



Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Научно-образовательный центр по нанотехнологиям

Химический факультет

**Учреждение Российской академии наук Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН**

Кафедра химической технологии и новых материалов

В.Г. Шевченко

ОСНОВЫ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

***Учебное пособие для студентов по специальности
«Композиционные наноматериалы»***

МОСКВА 2010

В данном пособии изложены основы физических свойств полимерных композиционных материалов. Рассматривается структура КМ, в том числе нанокомпозитов, их электрические, магнитные и термические свойства, релаксационные явления, способы получения композитов и их связь с конечными свойствами КМ

Редакционный совет:

проф. В.В. Авдеев

проф. А.Ю. Алентьев

проф. Б.И. Лазорняк

доц. О.Н.Шорникова

Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»

Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «Роснано» в области промышленного производства препрегов на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.	2
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ И КМ	5
СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КМ	6
Теория перколяции (протекания)	9
Анизотропная перколяция	13
НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	15
Дисперсные наполнители	15
Порошки металлов	15
Графит	16
Технический углерод (сажа)	17
Фуллерены и фуллерит	17
Титанат бария	19
Ферриты	19
Наноразмерные наполнители	19
Непрерывные волокна и ткани	19
Углеродные волокна	20
Металлические волокна	20
Композитные волокна	20
ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	21
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	22
КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК	26
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ	29
НАНОКОМПОЗИТЫ	30
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ	33
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И КМ	36
Соотношения электростатики	36
Молекулярная поляризуемость	38
Относительная диэлектрическая проницаемость полимеров	42
Неполярные полимеры	42
Полярные полимеры	42
Среднеквадратичный момент	43
Полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью	45
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ	47
Комплексная диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери	47

	3
Процесс диэлектрической релаксации	48
Отклонения от модели Дебая	51
Термическая активация дипольной релаксации	54
Кооперативная дипольная релаксация в полимерах	56
Диэлектрическая релаксация в твердых полимерах	58
Диэлектрические свойства полимерных КМ	63
Межфазная поляризация	64
Эффекты Максвелла-Вагнера	64
Электродная поляризация	66
Диэлектрические свойства композитов с вытянутыми проводящими включениями	66
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	68
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И КМ	69
Тепловое расширение	70
Феноменологическая теория теплового расширения твёрдых тел	70
Тепловое расширение полимеров	71
Тепловое расширение композиций	72
Теплоемкость полимеров и КМ	77
Исследование фазовых и др. переходов с помощью теплофизических методов	80
Теплопроводность полимеров и КМ	82
ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	89
Снижение горючести полимерных материалов	92
Использование нанонаполнителей	96
РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	97
ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ	97

Введение.

История синтетических материалов берет свое начало с 1833 года, когда Браконнотом была получена нитроцеллюлоза. Мощное развитие полимерная промышленность получила в 30 годы нынешнего столетия, когда началось производство таких полимеров как ПС, ПВХ, бутадиенстирольная резина, полиэтилен, полиэтилентерефталат, силиконовые полимеры. Таким образом, полимерная промышленность, зародившись в середине 1800-х годов, «вышла из детского возраста» в конце 1930-х, чтобы начать свое мощное ускоренное развитие. В начале 90-х годов мировое производство пластмасс достигло 102 млн. м³/год, что составило 300 млрд. долл. США. В то же время производство стали составляло 50 млн. м³/год стоимостью около 125 млрд. долл. США.

Сегодня роль полимеров в жизнедеятельности человека столь велика, что об уровне жизни можно судить по уровню потребления этих материалов. В 1995 году среднее в мире потребление пластмасс на душу населения составило 19,7 кг, в то время как для США оно было 86 кг, ФРГ - 116 кг, Японии - 68 кг, России - 29 кг.

Есть принципиальная разница между полимером и полимерным материалом. Для того чтобы полимер стал материалом, в большинстве случаев в него необходимо вводить различные химические добавки, улучшающие его химические свойства, термо- и светостабильность, атмосферо- и погодоустойчивость, водостойкость. Как правило, в большинство полимерных материалов вводят наполнители - вещества неорганической природы.

Когда возникает потребность в материале с новым комплексом свойств, не всегда целесообразно заново синтезировать новые полимеры и развивать их производство - это путь очень сложный, длинный, дорогой, да и не всегда кончающийся успехом. Физическая модификация существующих полимеров, их комбинация с веществами другой природы, другой структуры назначение которой - упрочнить получаемый материал, придать ему особый комплекс свойств, зависящий от вида наполнителя, и удешевить - это один из перспективных путей решения проблемы. Второй путь - получение сплавов полимеров, подобно тому, как получают сплавы металлов, легирование полимеров малыми добавками других полимеров (также подобно тому, как это делается в металлургии). Поэтому неудивительно, что в науке о полимерах в последние годы на одно из первых мест выходит проблема создания полимерных композиционных материалов (КМ). Разработка научных основ получения таких материалов позволяет значительно расширить круг пластиков и разнообразие их свойств уже на основе созданных и выпускаемых промышленностью полимеров.

К полимерным КМ относятся:

- полимеры, содержащие дисперсные или мелко рубленые волокнистые наполнители, а также диспергированные до малого размера твердые частицы других полимеров;
- полимеры армированные изотропно или хаотично направленными органическими или неорганическими волокнами, а также тканями различного плетения, матами и т.п.;

- смеси полимеров, неспособных к взаимному растворению друг в друге, характеризующиеся определенным распределением частиц полимера одной природы в матрице другого полимера (два полимера линейного строения, два сетчатых полимера (взаимопроникающие сетки), линейный и сетчатый полимер (полувзаимопроникающие сетки).

В общем виде структуру полимерного композиционного материала можно представить состоящей из одной непрерывной полимерной фазы (матрицы) и одной или более дисперсных фаз (наполнителя), определенным образом распределенных в матрице.

Таким образом, принцип получения КМ заключается в создании заранее заданной комбинации двух различных фаз (наполнителя и матрицы) с помощью тех или иных технологических приемов.

Композиты по функциональному признаку можно разделить на конструкционные материалы, т.е. полимерные материалы с улучшенным комплексом физико-механических свойств и материалы со специальными свойствами: определенным, заданным потребителем уровнем теплопроводности, оптических свойств или электрофизических свойств. К последним относятся электропроводность, диэлектрическая проницаемость, магнитные свойства. В данном пособии изложены основы физических свойств полимерных композиционных материалов. Рассматривается структура КМ, в том числе нанокомпозитов, их электрические, магнитные и термические свойства, релаксационные явления, способы получения композитов и их связь с конечными свойствами КМ.

Основные понятия физики полимеров и КМ

Полимеры и КМ на их основе относятся к особому классу, особому состоянию вещества, получившему название Soft matter – мягкая материя. К таким веществам обычно относят полимеры, коллоиды, жидкие кристаллы, гели и т.д. В чем же их отличие от «обычных» твердых тел? Если в кристаллическом или аморфном твердом теле энергия взаимодействия между составляющими его атомами или молекулами, связанными ковалентными связями намного превышает тепловую энергию, $U \gg kT$, то для Soft matter $U \sim kT$. Для полимеров это энергия взаимодействия макромолекул, межцепные взаимодействия. Следствием этого оказывается то, что силы, связывающие молекулы, малы и конфигурация молекулярных и мезоскопических структур легко изменяется под воздействием внешних сил. Так же легко изменяются физические свойства таких веществ при внешнем воздействии. Таким образом, одной из характерных особенностей материалов Soft matter являются их выраженные сенсорные свойства. Что касается собственно полимеров, то для них характерны

- -Относительно слабые межмолекулярные взаимодействия
- -Разнообразие типов связей
- -Широкое распределение размеров и формы молекул
- -Множественность типов химической структуры
- -Флуктуации конформаций и координат молекул
- -Наличие растворителей, разбавителей, наполнителей
- -Зацепления

- -Множество степеней свободы
- -Иерархичность архитектуры/структуры на разных масштабных уровнях

В обычных материалах неоднородность проявляется на атомных размерах, и физика явлений имеет квантово-механическую природу. Говоря об искусственных средах – полимерных КМ, имеются в виду смеси, составленные из таких обычных веществ и имеющие как регулярную, так и случайную, неупорядоченную структуру. Основное внимание будет сосредоточено на явлениях, связанных с такой вторичной неоднородностью. Это означает, что масштаб неоднородности искусственных сред достаточно велик для того, чтобы в каждой точке выполнялись обычные локальные материальные уравнения, свойственные веществу, заполняющему объем вокруг этой точки. Хотя большинство результатов верно и для случая плавного изменения материальных параметров, будет подразумеваться простейшая модель композиционного материала – матрицы, наполненной какими-либо включениями.

Структура полимерных КМ

При изготовлении КМ конструкционного назначения основной целью наполнения является получение усиленного полимерного материала, т.е. материала с улучшенным комплексом физико-механических свойств. Достигается оно как введением волокнистых армирующих наполнителей, так и тонкодисперсных наполнителей, рубленого стекловолокна, аэросила и др. При создании КМ со специальными свойствами наполнители, как правило, вводятся для того, чтобы придать материалу не механические, а желаемые электрофизические, термические, сенсорные и др. свойства. При этом частицы наполнителя тем или иным способом распределяются в полимерной матрице.

По характеру распределения компонентов композиты можно разделить на матричные системы, статистические смеси и структурированные композиции. В матричных (регулярных) системах частицы наполнителя располагаются в узлах регулярной решетки (а). В статистических системах компоненты распределены хаотично и не образуют регулярных структур (б). К структурированным композитам относят системы, в которых компоненты образуют цепочечные, плоские или объемные, структуры (в,г). На рис. 1 изображены типичные структуры композитов и распределение наполнителя в матрице.

