



УДК 534.142:536.416+534.6

© 2012

І. М. Мудрак, В. В. Левандовський, П. П. Горбик,
Л. К. Янчевський

Особливості поведінки температурного коефіцієнта лінійного розширення системи пентапласт/AgI

(Представлено академіком НАН України М. Т. Картелем)

Досліджено особливості теплового розширення наноструктурної композиційної системи пентапласт/AgI в діапазоні температур 300–450 К. Встановлено можливість одержання композиційних матеріалів з технологічно керованим температурним коефіцієнтом лінійного розширення в межах від $-2 \cdot 10^{-6}$ до $+4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. У температурному інтервалі фазового переходу наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою в композиційній системі виявлено явище збудження термічно стимульованих автоколивальних лінійних розмірів та досліджено його закономірності.

Завдяки стійкості до впливу агресивних середовищ полімерні матеріали мають широку перспективу використання як різного роду технологічні покриття [1]. Серед них, внаслідок симетричного розміщення в просторі хлорметильних груп вздовж основного ланцюга, особливе місце займає пентапласт (3,3-біс(хлорметил)оксаціклобутан) [2]. Однак довговічність експлуатації полімерних покриттів при різних температурах обмежується невідповідністю їх температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) матеріалу поверхні. Так, ТКЛР полімерів та, наприклад, металів у більшості випадків відрізняються на порядок величини [3]. Така проблема може бути вирішена шляхом доведення ТКЛР покриття до значень ТКЛР матеріалу поверхні з використанням при цьому полімерних композиційних матеріалів, до складу яких входить наповнювач із аномальним (від'ємним) ТКЛР [4]. Оптимальним наповнювачем для такого випадку може бути йодид срібла. Він має від'ємний та стабільний ТКЛР в широкому температурному інтервалі (86–420 К) [3]. Крім того, в області температури фазового $\beta \rightarrow \alpha$ переходу йодиду срібла із діелектричної до суперіонної фази ($T_c = 420 \text{ K}$) йому властиве додаткове стрімке зменшення об'єму ($\Delta V = -5,4\%$), зумовлене структурною перебудовою із гексагональної до кубічної кристалічної ґратки [3]. Зменшення об'єму AgI передається до композиційного матеріалу (КМ) в цілому. Однак для зразків з достатнім вмістом йодиду срібла в температурному інтервалі фазового $\beta \rightarrow \alpha$ переходу спостерігається нове незвичне явище — коливання лінійних розмірів. Подібні коливання були вперше виявлені при дослідженні композиційної системи поліхлортрифторетилен–AgI

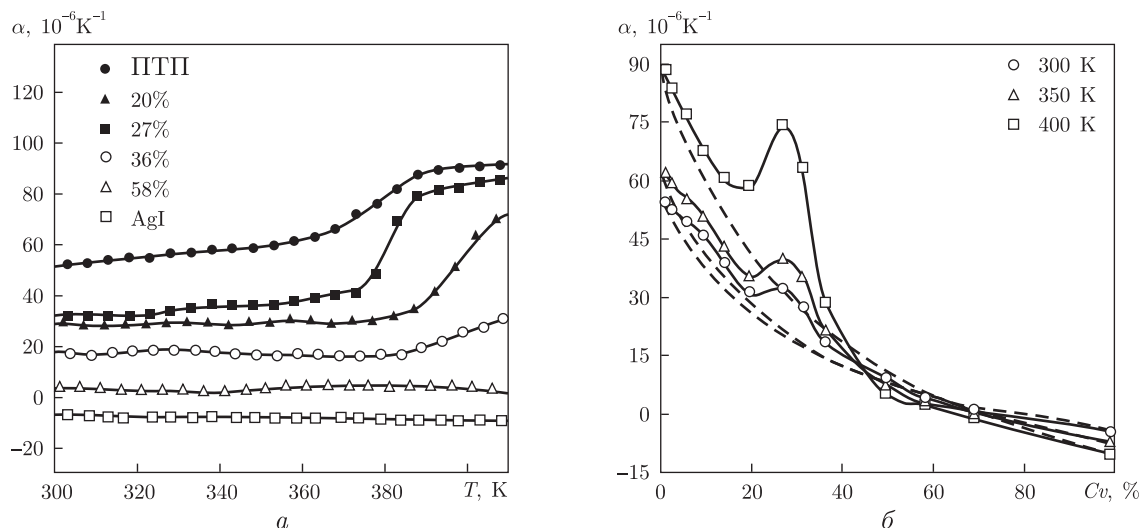


Рис. 1. Температурна (а) та концентраційна (б) залежності ТКЛР КМ системи пентапласт/AgI (штрихові лінії — криві, розраховані за формулою Тернера)

(ПХТФЕ–AgI) [5] і спостерігалися також у системі пентапласт/AgI, одержаній із механічної суміші компонентів [6].

