердих тілах” III міжнародна науково-практична конференція, 19-21 травня, 2009 р., Вінниця, Україна / Тези доп. – Вінниця: Тов. “Планар”, 2009. – С.128-129.
10. *Гаркуша О.М., Горбик П.П., Левандовський В.В., Мазуренко Р.В., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Чуйко О.О.* Термічно стимульовані коливання розмірів у системі поліхлортрифторетилен – дисперсний йодид срібла // *Доп. НАН України*. – 2004. – №5. – С.143-146.
11. *Горбик П.П., Левандовський В.В., Янчевський Л.К., Мазуренко Р.В., Махно С.М., Рокицький М.О.* Особливості дилатометричної поведінки композитів типу йодид срібла – поліхлортрифторетилен // II Українська наукова конфе-

ренція з фізики напівпровідників, 2004 р., Чернівці, Україна / Тези доп. – Чернівці: Рута, 2004. – Т.2. – С.366-367.

Рокицкий М.А., Левандовский В.В., Малезжик П.М., Шут А.Н., Рокицкая Г.В.

**Термически стимулированные колебания линейных размеров
в матрично-дисперсной системе пентапласт – AgI**

АНОТАЦИЯ

Проведены экспериментальные исследования теплового расширения матрично-дисперсной системы пентапласт – AgI. Обнаружено и исследовано явление возникновения термически стимулированных колебаний линейных размеров композитов системы в окрестности температуры фазового перехода наполнителя с аномальным dilatометрическим поведением. Показано, что термически стимулированные колебания возникают в композитах с концентрацией наполнителя $3 \leq \varphi \leq 42$ % (об.) при скорости нагрева 0.043 K/c.

Rokitskiy M.A., Levandovskiy V.V., Malezhuk P.M., Shut A.M., Rokitskaya G.V.

**Thermostimulated linear dimension oscillations
in penton – AgI matrix-disperse system**

SUMMARY

Experimental researches of matrix-disperse system linear expansion have been carried out. The phenomenon of excitation of thermostimulated low-frequency linear dimension oscillations in systems composites in the range of the phase transition temperature of the filler with anomalous dilatometric behaviour has been revealed and investigated. It is shown that oscillations occur in composites with the filler concentration $3 \leq \varphi \leq 42$ % (vol.) under heating rate of 0.043 K/Sec.