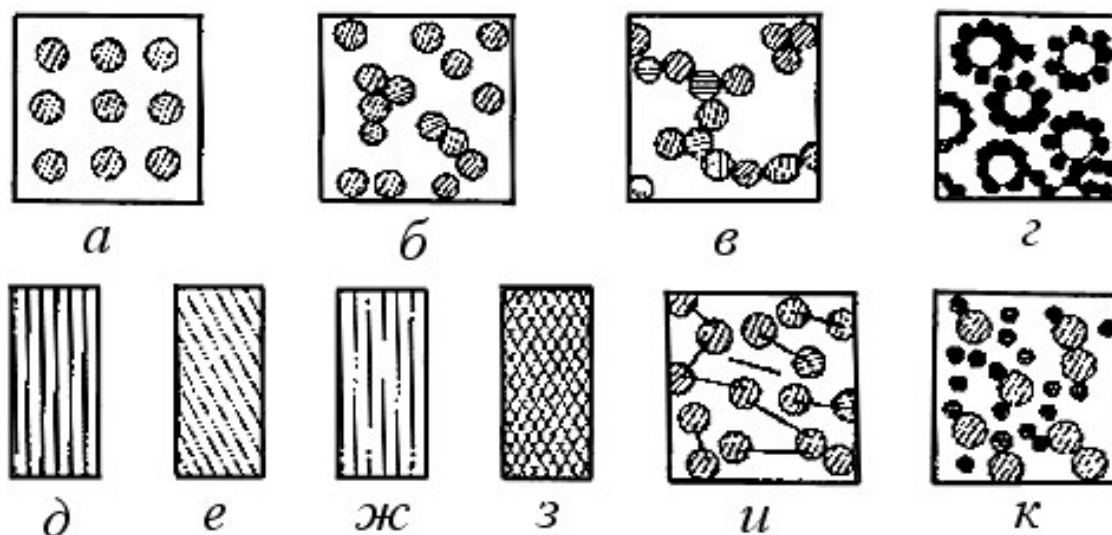


Рис. 1 Структуры композитов и распределение наполнителей в матрице

Топология гетерогенных систем (композитов)

Под топологией КМ понимается форма частиц дисперсной фазы, их размеры, а также распределение дисперсной фазы по объему дисперсионной среды. Сюда также входят размер включений, расстояние между ними, координаты центров включений, угол ориентации в пространстве неизомерных включений (т. е. включений, размер которых в одном либо двух выделенных направлениях намного превышает размер в других направлениях, например волокна, пластины).

Композиционные материалы на основе одноосно-ориентированных непрерывных волокон или тканей (рис. 2) легко поддаются анализу. В направлении вдоль волокон (в плоскости слоев ткани) электропроводность КМ $\sigma_c^{eff,1} \leq p\sigma_f + (1-p)\sigma_m$ (верхняя граница Винера), в перпендикулярном направлении $1/\sigma_c^{eff,2} \leq p/\sigma_f + (1-p)/\sigma_m$ (нижняя граница Винера) (рис. 3). Здесь σ_f и σ_m – электропроводность наполнителя и матрицы, p – объемная доля наполнителя. Эти выражения имеют общий характер, поскольку соответствуют эффективной проводимости двухфазной системы при последовательном и параллельном действии фаз и являются оптимальными при условии, что известны лишь объемные доли каждой фазы. Нетрудно показать, что для слоистых композиционных материалов продольная проводимость σ_1 всегда выше, чем проводимость σ_3 в направлении, перпендикулярном слоям. Действительно, для пачки слоев толщиной d_i и проводимостью σ_i продольная проводимость равна $\sigma_1 = \sum d_i \sigma_i$, а поперечная проводимость $1/\sigma_3 = \sum d_i / \sigma_i$. Средняя продольная проводимость $\sigma_{eff,1} = \sigma_1 / \sum d_i$. Средняя поперечная проводимость $1/\sigma_{eff,3} = \sum d_i / \sigma_3$. Используя неравенство Коши–Буняковского, получаем, что $\sigma_{eff,3} < \sigma_{eff,1}$.

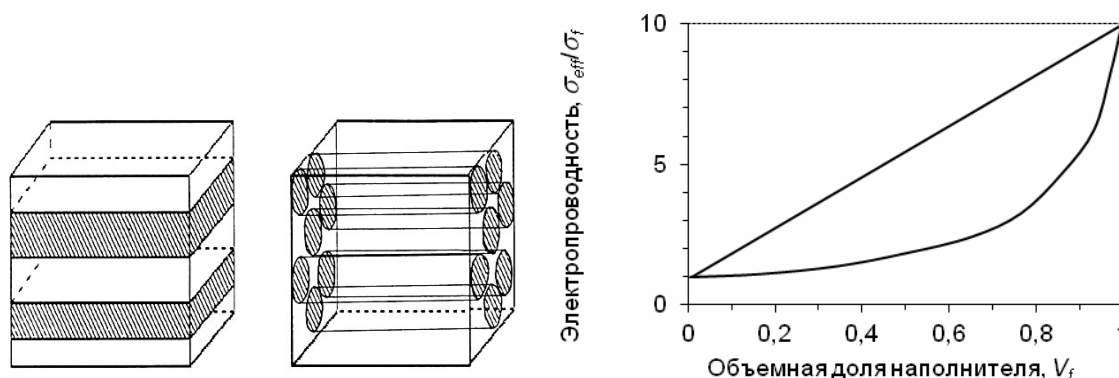


Рис. 2. Два крайних случая микрогеометрии укладки наполнителя. Электропроводность в направлении, параллельном слоям определяется верхней границей Винера; электропроводность перпендикулярно слоям – нижней границей Винера.

Рис. 3. Зависимость эффективной электропроводности композита σ_{eff}/σ_m от концентрации наполнителя для верхней и нижней границы Винера в случае $\sigma_f/\sigma_m = 10$.

Верхняя и нижняя границы Винера определяют область значений электропроводности КМ при данном соотношении параметров матрицы и наполнителя независимо от формы частиц и способа приготовления КМ. В действительности границы Винера дают слишком грубую оценку проводимости, так как не учитывают топологии композита, контактов между частицами наполнителя и др. факторов, но позволяют оценить диапазон изменения проводимости и других транспортных характеристик (например, теплопроводности) для конкретной пары компонентов КМ.

Некоторые топологические характеристик ряда часто встречающихся структур композиционных материалов приведены в следующей Таблице.

Геометрическая структура гетерогенных систем

Геометрическая характеристика	Характеристика направленности	Характеристика размерности
<i>Регулярные структуры</i>		
Параллельные слои	Анизотропия сильная	Двумерная
Параллельные волокна в матрице	Анизотропия сильная	Одномерная
Шаровые включения в матрице	Анизотропия слабая	Трехмерная
Взаимопроникающие каркасы	Анизотропия слабая	Трехмерная
<i>Нерегулярные структуры</i>		
Хаотически ориентированные волокна в матрице	Изотропия	Трехмерная
Хаотически ориентированные контактирующие волокна	Изотропия	Трехмерная
Преимущественно ориентированные волокна в матрице	Анизотропия	Трехмерная

Случайно расположенные шаровые включения в матрице	Изотропия	Трехмерная
Статистическая смесь изомерных полиэдров	Изотропия	Трехмерная

Теория перколяции (протекания)

Термин перколяция использовался первоначально для противопоставления диффузии: если в случае диффузии мы имеем дело со случайным блужданием частицы в регулярной среде, то в случае перколяции речь идет о регулярном движении (например, течении жидкости или тока) в случайной среде. Рассмотрим квадратную сетку 3×3 . Закрасим часть квадратов черным цветом. В нашем случае их 3. Доля закрашенных квадратов составляет $p = 1/3$. Можно выбирать квадратики случайно и независимо; можно ввести какие-либо правила. В первом случае говорят о случайной перколяции (математики называют ее еще перколяцией Бернулли), во втором — о коррелированной. Одним из основных вопросов, на которые пытается ответить теория перколяции, — при какой доле p_c закрашенных квадратов возникает цепочка черных квадратов, соединяющая верхнюю и нижнюю стороны нашей сетки? Легко сообразить, что для сетки конечного размера такие цепочки могут возникать при разных концентрациях (рис. 4). Однако если размер сетки L устремить к бесконечности, то критическая концентрация станет вполне определенной (рис. 5). Это строго доказано. Такую критическую концентрацию называют *порогом перколяции*.

В случае электропроводящего наполнителя до тех пор, пока не возникнет цепочка проводящих участков, связывающая верх и низ образца, тот будет изолятором. Если рассматривать черные квадраты в качестве молекул, то образование цепочки молекул, пронизывающей всю систему соответствует образованию геля. Если черные квадраты — это микротрещины, то образование цепочки таких трещин приведет к разрушению, раскалыванию образца. Итак, теория перколяции позволяет описать процессы самой разной природы, когда при плавном изменении одного из параметров системы (концентрации чего-то) свойства системы меняются скачком. Даже такой простой модели оказывается достаточно, чтобы описать, например, фазовый переход парамагнетик-ферромагнетик, процесс распространения эпидемии или лесного пожара.



Рис. 4. Различные варианты заполнения решетки.

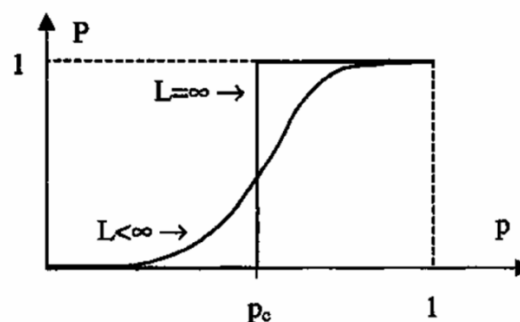
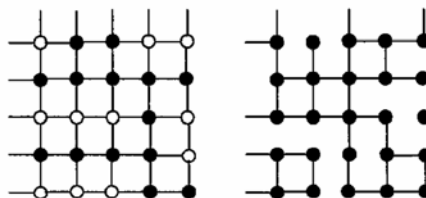


Рис. 5. Вероятность возникновения перколяции P в зависимости от доли заполненных узлов p . Гладкая кривая соответствует решетке конечного размера. ступенчатая — бесконечно большой решетке.