Для покращення властивостей КМ типу полімер — суперіонний провідник розроблено методику синтезу наноструктурної композиційної системи на основі пентапласту та йодиду срібла з використанням фізико-хімічного модифікування поверхні полімеру йодидом срібла (пентапласт/AgI) [7]. Результати електрофізичних досліджень композитів свідчать про високу ефективність їх формування за допомогою запропонованої методики.

У даній роботі наведено результати дослідження особливостей теплового розширення КМ системи пентапласт/AgI.

Експеримент. Модифікування поверхні пентапласту йодидом срібла проводили шляхом реакції обміну між нітратом срібла та йодидом калію на поверхні функціоналізованих частинок полімеру (середній розмір ~ 40 мкм). Функціоналізацію поверхні пентапласту, для надання гідрофільних властивостей, здійснювали обробкою розчином диметилдихлорсилану в циклогексаноні [7]. Блочні зразки циліндричної форми діаметром 7 мм, заввишки 18 мм виготовляли методом термічного пресування при температурі 483 К і тиску 20 МПа.

Особливості теплового розширення композиційних матеріалів системи пентапласт/AgI досліджували в інтервалі температур 300–450 К за допомогою безконтактного лінійного дилатометра індукційного типу високої чутливості з автоматичним записом результатів вимірювання [6]. Температурну залежність питомої теплоємності КМ визначали динамічним калориметром з діатермічною оболонкою [8].

Результати та обговорення. Результати дослідження температурної залежності ТКЛР композиційних матеріалів системи пентапласт/AgI з різним вмістом дисперсного наповнювача в діапазоні температур 300–410 К наведено на рис. 1, а. Зразок AgI характеризується від’ємним і стабільним значенням ТКЛР у досліджуваному температурному інтервалі, що зумовлено особливістю розподілу частот його фононного спектра, пов’язаною з переважаючим внеском груп поперечних акустичних коливань низької частоти над поперечними оптичними і поздовжніми акустичними коливаннями, відповідальними за його розширення при нагріванні [3]. В свою чергу, зміна з температурою ТКЛР пентапласту (ПТП)

є типовою для високомолекулярних тіл [9] і характеризується поступовим збільшенням коефіцієнта α від $55 \cdot 10^{-6}$ до $90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Як і слід було очікувати, температурні залежності ТКЛР зразків композиційної системи займають проміжні положення між відповідними залежностями окремих компонентів. Однак зміна значень ТКЛР КМ системи пентапласт/AgI зі збільшенням вмісту дисперсного наповнювача відбувається нелінійно (рис. 1, б).

Як відомо, дослідження закономірностей зміни теплового розширення композиційних матеріалів залежно від вмісту наповнювача є інформативною методикою одержання даних щодо міжфазної взаємодії компонентів системи [10, 11]. У загальному випадку, при відсутності взаємодії на межі розділу полімер-наповнювач, ТКЛР композиційної системи визначається за простим правилом суміші

$$\alpha_k = \alpha_p \varphi_p + \alpha_n \varphi_n, \quad (1)$$

де φ_p , α_p та φ_n , α_n — об'ємний вміст і ТКЛР полімеру та наповнювача відповідно. При наявності ефективної міжфазної взаємодії поведінка ТКЛР системи вже не узгоджується з наведеним вище правилом і описується з використанням різних теоретичних підходів [10].

Аналіз експериментальної залежності $\alpha(C)$ композиційної системи пентапласт/AgI виявив, що значення ТКЛР високонаповнених зразків ($C_V > 40\%$) добре узгоджується з формулою Тернера для гомогенної суміші пружно взаємодіючих компонентів

$$\alpha = \frac{\alpha_p \varphi_p E_p + \alpha_n \varphi_n E_n}{\varphi_p E_p + \varphi_n E_n}, \quad (2)$$

де E_p та E_n — модуль пружності полімеру та наповнювача відповідно [12]. Рівень міжфазної взаємодії в композиційній системі може бути кількісно оцінений за допомогою коефіцієнта b , який розраховується із співвідношення

$$\alpha = \alpha_c - b(\alpha_c - \alpha_t), \quad (3)$$

де α , α_c і α_t — значення ТКЛР, визначені, відповідно, експериментально та розраховані за правилом суміші та формулою Тернера [12]. Для діапазону концентрацій 40–100% значення коефіцієнта b становить 0,9–1,1 і свідчить про активну міжфазну взаємодію між полімером та наповнювачем. З практичної точки зору також важливо, що ТКЛР високонаповнених зразків мало змінюються з температурою — $\Delta\alpha < 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (див. рис. 1) і мають значення, характерні для низькомолекулярних твердих тіл ($-2 \div +4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [3].

В області концентрацій йодиду срібла до 20% спостерігається поступове зниження ТКЛР системи. При цьому за рахунок збільшення площі міжфазного контакту експериментальна залежність $\alpha(C)$ близька до теоретичної кривої Тернера (рис. 1, б). Однак з подальшим збільшенням вмісту AgI на ділянці $C_V = 20\text{--}40\%$ має місце відхилення значень ТКЛР від розрахункових із максимумом при об'ємному вмісті наповнювача $\sim 30\%$. Такий результат ми пов'язуємо із зменшенням ступеня упорядкування надмолекулярної структури полімерної складової. Вказаний висновок підтверджується поведінкою концентраційної залежності питомої теплоємності КМ (рис. 2), а також збільшенням ступеня упорядкування структурних елементів наповнювача у вказаному концентраційному діапазоні. Зменшення коефіцієнта α при подальшому збільшенні вмісту наповнювача ($C_V > 30\%$) пов'язане із посиленням агрегаційних процесів між частинками AgI.

Для КМ системи пентапласт/AgI із об'ємним вмістом наповнювача 14–36% в області температури фазового переходу йодиду срібла із β - в α -фазу при нагріванні зі швидкістю

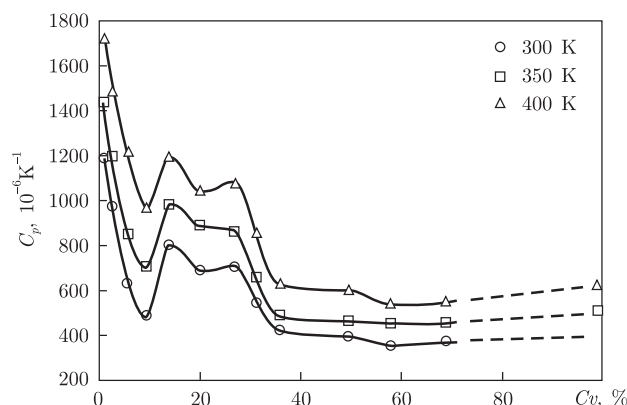


Рис. 2. Концентраційна залежність питомої теплоємності C_p КМ системи пентапласт/AgI

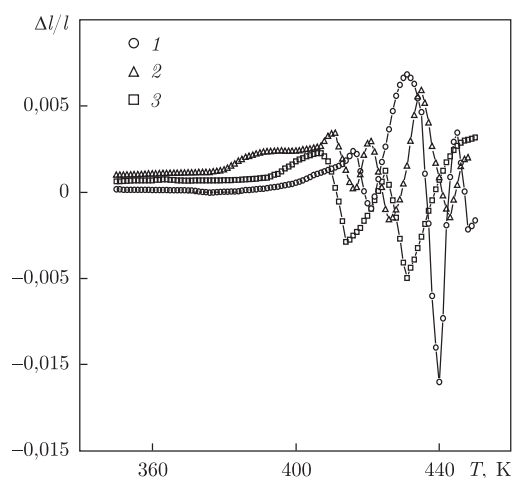


Рис. 3. Температурна залежність відносного видовження КМ системи пентапласт/AgI при швидкості нагрівання 2,6 К/хв. Об'ємний вміст AgI: 1 – 36%; 2 – 27%; 3 – 20%