Задачи теории протекания состоят в описании корреляций между соответствующими физическими и геометрическими характеристиками анализируемых сред. Простейшими, и соответственно, наиболее изученными являются структуры, базирующиеся на регулярных решетках. Для них рассматривают обычно задачу узлов и задачу связей, которые возникают когда описываются физические свойства (будем для определенности говорить об электропроводности) решеток, из которых удалена определенная доля $(1-p)$ случайно выбранных узлов (вместе с исходящими из них связями) или доля выбранных случайным образом связей. В задаче связей ищут ответ на вопрос: какую долю связей нужно удалить (перерезать), чтобы сетка распалась на две части? В задаче узлов блокируют узлы (удаляют узел, перерезают все входящие в узел связи) и ищут, при какой доле заблокированных узлов сетка распадется. Квадратная сетка является только одной из возможных моделей. Можно рассматривать перколяцию на треугольной, шестиугольной сетках, деревьях, трехмерных решетках, например, кубической, в пространстве с размерностью больше 3. Сетка не обязательно должна быть регулярной. Рассматриваются процессы и на случайных решетках.



Задача узлов (слева) и задача связей (справа) на квадратной решетке.

Цепочка связанных объектов, например черных квадратов, называется в теории перколяции кластер (cluster — англ. — гроздь). Кластер, соединяющий две противоположные стороны системы, называется перколяционным (percolating), бесконечным (infinite), стягивающим (spanning) или соединяющим (connecting).

Перколяционный переход является геометрическим фазовым переходом. Порог перколяции или критическая концентрация разделяет две фазы: в одной фазе существуют конечные кластеры, в другой существует один бесконечный кластер.

Для описания электрических свойств КМ наиболее адекватна перколяционная задача, сформулированная для непрерывной среды. Согласно этой задаче каждой точке пространства с вероятностью $p=v_f$ отвечает проводимость $\sigma=\sigma_f$ и с вероятностью $1-p$ — проводимость $\sigma=\sigma_m$. Здесь индекс f обозначает наполнитель (filler), а индекс m — матрицу (matrix). Порог протекания (v_f^*) в этом случае равен минимальной доле пространства, занятой проводящими областями, при которой система еще является проводящей. При изменении v_f в пределах от 0 до 1 электропроводность композита возрастает от σ_m до σ_f , что обычно составляет 20 порядков. Увеличение σ происходит немонотонно: наиболее резкое ее изменение наблюдается, как правило, в узкой области концентраций наполнителя (см.рис.6), что позволяет говорить о переходе диэлектрик-металл или, как его еще называют, перколяционном переходе, при v_f , равной порогу протекания. Этот переход представляет собой фазовый переход второго рода.

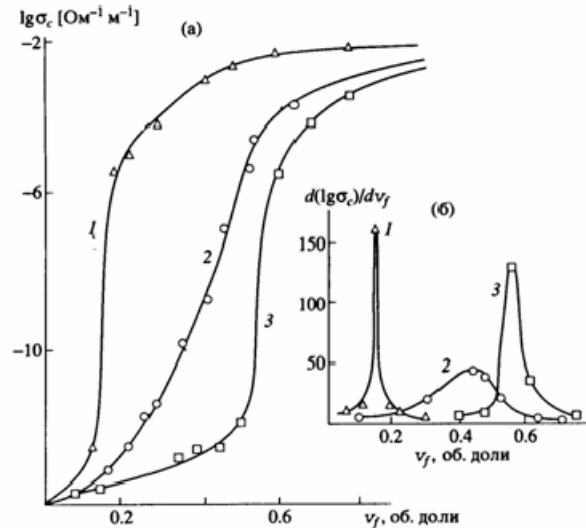


Рис.6. Зависимость электропроводности КМ полипропилен+алюминий полученных различным способом от объемного содержания алюминия: 1 - смешение компонентов в виде порошков с последующим прессованием, 2 - полимеризационное наполнение, 3 - смешение на вальцах.

Рассмотрим распределение проводимостей в системе при различных содержаниях наполнителя v_f . При малых v_f все проводящие частицы объединяются в кластеры конечного размера, изолированных друг от друга. По мере увеличения v_f средний размер кластеров возрастает и при $v_f = v_f^*$ значительная часть изолированных кластеров сливаются в т.н. бесконечный кластер, пронизывающий всю систему: возникает канал проводимости. Дальнейшее увеличение v_f приводит к резкому росту объема бесконечного кластера. Он растет, поглощая конечные кластеры, причем в первую очередь самые большие из них. В результате средний размер конечных кластеров уменьшается.

Изучая топологию бесконечного кластера, исследователи пришли к выводу, что основная его часть сосредоточена в цепочках, заканчивающихся тупиками. Эти цепочки дают вклад в плотность бесконечного кластера и в диэлектрическую проницаемость, но не дают вклад в проводимость. Такие цепочки называли «мертвыми концами». Бесконечный кластер без мертвых концов был назван скелетом бесконечного кластера. Первой моделью скелета бесконечного кластера была модель Шкловского - Де Жена. Она представляет собой нерегулярную решетку со средним расстоянием между узлами, зависящим от близости концентрации наполнителя к порогу протекания.

Вблизи порога протекания проводимость σ_c двухкомпонентной смеси с биномиальным распределением частиц равна:

$$\sigma_c = \sigma_f (v_f - v_f^*)^\beta, \quad \text{при } v_f > v_f^*$$

$$\sigma_c = \sigma_f (v_f - v_f^*)^\beta, \quad \text{при } v_f < v_f^*$$

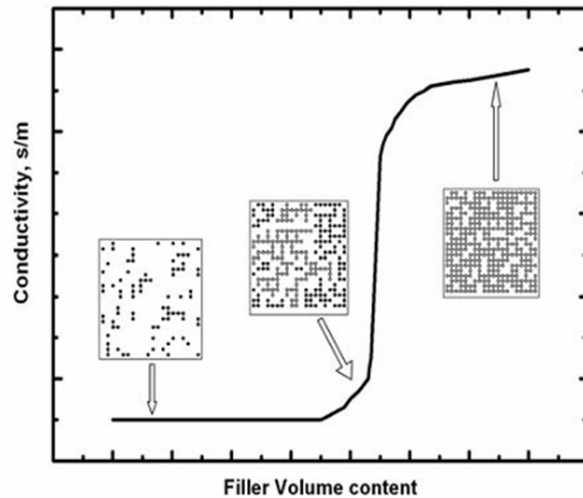
$$\sigma_c \approx \sigma_f X^\delta, \quad \text{при } v_f \approx v_f^*$$

где $X = \sigma_2/\sigma_1 \ll 1$, параметры α , β и $\delta = \beta/(\alpha + \beta)$ приведены для разных моделей протекания в таблице.

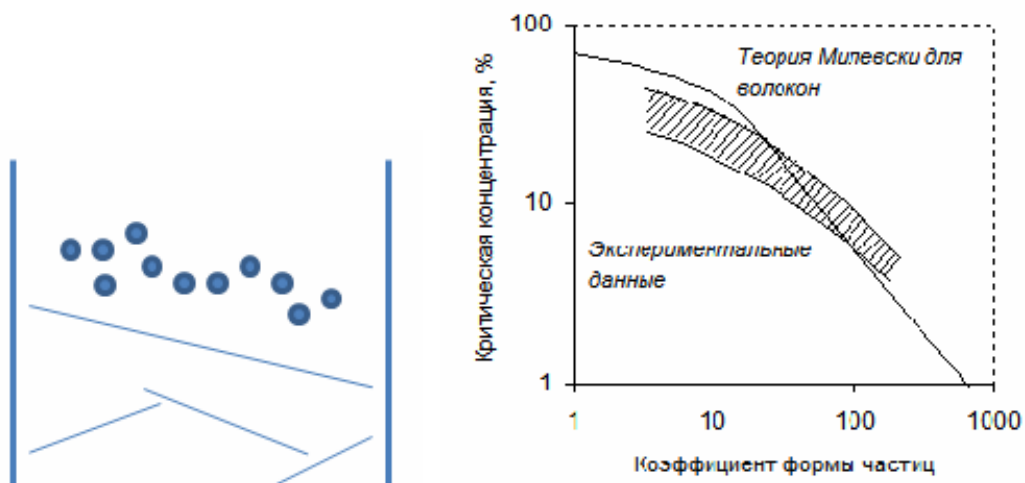
Параметры некоторых моделей протекания вблизи порога протекания

	C_n	α	β	δ
Трехмерная задача связей (кубическая решетка)	0,25	1	1,6	0,67
Двумерная задача связей (квадратная решетка)	0,5	1	1,1	0,51
Трехмерная модель протекания (непрерывная среда)	0,145	1	1,4	0,65

Качественно характер изменения проводимости изображен на следующем рисунке.



В случае анизотропных наполнителей проводящая фаза может состоять из случайно ориентированных анизометрических частиц (волокна, цилиндры) - проводимость такого материала всегда изотропна; или же проводящая фаза может состоять из случайно ориентированных частиц с анизотропной собственной проводимостью. Порог протекания для таких наполнителей обычно гораздо ниже, чем для частиц сферической или сфероидной формы, что легко видно из рисунка: в первом случае для перекрывания расстояния между противоположными гранями образца достаточно меньшего количества частиц. Здесь же приведена зависимость порога протекания от коэффициента формы частиц наполнителя – отношения длины l к диаметру d , l/d .



Другой моделью расчета свойств композиционных материалов, является теория эффективной среды, в которой используется принцип самосогласованного поля. Он состоит в том, что при расчете поля внутри микроскопического элемента

композиционного материала считается, что он окружен "эффективной средой", диэлектрическая проницаемость которой тождественна искомой. Предполагается, что среднее поле из-за этого включения не изменяется. Усредняя по всему образцу рассчитанное при таких предположениях поле, его приравнивают к заданному макроскопическому полю и получают уравнения для определения эффективной диэлектрической проницаемости. В зависимости от морфологии среды используются две разные расчетные схемы. Первая из них представляет собой симметричную модель и используется для смесей с двумя непрерывными фазами, т.е. когда нет явного деления компонентов на матрицу и наполнитель. В этом случае микроскопическим элементом по которым проводится усреднение является участок пространства, заполненный материалом либо первого, либо второго компонента композита. Вторая схема модели эффективной среды представляет собой асимметричный подход, применимый для смесей в которых один компонент может быть назван матрицей, а второй - наполнителем. В этом случае микроскопический элемент, по которому проводится усреднение, является двухфазным и представляет собой ядро из материала наполнителя, окруженное слоем материала матрицы. Как теория протекания, так и модель эффективной среды имеют свои ограничения.

Анизотропная перколяция

Известно, что выше порога протекания p_c гетерогенный материал, состоящий из смеси изолятора и проводника имеет степенную зависимость электропроводности σ от концентрации p проводящей фазы: $\sigma \sim (p - p_c)^t$, где так называемый критический индекс t зависит от размерности системы: $t = 1,2 \pm 0,1$ для двух и $t = 1,7 \pm 0,1$ для трех измерений.

Существуют некоторые обобщения этой проблемы, позволяющие ввести в систему анизотропию, в результате чего проводимость становится тензорной величиной :

1) проводящая фаза может состоять из случайно ориентированных анизометрических частиц (волокна, цилиндры); проводимость такого материала всегда изотропна;

2) проводящая фаза может состоять из ориентированных частиц с анизотропной собственной проводимостью. Эта задача детально проанализирована Шкловским, который показал, что такой материал всегда анизотропен, кроме небольшой области вблизи порога протекания, причем анизотропия падает вблизи порога по скейлинговому закону

$$\sigma_{||} / \sigma_{\perp} = 1 + (p - p_c)^{\lambda},$$

где λ – новый критический индекс.

Проблему анизотропии можно также рассматривать с помощью решеточной модели в рамках задачи связей:

3) связи в различных направлениях имеют различную вероятность образования, но одинаковые сопротивления; в этом случае проводимость анизотропна, кроме области вблизи порога протекания;

4) все связи имеют одинаковые вероятности образования, но их сопротивления различны в различных направлениях. В этом случае проводимость также анизотропна при всех p , кроме изотропной области вблизи порога протекания.

Решеточные резисторные модели рассматриваются также с точки зрения

ренормализационной группы; результаты близки к данным, полученным численным моделированием и с помощью модели эффективной среды.

Электрические свойства композиционных материалов с анизотропными сферами или изотропными вытянутыми частицами подробно исследованы Шкловским. Оба случая эквивалентны при преобразовании координат, переводящем сферу в эллипсоид с тем же объемом.

Если σ_{\parallel} и σ_{\perp} – макроскопические проводимости вдоль осей z и x системы эллипсоидов, ориентированных вдоль оси z , а σ'_{\parallel} и σ'_{\perp} – макроскопические проводимости системы анизотропных сфер вдоль и поперек оси z' , то они связаны соотношениями:

$$\sigma_{\parallel} = (l/d)^{4/3} \sigma'_{\parallel}, \quad \sigma_{\perp} = (d/l)^{2/3} \sigma'_{\perp}$$

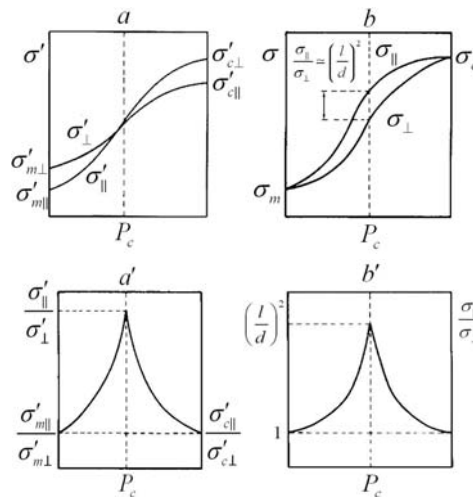
где l/d – отношение большой и малой осей эллипсоида.

Система анизотропных сфер может быть смоделирована анизотропной задачей связей. Тогда критическое поведение коэффициента анизотропии для системы ориентированных изотропных эллипсоидов имеет вид:

$$\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = (l/d)^2 \left[1 + A(p - p_c)^{\lambda} \right]$$

Величина критического индекса λ составляет $\sim 0,4$ по результатам численного расчета, метода ренормгруппы, а также моделирования с помощью дерева Кейли (решетка связей и четырехполюсников). Величина анизотропии на пороге составляет $\sim (l/d)^2$.

Общее поведение макроскопической проводимости и коэффициента анизотропии в функции объемной концентрации частиц p для случая конечной проводимости матрицы (σ_m , для анизотропной матрицы – σ'_m и σ'_m) изображено на рисунке:



Общий вид зависимостей электропроводности (a, b) и анизотропии электропроводности (a', b') композиционного материала от объемной концентрации наполнителя. (a, a') – анизотропные сферы в анизотропной матрице; (b, b') – удлиненные изотропные частицы в матрице с изотропной конечной проводимостью

При анализе экспериментальных данных и численном моделировании необходимо принимать во внимание конечные размеры системы, поскольку в них велики статистические флуктуации проводимости, увеличивающиеся с приближением к порогу протекания и могущие затруднить интерпретацию результатов. Согласно Стрейли

$$\langle \delta\sigma^2 \rangle^{1/2} / \langle \sigma \rangle \approx \xi / L,$$

где ξ – длина когерентности, $\xi \sim (p - p_c)^\nu$, $\nu = 1,35$, а L – размеры системы, т.е. флуктуации, действительно, возрастают с приближением к порогу протекания и при уменьшении размеров системы.

Наполнители для композиционных материалов

При изготовлении КМ конструкционного назначения основной целью наполнения является получение усиленного полимерного материала, т.е. материала с улучшенным комплексом физико-механических свойств. Достигается оно как введением волокнистых армирующих наполнителей, так и тонкодисперсных наполнителей, рубленого стекловолокна, аэросила и др.

При создании КМ со специальными свойствами наполнители, как правило, вводятся для того, чтобы придать материалу не механические, а другие, например, электрофизические свойства.

Первыми проводящими полимерными материалами были наполненные графитом или техническим углеродом композиции на основе фенолформальдегидных и некоторых других термореактивных смол, использовавшиеся для изготовления резисторов. Вслед за ними появились наполненные техническим углеродом проводящие эластомеры, вначале на основе натурального, а затем – синтетического каучуков. В настоящее время для придания полимерным материалам специальных электрофизических свойств используется целая гамма наполнителей различной природы, как дисперсных, так и волокнистых.

Дисперсные наполнители

К дисперсным наполнителям используемым для придания материалу специальных электрофизических свойств относятся сажа, графит, порошки металлов, рубленые волокна для электропроводящих, порошки металлов и ферриты для магнитных КМ, порошки сегнетоэлектриков (например, титанат бария) для сегнетоэлектрических КМ. Еще одной группой дисперсных наполнителей, которые все чаще используются в настоящее время, являются полимеры в форме дисперсных частиц.

Порошки металлов

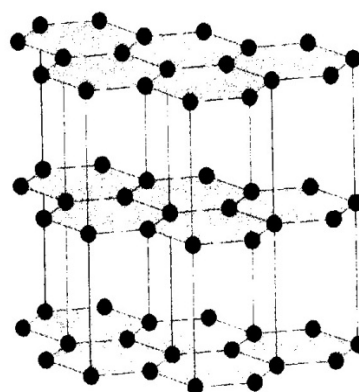
При введении в полимер порошков металлов (Си, Al, Ni, Zn, Au, Ag) достаточно высокая электропроводность достигается только при их высоких концентрациях, поскольку на поверхности частиц многих из доступных металлов в большинстве случаев присутствует окисная пленка, препятствующая переносу носителей между частицами наполнителя. Кроме того, плотность металла намного превышает плотность полимера, что сильно утяжеляет композит. Все это привело к тому, что этот тип наполнителя используют лишь в отдельных случаях, например, для придания КМ магнитных свойств, а также в электропроводящих клеях, применяемых в электронной промышленности с целью избежать пайки деталей. В последнем случае для достижения необходимых величин проводимости приходится использовать коллоидное серебро, причем в

достаточно высоких концентрациях (до 70 % масс.), что, ограничивает область применения таких клеев.

Использование специальных способов смешения или применение частиц металла необычной формы (в виде чешуек, лепестков, дендритов и т. д.) позволяет снизить их концентрацию, необходимую для достижения определенных уровней проводимости. Цены на порошки металлов зависят от типа металла, его химической чистоты, формы и размера частиц.

Графит

Известно, что кристаллическая решетка графита состоит из набора плоскостей, в каждой из которых углеродные атомы образуют сетку правильных шестиугольников со стороной 1,418 Å.



Структура графита

Расстояние между плоскостями сопряженных π -связей гораздо больше (3,35 Å), поэтому плоскости сравнительно слабо связаны друг с другом и графит легко расслаивается. Плотность графита составляет 2,21 г/см³. Электропроводность графита в плоскости слоев носит металлический характер и достигает величины 10^4 (Ом см)⁻¹. Электропроводность в направлении, перпендикулярном слоям в сильной степени зависит от совершенства структуры монокристалла, наличия примесей и ряда других факторов. Величина анизотропии электропроводности колеблется в довольно широких пределах: от 250 до 10^4 . Используемый в качестве электропроводящего наполнителя природный графит имеет поликристаллическую структуру с большим содержанием аморфного углерода, поэтому электропроводность таких графитов невелика. Кроме того, частицы графита не обладают способностью образовывать цепочечные структуры, поэтому увеличение электропроводности композита достигается при введении больших концентраций наполнителя, что ухудшает физико-механические свойства материала. По этим причинам природный графит, хотя он и очень дешев (менее 0,5 долл./кг), не рассматривался ранее в качестве перспективного электропроводящего наполнителя. Однако полученные в последнее время данные по новым способам наполнения могут изменить эту точку зрения.