1,5–4 К/хв спостерігається нове нетривіальне явище — коливання лінійних розмірів зразків (рис. 3). Причину його виникнення можна пояснити таким чином. Як відомо, полімер та дисперсний наповнювач у складі КМ знаходяться в стані взаємного стиснення внаслідок значної різниці їх ТКЛР [4, 5]. Значення тиску на поверхні розділу компонентів може досягати $240\text{--}480 \cdot 10^5$ Па [4]. Інтенсивне розширення полімерної матриці в КМ із об'ємним вмістом наповнювача 20–40% (рис. 1, б) створює на поверхні розділу компонентів системи пентапласт/AgI додатковий тиск Δp . В свою чергу, температура $\beta \rightarrow \alpha$ переходу в AgI (T_c), згідно з фазовою діаграмою (рис. 4, а) [13], зі збільшенням тиску знижується. Функціональну залежність $T_c = f(p)$ можна подати таким рівнянням:

$$T_c = -0,17p + 420 \quad (4)$$

або

$$\Delta T_c = -0,17\Delta p. \quad (5)$$

При фазовому $\beta \rightarrow \alpha$ переході відбувається додаткове значне зменшення розмірів частинок AgI ($\Delta V = -5,4\%$) [3] і, відповідно, зменшення тиску з боку полімерної компоненти.

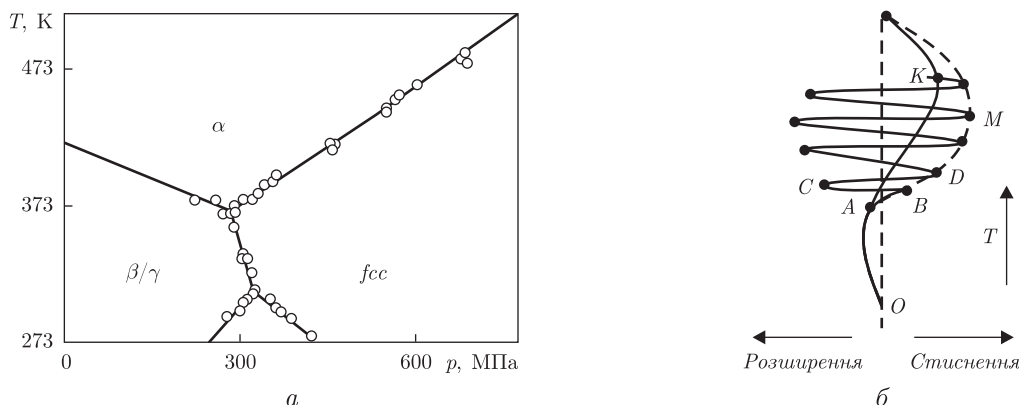


Рис. 4. Фазова діаграма AgI (а) та схематичне зображення зміни лінійної довжини зразка КМ системи пентапласт/AgI в околі температури фазового $\beta \rightarrow \alpha$ переходу в AgI (б)

Розглянемо процес виникнення термічно стимульованих автоколиваний лінійних розмірів зразків КМ за допомогою схематичного рис. 4, б. При нагріванні до температури початку фазового перетворення в AgI, наприклад в точці A , інтенсивність теплового розширення КМ незначна. В області температури фазового переходу зразок починає швидко скорочуватися за рахунок переважаючої інтенсивної аномальної дилатометричної поведінки йодиду срібла, що ілюструється неперервною кривою AK . При збільшенні вмісту наповнювача інтенсивність скорочення зразка зростає, про що свідчить зміна кута нахилу кривої на ділянці AB ($dl/dt = \text{ctg } \phi$). Якщо крутизна відрізка кривої AB , наприклад в точці B , стає більшою від критичної, відбувається закритичне падіння тиску (dp/dl), і температура фазового переходу зростає (швидкість збільшення T_c перевищує швидкість нагрівання). Як наслідок — процес фазового перетворення припиняється і, відповідно, припиняється стиснення частинок йодиду срібла. В результаті зразок КМ починає розширюватися за рахунок полімерної складової (відрізок BC). На даній ділянці розширення полімеру зумовлює наростання тиску на частинки наповнювача. Це, в свою чергу, призводить до зниження T_c і в точці C — до відновлення процесу фазового перетворення в AgI. Знову відбувається дилатометричне стиснення КМ (CD). Далі процес повторюється.