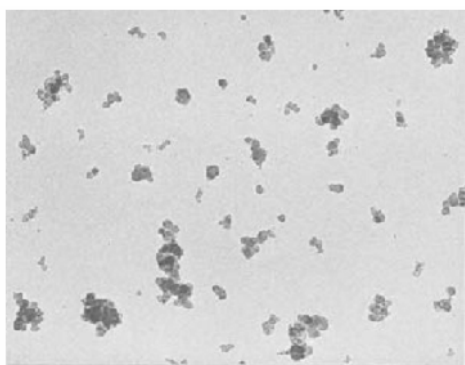
В последнее время было обнаружено, что введение в графит сильных акцепторов электронов (SbF_5 , AsF_5), образующих так называемые интеркалированные, или слоистые, соединения графита, приводит к увеличению его электропроводности до величин, превышающих электропроводность лучшего из проводников — меди. Использование

таких соединений в качестве электропроводящих наполнителей представляется для некоторых случаев чрезвычайно интересным.

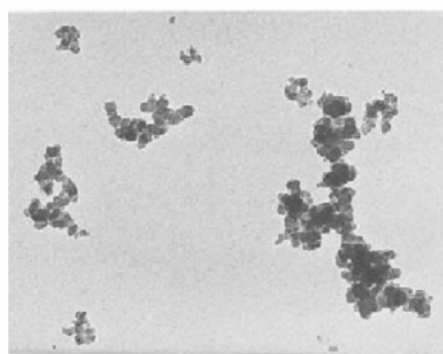
Технический углерод (сажа)

Наиболее широко используемым электропроводящим наполнителем является сажа (технический углерод). Рентгенографические исследования частиц сажи показали, что они состоят из отдельных небольших кристаллических ячеек, построенных по типу графита. Расположение углеродных атомов в слое такое же, как и в графите, а расстояние между слоями больше, чем в кристаллах графита. Места выхода торцов параллельных слоев на поверхность частиц обладают повышенной энергией и, следовательно, большей адсорбционной способностью. Именно этим обусловлена способность частиц сажи образовывать цепочки и сетчатые структуры - это свойство называют «структурностью» сажи. Активные участки на ее поверхности могут адсорбировать и посторонние компоненты (например, кислород); их наличие ухудшает «структурность» сажи. По этой причине электропроводность сажи обычно увеличивается с уменьшением концентрации летучих веществ. Другим фактором, определяющим проводимость сажи, является величина удельной поверхности, зависящая от размеров и пористости частиц.

Таким образом, эффективный в качестве электропроводящего наполнителя технической углерод — сажа должна обладать следующими характеристиками: большой удельной адсорбционной поверхностью, высокой пористостью и малым размером частиц, низким содержанием летучих примесей, высокой степенью структурности.



Низкоструктурная сажа



Высокоструктурная сажа

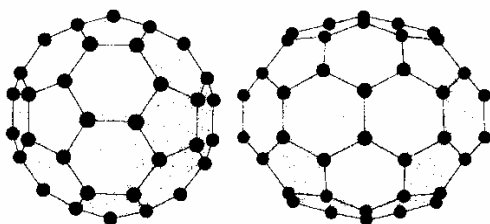
Выпускаемый в промышленности технический углерод имеет средний диаметр частиц от 10 до 300 нм. Плотность составляет величину $\sim 2 \text{ г/см}^3$, электропроводность разных сортов сажи колеблется в широких пределах. Самые распространенные марки имеют электропроводность от 1 до $100 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Цена марок сажи, используемых для электропроводящих материалов составляет 0,5-0,8 дол/кг.

Фуллерены и фуллерит

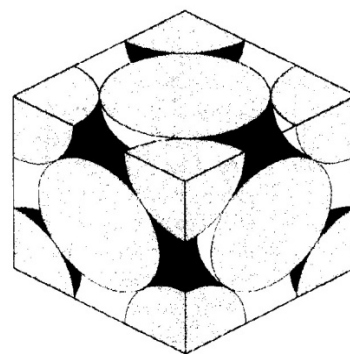
Известны две кристаллические аллотропные модификации углерода: графит и алмаз. В 1960-х годах было объявлено о существовании третьей аллотропной модификации углерода - карбине, структура которого представляет собой упаковку одномерных линейных цепочек. Высказано мнение, что карбин является неким полимером из атомов углерода, который, строго говоря, нельзя рассматривать как кристаллическое вещество.

Однако интерес к углеродным структурам никогда не угасал и в 1973 году Бочвар и Гальперин теоретически, а в 1985 году Крото с сотрудниками экспериментально показали возможность существования стабильной молекулы, состоящей из 60 атомов углерода. Затем были обнаружены молекулы состоящие из большего или меньшего числа атомов углерода, но наиболее стабильны из них - C_{60} и C_{70} (см. рис. 2). Имеющие форму замкнутой поверхности молекулы C_{60} и C_{70} и другие впоследствии стали называть фуллеренами, в честь американского архитектора и изобретателя Ричарда Фуллера, получившего в 1954 году патент на строительные конструкции в виде фрагментов многогранных поверхностей, которые можно использовать в качестве крыш больших зданий (цирки, выставочные павильоны и т.д.).

Атом углерода имеет электронную оболочку s^2p^2 . Такая оболочка обеспечивает довольно устойчивые связи, когда соседние атомы образуют пяти- и шестиугольники, из которых формируются кластеры углерода. Каркас молекулы C_{60} состоит из 12 правильных пятиугольников и 20 неравносторонних шестиугольников. Эти шестиугольники имеют длинные стороны 1,44 А и короткие 1,39 А. Координационное число атома углерода в фуллерене равняется трем. Каждый атом углерода, располагаясь на сферической поверхности молекулы C_{60} , имеет две одинарные и одну двойную связь.



Структура молекул C_{60} и C_{70}
решетки фуллерита



Элементарная ячейка ГЦК

В 1990 году Кретчмер и Хуффман с сотрудниками впервые обнаружили, что молекулы C_{60} могут образовывать твердые кристаллы (новую кристаллическую аллотропную модификацию углерода) получившую название фуллерит. Молекулы C_{60} в фуллерите кристаллизуются в ГЦК решетку. С этого времени среди физиков и химиков вспыхнул бум исследовательских работ, направленный на выяснение структуры замкнутых молекул и кластеров углерода, их физических свойств, методов получения и т.д. Оказалось, что плотность фуллерита $1,7 \text{ г/см}^3$, т.е. это самая рыхлая модификация углерода. Фуллериты являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1,5 до 1,95 эВ. С помощью интеркаляции, т.е. внедрения атомов в полости решетки твердого C_{60} можно добиться у фуллерита металлических свойств. Обнаружены сверхпроводники на основе интеркалированных соединений фуллерита. К настоящему времени синтезированы соединения C_{60} с другими элементами. Соединения такого типа называют фуллеридами.

Фуллерены, получаемые в основном испарением графита в электрической дуге, оказались на перекрестке различных научных дисциплин и отраслей человеческой

деятельности. Они имеют отношение к физике, химии, математике, биологии, медицине и архитектуре. Неослабевающий интерес поддерживается перспективами применения фуллеренов, фуллеритов и фуллеридов в технике, электронике, энергетике и машиностроении.

Титанат бария

Самым распространенным сегнетоэлектрическим наполнителем, т.е. наполнителем, имеющим спонтанную поляризацию, является титанат бария (BaTiO_3), который получают сплавлением титанового ангидрида и карбоната бария. Он выпускается в виде порошка серого или темно-желтого цвета или в виде кристаллов, имеющих форму куба или восьмигранника.

Титанат бария представляет собой диэлектрик с электропроводностью 10^{-11} - $10^{-13} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и высоким уровнем диэлектрической проницаемости (порядка 2-3 тысяч). Плотность титаната бария составляет 5,6-5,9 г/см³. Титанат бария находит наиболее широкое применение в эпоксидных компаундах электротехнического назначения, обладающих стабильными диэлектрическими свойствами при высокой диэлектрической проницаемости и низких диэлектрических потерях.

Ферриты

Основным продуктом для получения ферритов является оксид железа Fe_2O_3 . Другими компонентами, входящими в состав ферритов, являются оксиды или карбонаты цинка, марганца, стронция, свинца и других металлов, определяющие жесткость ферритов. Плотность ферритов составляет величину 5-6 г/см³. Магнитные свойства зависят от состава феррита, условий получения и дефектности структуры (пористости).

Наноразмерные наполнители

В последние годы все более важную роль начинают играть наполнители с размером частиц от нескольких нанометров до десятков нанометров, применяющиеся для приготовления нанокомпозитов. Наиболее часто используются следующие типы наноразмерных наполнителей:

- Органоглины на основе монтмориллонита Montmorillonite organoclays (MMT)
- Углеродные нановолокна Carbon nanofibers (CNFs)
- Углеродные нанотрубки Carbon nanotubes [многостенные (MWNTs), тонкие (SDNTs), и одностенные (SWNTs)]
- Нанооксид кремния (N-silica)
- Нанооксид алюминия Nanoaluminum oxide (Al_2O_3)
- Нанооксид титана (TiO_2)
- Нанометаллические частицы

Непрерывные волокна и ткани

Для получения КМ с электрофизическими свойствами используются углеродные, металлические и композитные волокна.

Углеродные волокна

Уникальные свойства углеродных волокон определяют благоприятную перспективу их промышленного использования. Свойства углеродных волокон определяются видом исходного сырья, условиями получения, дополнительными специальными обработками и другими факторами.