Таким чином, коли крутизна ділянки BM вище критичної, в системі виникають стійкі дилатометричні автоколивання. Роль зворотного зв'язку в автоколивній системі відіграє аномальна залежність $T_c = f(p)$. Першопричиною виникнення явища є наявність певної “критичної” концентрації наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою.

Подібні коливання раніше спостерігалися лише в композиційній системі ПХТФЕ–AgI [5] та в зразках, одержаних із механічної суміші пентапласту та йодиду срібла (пентапласт–AgI) [6] (табл. 1). Розмір частинок дисперсного наповнювача в таких системах становить 4–6 мкм. Слід зазначити, що використання в нашій роботі як полімерної матриці пентапласту сприяло збільшенню амплітуди та періоду дилатометричних коливань в 3,5 та 5 разів відповідно. На відміну від композиційної системи ПХТФЕ–AgI, в якій коливання збуджуються лише в зразках із об'ємним вмістом йодиду срібла 60–68%, в системі пентапласт–AgI вони виникають у більш широкому концентраційному діапазоні — 3–42%. Важливим критерієм виникнення вказаних дилатометричних коливань, крім достатнього вмісту наповнювача з аномальним ТКЛР (AgI), є також швидкість нагрівання зразка. Для системи ПХТФЕ–AgI вона має бути в межах від 1,3 до 4,5 К/хв [5]. При дослідженні ком-

позиційної системи пентапласт/AgI оптимальною, як з'ясувалось, є швидкість нагрівання 2,6 К/хв.

Коливання лінійних розмірів зразків наноструктурної композиційної системи пентапласт/AgI виникають, як і в системі, одержаній із використанням мікрокристалічного йодиду срібла, у досить широкому концентраційному діапазоні — 14–36%. Однак амплітуда коливань збільшується в 1,5 раза, а середній період повного коливання дещо зменшується (див. табл. 1). Вказані зміни параметрів термічно збуджених дилатометричних коливань, очевидно, спричинені збільшенням площі міжфазного контакту за рахунок зменшення розмірів частинок дисперсного наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою з 4–6 мкм до 500 нм [7]. Виявлене явище може бути використане в автоматичних схемах термо-сигналізації, п'єзогенераторах, критичних термодатчиках, у пристроях прес-форм (матриці, скріплені бандажними сталевими кільцями) для термічного пресування виробів з КМ, у тому числі епоксидних компаундів тощо.

Таким чином, в роботі досліджено особливості теплового розширення композиційних матеріалів системи пентапласт/AgI, одержаних із використанням методики модифікування поверхні пентапласту йодидом срібла, в інтервалі температур 300–450 К і діапазоні концентрацій дисперсного наповнювача 0–100%. Встановлено можливість використання високонаповнених зразків КМ ($C_V > 40\%$) як функціональних покриттів з технологічно керованим ТКЛР в діапазоні від $-2 \cdot 10^{-6}$ до $+4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} (включаючи нульове значення).

У системі пентапласт/AgI виявлено та досліджено нове явище збудження термічно стимульованих коливань лінійних розмірів зразків у температурному інтервалі фазового переходу наповнювача. Першопричиною виникнення явища є наявність у композиті певної “критичної” концентрації наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою. Коливання є нелінійними внаслідок нелінійності дилатометричних змін окремих компонентів і характеризуються значними амплітудами, що становить 1–2% від довжини зразка.

Таблиця 1. Параметри термічно стимульованих коливань лінійних розмірів зразків систем ПХТФЕ–AgI, пентапласт–AgI та пентапласт/AgI

$C_V, \%$	Швидкість нагрівання, $v, K/хв$	Період коливань, τ, c			Амплітуда, $2A, \frac{\Delta l}{l} \cdot 10^4$		
		T_1	T_2	T_3	$2A_1$	$2A_2$	$2A_3$
ПХТФЕ–AgI [5]							
60	1,3	48	60	78	3,4	28,0	38,8
68	1,4	51	78	—	14,9	30,9	7,1
68	2,6	56	83	97	13,0	34,5	30,6
68	5,6	—	—	—	—	—	—
Пентапласт–AgI [6]							
8	2,6	734	286	—	128,7	81,3	—
17	2,6	712	187	133	118,7	93,1	72,5
20	2,6	704	169	110	85,4	70,7	59,5
36	2,6	608	—	—	58	—	—
Пентапласт/AgI							
14	2,6	538	300	—	62	109	—
20	2,6	461	392	—	54	67	—
27	2,6	254	278	346	30,4	46	74
36	2,6	230	438	—	35	180	—

1. Пахаренко В. А., Зверлин В. Г., Кириенко Е. М. Наполненные термопласты: Справочник / Под общ. ред. акад. Липатова Ю. С. – Киев: Техника, 1986. – 182 с.
2. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. – Москва: Химия, 1981. – 296 с.
3. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. – Москва: Наука, 1974. – 292 с.
4. Бакунцева М. В., Гаркуша О. М., Горбик П. П. та ін. Особливості поведінки температурного коефіцієнта лінійного розширення системи поліхлортрифторетилен – йодид срібла // Доп. НАН України. – 2002. – № 9. – С. 95–99.
5. Гаркуша О. М., Горбик П. П., Левандовський В. В. та ін. Термічно стимульовані коливання розмірів у системі поліхлортрифторетилен – дисперсний йодид срібла // Там само. – 2004. – № 5. – С. 143–146.
6. Рокицький М. О., Мазуренко Р. В., Левандовський В. В. Дослідження параметрів термічно стимульованих коливань лінійних розмірів полімерних композиційних матеріалів // Пробл. фіз.-мат. та техн. освіти і науки України в контексті євроінтеграції. – Київ: НПУ ім. М. П. Драгоманова, 2007. – С. 376–385.
7. Мудрак І. М., Котенок О. В., Рокицький М. О. та ін. Електрофізичні властивості системи пентапласт/йодид срібла // Фізика і хімія тв. тіла. – 2010. – **11**, № 1. – С. 166–169.
8. Гаркуша О. М., Горбик П. П., Левандовський В. В. та ін. Физико-механические и теплофизические свойства системы дисперсный иодид серебра – полихлортрифторэтилен // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – **23**, № 6. – С. 797–809.
9. Справочник по пластическим массам / Под ред. М. И. Гарбара, М. С. Акутина, Н. М. Егорова. – 1. – Москва: Химия, 1967. – 462 с.
10. Трофимов Н. Н., Канович М. З., Карташов Э. М. и др. Физика композиционных материалов. – Москва: Мир, 2005. – Т. 1, 2.
11. Шевченко В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. – Москва: Мир, 2010. – 98 с.
12. Richardson M. O. W. Polymer engineering composites. – London: Applied Sci. Publ., 1977. – 477 p.
13. Mellander B. E., Bowling J. E., Baranovski B. Phase diagram of silver iodide in the pressure range 2.5–10 kbar and the temperature range 4–330 °C // Phys. Scripta. – 1980. – **22**. – P. 541–544.

Інститут хімії поверхні
ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ
Національний педагогічний університет
ім. М. П. Драгоманова, Київ

Надійшло до редакції 19.06.2012

І. М. Мудрак, В. В. Левандовський, П. П. Горбик, Л. К. Янчевський

Особенности поведения температурного коэффициента линейного расширения системы пентапласт/AgI

Исследованы особенности теплового расширения наноструктурной композиционной системы пентапласт/AgI в диапазоне температур 300–450 К. Установлена возможность получения композиционных материалов с технологически регулируемым коэффициентом линейного расширения в пределах от $-2 \cdot 10^{-6}$ до $+4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В температурном интервале фазового превращения наполнителя с аномальным dilatометрическим поведением в композиционной системе обнаружено явление возбуждения термически стимулированных автоколебаний линейных размеров и исследованы его закономерности.

I. M. Mudrak, V. V. Levandovskiy, P. P. Gorbyk, L. K. Yanchevskiy

Thermal expansion behavior of the penton/AgI system

Thermal expansion behavior of the nanostructured composite system penton/AgI in the temperature range 300–450 K is investigated. The possibility to obtain composite materials with the technologically adjusted coefficient of thermal expansion in the range from $-2 \cdot 10^{-6}$ to $+4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (including zero value) is shown. The new phenomenon of the excitation of thermally stimulated dimensional oscillations in the composite system penton/AgI under heating in the temperature interval of the phase transition of a filler with anomalous dilatometric behavior has been revealed and investigated.