Основные исходные материалы для получения углеродных волокон - органические волокна (полиакрилонитрильные и гидратцеллюлозные). Углеродные волокна получают из них специальной термической обработкой, при которой происходит окисление и карбонизация. В зависимости от температуры обработки может меняться прочность и электрические свойства получаемых волокон. Переход от органического волокна к углеродному в ходе высокотемпературной термической обработки сопровождается образованием фактически нового полимера с развитой пространственной структурой сетки, где все полимерные молекулы химически связаны между собой. Кроме этого происходят существенные изменения в характере распределения электронов в макромолекулах. Если исходные волокна представляют собой диэлектрики, то углеродные волокна - это ярко выраженные проводники с электропроводностью на уровне $10^{-1} - 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

К замечательной особенности углеродных волокон относится их низкая плотность. Она составляет величину порядка 2 г/см^3 .

Металлические волокна

Промышленность выпускает широкий ассортимент металлических волокнистых наполнителей, способных удовлетворить любым требованиям, возникающим при изготовлении металлополимерных композиций. Преимущества металлических волокон являются высокая электропроводность, ее однородность по длине и диаметру волокна, строго контролируемые форма поперечного сечения (которая может быть задана очень сложной) и размерами. Недостатками металлических волокон являются высокие стоимость и плотность. Стоимость колеблется в среднем от 2 до 100 долларов за кг.

Свойства металлических волокон определяются как исходным материалом, так и технологией изготовления. Форма волокон, однородность их сечения, шероховатость поверхности и ее состав определяются технологией производства волокон, тогда как их химические, физические и механические свойства практически не отличаются от свойств исходного материала.

Для производства волокон помимо процессов волочения, применяемых в производстве проволоки в течение многих десятилетий, в настоящее время используются новые перспективные методы: нанесение металлов гальваническим способом или напыление металлов из паровой фазы на подложку, разложение неорганических соединений, формование из суспензии. С помощью обычных методов текстильной переработки из металлических волокон получают жгуты, пряжу, нити, нетканые материалы, плетеные и тканые изделия.

Композитные волокна

В последние годы все большее распространение получает метод модификации волокон путем введения в его состав значительных количеств минеральных наполнителей

(до 60% об.). В качестве таких наполнителей используют карбонат кальция, силикаты (асбест, каолин, тальк), окиси и высокодисперсные порошки металлов, сажу, графит и др. Известно, что во многих странах методом наполнения полимеров производятся в небольших объемах волокна специального назначения: термо-, хемостойкие, негорючие, электропроводящие, магнитные и др. По-видимому, в ближайшие годы этот метод станет одним из основных методов модификации химических волокон. Методом наполнения можно модифицировать практически все известные волокнообразующие полимеры, при этом, как правило, с использованием существующего технологического оборудования. Волокна, полученные таким методом сами являются композиционным материалом.

Для получения волокон с высоким содержанием наполнителя путем тщательного перемешивания наполнителя с полимером, либо путем введения наполнителя в мономер до полимеризации приготавливают высоконаполненную композицию. Из наполненных полимеров формуют волокно обычными для указанных полимеров методами. Для изготовления композитных волокон используют главным образом мокрое формование, сухое формование или получение нитей из расплавов полимеров.

Получение высоконаполненных волокон методом мокрого формования включает две основные технологические операции: приготовление прядильных растворов и формование нитей из наполненных растворов.

Методом сухого формования получают, в основном, электропроводящие нити. Сущность способа состоит в том, что на полимерную основу (субстрат) любым классическим способом (погружением в раствор, пропиткой, пульверизацией и т.д.) наносят покрытие из электропроводящих лаков холодного или горячего отверждения, паст, а также растворов высоконаполненных полимеров. Для нанесения электропроводящих покрытий применяют специальные фильеры с регулировкой толщины наносимого слоя. В качестве пленкообразующего компонента используют многие термопластичные и термореактивные смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные, кремнийорганические, полиуретановые и др.), содержащие сажу, графит, порошки металлов.

При получении нитей из расплавов полимеров наполнитель вводится в готовый полимер непосредственно перед его формованием в волокно или в мономер при его полимеризации. Известен ряд работ, описывающих способы получения бикомпонентных нитей типа оболочка-ядро. Таким способом получены металлонаполненные нити на основе ПАН, ПА, ПЭ и их сополимеров. В качестве наполнителей применяют высокодисперсные порошки титана, алюминия, меди, серебра, золота, цинка и др.

Полимерные матрицы для композиционных материалов

При создании КМ конструкционного назначения основной задачей полимерной матрицы является обеспечение совместности работы волокон, обеспечение равномерности распределения усилий между волокнами, защита их поверхности от повреждения. Поэтому к связующим для конструкционных пластиков предъявляются следующие требования: хорошая адгезия к поверхности наполнителя, высокая прочность и ряд других свойств, позволяющих проводить технологические процессы получения КМ,

необходимый уровень вязкости для пропитки армирующих элементов или смешения с дисперсными наполнителями, теплостойкость в условиях переработки в изделия и др.

При получении КМ с другими свойствами в качестве матрицы используются как термо- так и реактопласты, причем, вопросы механической прочности часто не являются определяющими. В ряде случаев приемлемыми, с точки зрения прочности, могут быть и пенопласты. Большая разница в коэффициентах теплового расширения матрицы и наполнителя не является неприемлемой, как в случае конструкционных композитов. Более того, она позволяет получать необходимые температурные зависимости электрических свойств. При подборе полимерной матрицы на первое место выходят параметры, определяющие распределение в ней частиц наполнителя, указанные выше соображения технологического характера (адгезия, необходимый уровень вязкости, теплостойкость) а также наличие фазовых переходов, влияющих, например, на температурные зависимости электрических свойств.

Методы получения композиционных материалов

Вопрос о методе получения ПКМ с заданным комплексом свойств должен решаться всегда одновременным выбором нужных компонентов и соответствующей технологии - т.е. и технология, и компоненты КМ взаимосвязаны. В случае использования волоконных наполнителей, как правило, процесс получения изделия совмещен с процессом изготовления КМ. Ткань или маты из углеродного волокна, выложенные в специальной форме, пропитываются жидким связующим. Далее при низких давлениях, создаваемых различными способами, или без давления при определенном температурном режиме происходит процесс отверждения. Метод формования - один из основных при получении углепластиков, он имеет разнообразные технологические оформления.

Другой способ получения некоторых видов изделий из армированных пластиков (например, труб) — непрерывная намотка изделий. Для них используются нити, ровница и пряжи. Сматываясь с бобин, они проходят через ванну, где пропитываются связующим и наматываются на вращающийся металлический сердечник. Таким образом, можно сказать, что технологические способы изготовления армированных КМ зависят от формы изделия, типа наполнителя и связующего. Кроме указанных выше методов применяют также контактно-вакуумное, центробежное, ручное формование и др. Последующая стадия — отверждение, условия которого определяются типом выбранного связующего (холодное и радиационно-химическое отверждение, высокочастотный нагрев и др.).

Наполнение КМ на основе термопластичных полимеров получают смешением порошков полимеров или гранулята с наполнителем с использованием обычных методов переработки пластмасс (прессование, литье под давлением, экструзия, вальцевание и др.).

Армированные непрерывными волокнами или тканями линейных термопластичных полимеров ; пока не получает широкого применения, так как методы, пригодные для жидких связующих, не могут быть использованы для термопластов, переходящих в состояние вязкой жидкости при сравнительно высоких температурах. С этой точки зрения интересен беспроточный метод получения термопластов, армированных тканью на

основе углеродных волокон. Он основан на совместном прядении углеродного и синтетического волокон. Получаемая ткань содержит термопластичное связующее в виде нитей, переплетенных с углеродными. Полученная ткань может быть уложена в формы любой конфигурации. При нагревании при контактом или несколько повышенном давлении до температуры выше температуры плавления органического волокна последнее теряет свою структуру и переходит в состояние жидкого связующего. При охлаждении происходит затвердевание или кристаллизация связующего и в результате образуется монолитный КМ. Преимущество этого метода получения КМ из термопластов в том, что армирующему наполнителю можно придать любую ориентацию, определяющую возможность получения не только изотропных, но и анизотропных пластиков на основе термопластов. Другое преимущество - это возможность получения материала с очень высоким содержанием наполнителя - значительно большим, чем обычными методами может быть введено в термопласты.

В литературе опубликован ряд работ, посвященных исследованию и разработке новых технологических приемов, позволяющих при данном содержании проводящего наполнителя увеличить электропроводность материалов. Среди них заслуживают внимания такие методы, как обработка в магнитном и электрическом полях, высокочастотными и импульсными искровыми разрядами. Значительного снижения удельного сопротивления удалось достигнуть путем применения так называемых бинарных наполнителей, представляющих собой комбинацию высокодисперсного проводящего наполнителя с грубодисперсным (непроводящим или проводящим). Новые достижения в области проводящих КМ на основе термопластов связаны с применением вместо однокомпонентной матрицы смеси несовместимых полимеров.

Одним из перспективных новых методов получения является метод полимеризационного наполнения, при котором полимер синтезируется из мономера в присутствии частиц наполнителя, на поверхность которого предварительно был нанесен катализатор. В этом случае процесс полимеризации начинается непосредственно на поверхности частиц наполнителя. КМ, полученный таким образом, характеризуется тесным контактом между матрицей и наполнителем и более равномерным распределением наполнителя в матрице, чем при смешении в расплаве или растворе полимера.

Другим перспективным методом является наполнение полимеров металлами, при котором частицы наполнителя формируются в присутствии полимера. Этот способ заключается в восстановлении металлов из их солей методом противоточной диффузии соли и восстановителя непосредственно в полимерной матрице. В качестве матрицы берется либо водонабухающий полимер (ПВС и т.п.), либо пористый полимер, пористая структура которого сформирована, например, по механизму крейзинга. Последний представляет собой холодную вытяжку полимера в присутствии физически-активных жидких сред (например, *n*-бутанола), при которой в полимере образуются особые зоны пластически деформированного полимера - крейзы, т.е. микропоры, разделенные фибриллами ориентированных макромолекул. Структура и количество микропор зависит от режима деформирования, температуры и т.д. Новый метод позволяет регулировать количество наполнителя в матрице, характер распределения частиц наполнителя и их

размеры.

При этом конечные свойства КМ очень сильно зависят как от типа использованного наполнителя, так и способа получения КМ, что хорошо иллюстрируют рис. 7 и 8. Композиции на рис. 8 получали следующими способами: а) прессование смеси сажи с порошкообразным полимером; б) смешение сажи с раствором полимера в толуоле в шаровой мельнице, отливка пленки медленным испарением растворителя, измельчение пленки и прессование; в) каландрирование смеси сажи и полимера между нагретыми вальками, измельчение продукта и прессование. В первом случае образуется, по-видимому, структурированная система, подобная изображенной на Рис. 1г. Смешение в расплаве (вариант в) способствует разрушению сажевых агрегатов высокоструктурной сажи Ketjenblack ЕС, в результате чего порог протекания значительно увеличивается. Смешением в растворе (вариант б) удастся добиться равномерного распределения сажевых агрегатов в объеме КМ.

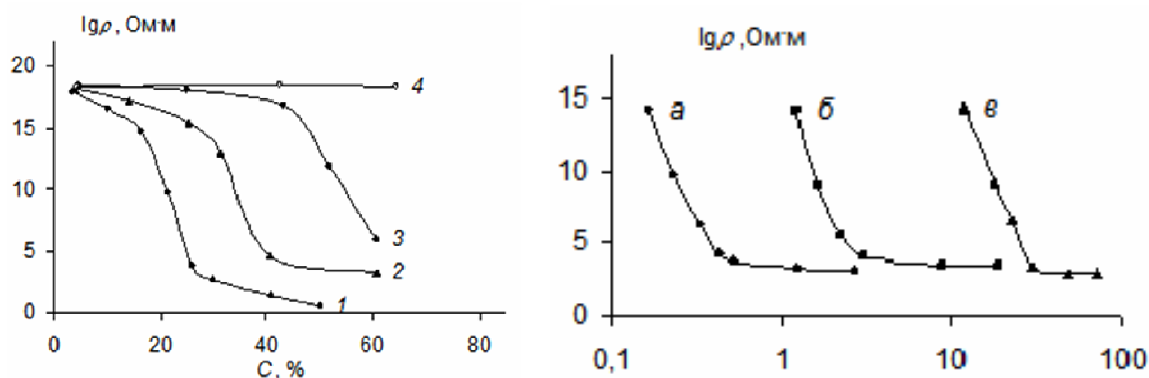


Рис. 7. Зависимость удельного объемного сопротивления композитов на основе ПЭ от концентрации электропроводящих наполнителей: 1 - ацетиленовая сажа; 2 - графит; 3 - алюминиевая пудра; 4 - цинковая пыль.

Рис. 8. Концентрационная зависимость удельного объемного сопротивления композитов полистирол-сажа Ketjenblack ЕС для различных способов получения композиции.

Характер распределения наполнителя в полимерной матрице в значительной мере определяется взаимодействием на границе между индивидуальной частицей наполнителя и полимерной средой. Рассматриваемые в литературе термодинамические модели основаны на расчете наиболее энергетически выгодных состояний системы полимер–наполнитель. При этом величина порога протекания, как правило, не совпадает по величине с предсказанным теорией протекания и моделью эффективной среды. В моделях определяют полную межфазную свободную энергию g^* смеси полимера и наполнителя. Показано, что другими параметрами, влияющими на процесс образования цепочечных структур, являются вязкость расплава полимера и диаметр частиц наполнителя. Как показывают экспериментальные данные, уменьшение размера частиц наполнителя увеличивает вероятность образования цепочечных структур, а рост вязкости повышает время, в течение которого эти структуры образуются. Окончательное уравнение для расчета порога протекания имеет вид

$$\frac{1-v_f^*}{v_f^*} = \frac{3}{g^* d} \left[(\gamma_f + \gamma_m - 2\sqrt{\gamma_m \gamma_f}) \left(1 - \exp\left(-\frac{ct}{\eta}\right) \right) + K_0 \exp\left(-\frac{ct}{\eta}\right) \right].$$

Здесь γ_f и γ_m – поверхностное натяжение частиц наполнителя и матрицы; η – вязкость полимерной матрицы, соответствующая условиям в процессе изготовления композита; d – диаметр частиц наполнителя; t – время смешения двух компонентов; K_0 – межфазная свободная энергия в момент начала смешения (ее величина определяется экспериментально); c – константа скорости изменения g^* , также определяемая экспериментально.

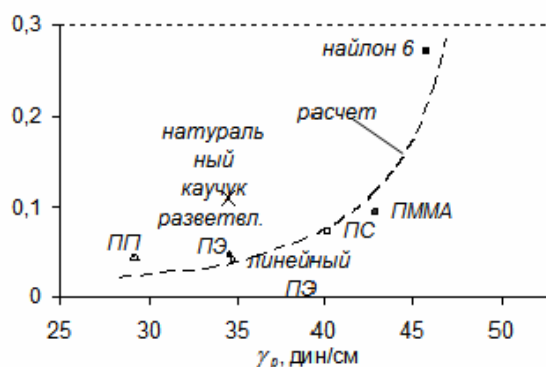
В модели Весслинга процесс образования цепочечных структур рассматривают на основе неравновесной термодинамики. Предполагается, что наполнитель в расплаве полимера располагается неравномерно, и как агломераты, так и отдельные частицы наполнителя окружены слоями полимера. В результате миграции частиц полимерные слои разрушаются, образуется электрический контакт между частицами или агломератами, вследствие чего формируется трехмерный проводящий каркас из цепочечных структур. Показано, что минимально необходимое для этого количество наполнителя задается выражением

$$v_f = \frac{0.64(1-c)\Phi_0}{\Phi_c} \left[\frac{x}{(\sqrt{\gamma_f} + \sqrt{\gamma_m})^2} + y \right],$$

где $(1 - c)$ – объемная доля аморфной части в полимерной матрице при комнатной температуре; x – величина, зависящая от молекулярной массы полимера; y – константа; Φ , Φ_0 – коэффициент, учитывающий наличие адсорбированных слоев полимера на поверхности частиц.

При получении композита образуется суспензия частиц наполнителя в расплаве полимера или в мономере, которая при изготовлении образца подвергается сдвиговым деформациям, в процессе которых частицы перераспределяются, и образование кластеров и проводящих цепочек является динамическим процессом. Это, например, отражается в том, что для одного и того же наполнителя порог протекания зависит от поверхностного натяжения полимера γ_p , а именно, возрастает с увеличением γ_p , так как уменьшение γ_p способствует образованию кластеров. С другой стороны, изменение вязкости расплава полимера η по-разному действует на коагуляцию малых и больших частиц, в первом случае способствуя ей и затрудняя – во втором. Это подтверждается также и экспериментальными данными: с увеличением η величина порога протекания увеличивается в случае саженарполненных термопластов и снижается для сетчатых полимеров наполненных короткими углеродными волокнами. Надо отметить, что приведенные выводы сделаны на основе теории стабильности коллоидных растворов Дерягина–Ландау, развитой Фервейем и Овербеком и справедливой для частиц, сферической формы. Для более полного понимания процессов, происходящих при образовании бесконечного кластера в реальных системах, необходимо учитывать несферическую форму частиц и многочастичные взаимодействия.

Роль межфазной свободной энергии g^* смеси полимера и наполнителя иллюстрирует рисунок ниже.



Зависимость критической концентрации сажи от величины поверхностного натяжения полимера γ_p . Пунктир – расчетная кривая.

Контактные явления на границе металл–диэлектрик

Для электрических свойств полимерных КМ важны контактные явления на границе наполнитель-полимер, в значительной мере определяющие электропроводность и другие электрофизические свойства материала. Образование проводящих путей в двухфазной системе зависит от способности частиц электропроводящей фазы образовывать хороший электрический контакт при их соприкосновении или сближении. Учитывая огромное число контактов между частицами, любые изменения в свойствах контакта оказывают сильное влияние на электропроводность материала. Окисление поверхности металла ухудшает контакт и по этой причине во многих случаях сам металлический порошок (в том числе медный) начинает проводить электрический ток только при сильном сжатии. В этом отношении преимущество остается за благородными металлами и поэтому иногда используют, например, порошок меди, частицы которого покрыты серебром, сочетая таким образом превосходные контактные свойства серебра и невысокую стоимость меди.

Причины, вызывающие возникновение потенциальных барьеров в области контакта металл–изолятор, можно разделить на три группы:

- 1) несоответствие между величинами работ выхода у металла и диэлектриков;
- 2) наличие поверхностных состояний в изоляторе, создающих собственный поверхностный барьер;
- 3) наличие тонкой пленки третьего вещества (например, оксида металла металлических частицах), которая вызывает образование потенциальных барьеров.

Прохождение носителей тока через потенциальные барьеры возможно путем квантового туннелирования, либо надбарьерным переходом носителей с достаточной для этого энергией.

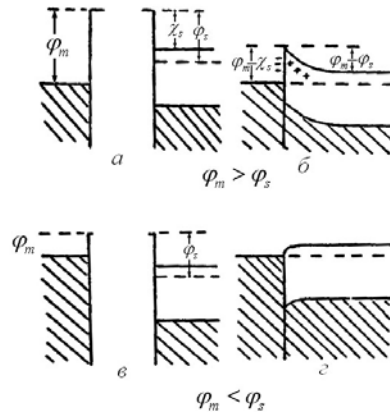


Рис. 9. Схема энергетических уровней в области контакта металл-диэлектрик: (а) и (б) – запирающий контакт; (в) и (г) – омический контакт

Рассмотрим потенциальные барьеры, возникающие при определенном соотношении работ выхода у металла и диэлектрика. На рис. 9 показаны энергетические уровни металла, характеризующегося работой выхода φ_m и диэлектрика, характеризующегося электронным сродством χ_s и работой выхода φ_s перед непосредственным соприкосновением. Рис. 9а соответствует случаю, когда $\varphi_m > \varphi_s$. Если металл и изолятор привести в непосредственный контакт, то электроны из диэлектрика будут переходить в металл, поскольку уровень Ферми (химический потенциал) в изоляторе перед соединением с металлом лежал выше, чем у металла. Переход электронов будет продолжаться до тех пор, пока электрическое поле образующегося двойного слоя не станет достаточным для компенсации диффузионного тока, обусловленного существованием градиента концентрации электронов. В этом случае появление потенциального барьера обусловлено отрицательными зарядами в области контакта и положительными зарядами ионизованных доноров (рис. 9, б), распределенных в слое

толщиной $d = \left[\frac{\varepsilon (\varphi_m - \chi_s)}{2\pi N e^2} \right]^{1/2}$, где e – заряд электрона, N – концентрация ионизованных доноров, ε – диэлектрическая постоянная вещества. При приложении поля V ($eV < \varphi_m - \chi_s$) плотность тока, текущего через барьер в прямом направлении равна:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\varphi_m - \chi_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{eV}{kT}\right).$$

Ток, текущий в обратном направлении (величина eV отрицательна и $eV \gg kT$) мал и не зависит от приложенного напряжения:

$$j_{\text{обр}} = j_0 \exp\left(-\frac{\varphi_m - \chi_s}{kT}\right).$$

Таким образом, при $\varphi_m > \chi_s$ наблюдается лишь односторонняя проводимость, а плотность тока экспоненциально зависит от величины приложенного напряжения.

На рис. 9 (в) и (г) показан случай контакта металла с диэлектриком, когда работа выхода металла меньше, чем у диэлектрика. При образовании контакта барьер между металлом и диэлектриком не возникает. Наоборот, в этом случае в области диэлектрика,

примыкающей к контакту, образуется некоторый "резервуар" электронов, из которого последние могут входить в объем диэлектрика. Такой контакт называется омическим, так как он не приводит к выпрямлению, и токи, проходящие через контакт, подчиняются закону Ома в большой области значений прикладываемого напряжения. В частном случае, когда величины работ выхода из металла и диэлектрика совпадают, образуется нейтральный контакт, который также может обладать омической характеристикой при токах достаточно малой плотности.

Наличие у диэлектрика поверхностных состояний приводит к возникновению поверхностного барьера еще до непосредственного контакта металла с диэлектриком. В этом случае контактный барьер почти не зависит от величины работы выхода используемого металла. Большинство неомических свойств таких контактов связано с отклонением концентрации носителей от их равновесных значений в объеме.

В случае омического контакта металл при приложении внешнего поля выполняет роль катода, из которого электроны могут восполнять заряд в объеме изолятора, и при достаточно больших полях носители инжектируются в зону проводимости диэлектрика в непосредственной близости от катода. В результате возникает ток, ограниченный пространственным зарядом, величина которого при отсутствии уровней прилипания диэлектрика следующим образом зависит от размеров образца L и приложенного напряжения V : $J \sim \varepsilon \mu V^2 / L^3$, где μ – дрейфовая подвижность носителей в зоне проводимости диэлектрика. Таким образом, в случае омических контактов линейность вольт-амперной характеристики (ВАХ) и независимость от расстояния между электродами наблюдаются при малых внешних напряжениях, а в достаточно больших полях определяются приведенным выше соотношением. И лишь нейтральные контакты, в которых контактная концентрация носителей равна объемной, обеспечивают омичность ВАХ в широком интервале приложенных напряжений.

Когда расстояние между частицами наполнителя малы (<3 нм), непосредственный контакт между ними отсутствует и перенос заряда осуществляется посредством туннелирования электронов через барьер, разделяющий соседние частицы. Вероятность туннелирования экспоненциально зависит от расстояния, перенос заряда определяется участками, где расстояние между частицами минимально. Величина разности потенциалов подвержена сильному влиянию тепловых флуктуаций, поэтому перенос носителей будет определяться туннелированием, индуцированным большими флуктуациями напряжения в зазоре между частицами. При этом электропроводность КМ следующим образом зависит от температуры

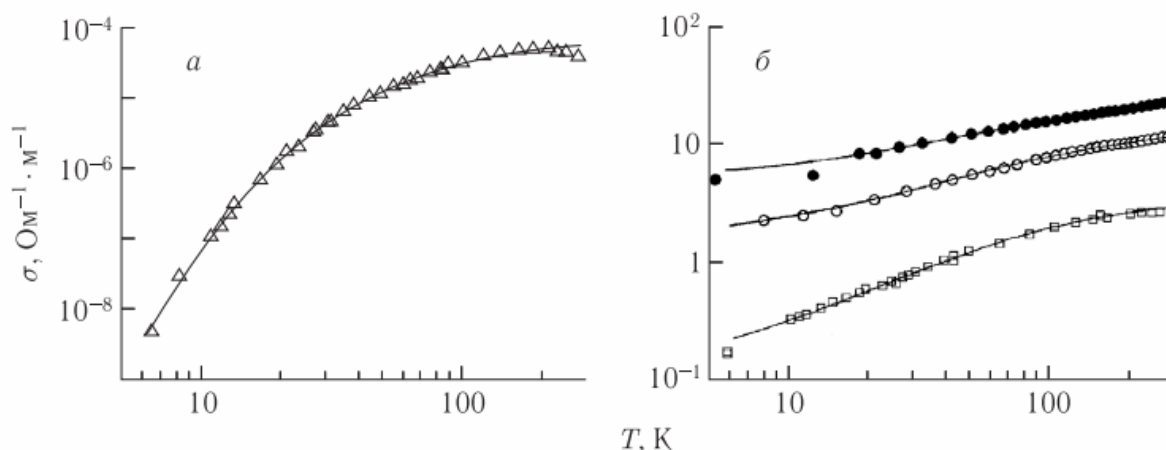
$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{T_1}{T} (\varepsilon^*)^2 - \frac{T_1}{T_0} \phi(\varepsilon^*) \right]$$

где T_0 можно рассматривать как температуру, при которой начинает играть роль флуктуационное туннелирование, ε^* – параметр, принимающий значения от 0 до 1, а $\phi(\varepsilon^*)$ – функция, в граничных точках равная $\phi(0)=1$ и $\phi(1)=0$. При фиксированном зазоре и постоянной температуре увеличение поля в туннельном переходе приводит к уменьшению вероятности флуктуационного туннелирования, тогда как для обычного туннелирования она возрастает. Условие $\varepsilon^* = 0$ соответствует флуктуационному

туннелированию в чистом виде, а $\varepsilon^* = 1$ – обычному термоактивированному туннелированию. При этом для параболического барьера

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{T_1}{T + T_0} \right]$$

На рисунке ниже показано, что данная модель хорошо описывает свойства саженаполненных КМ.

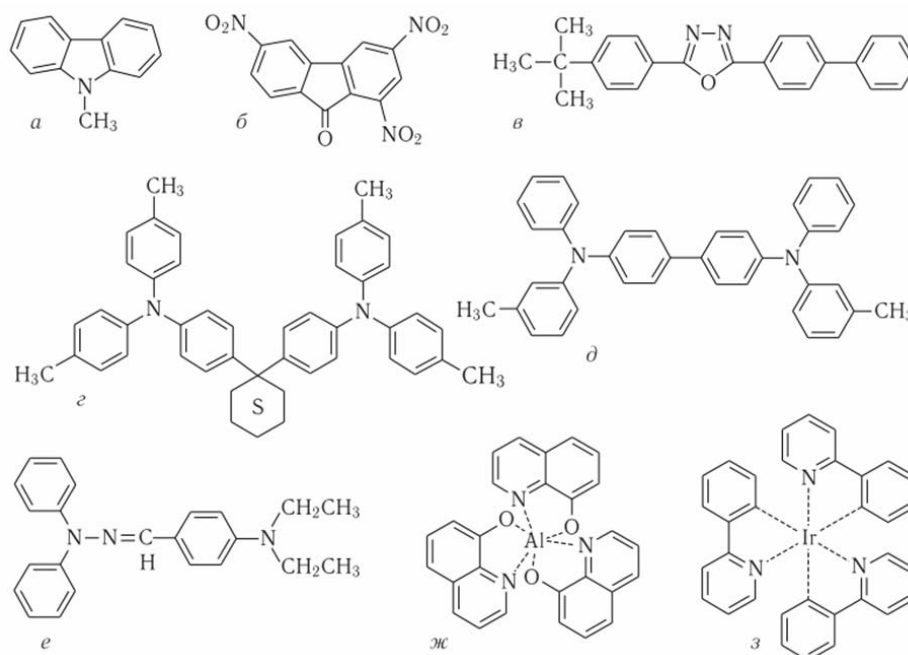


Температурная зависимость электропроводности композитов, содержащих (а) 6% сажи и (б) 15% сажи при различных давлениях.

Молекулярные композиты

В случае полупроводящих полимеров часто используются различные добавки в виде молекул, которые также можно рассматривать в качестве наполнителя. Полученные таким образом материалы называются молекулярными композитами. Молекулярные добавки выполняют различные функции, например, центров транспорта зарядов, центров переноса зарядов для генерации основных носителей и центров рекомбинации электронов и дырок с последующей фотоэмиссией. На рисунке ниже изображены молекулярные добавки, способствующие транспорту носителей в молекулярно допированных полимерах:

1-N-метилкарбазол (mCbz)(a), 1,1-бис(ди-4-толиламинофенил)-циклогексан (ТАРС)(d), N,N--дифенил-N,N--бис(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диамин (TPD) (e) и p-диэтиламинобензальдегид-1,1-дифенилгидразон (DEH) (f). Примерами молекул, обеспечивающих транспорт электронов, могут служить (4-t-бутилфенил)-5-(4-бифенил)-1,3,4-оксадиазол (PBD) (c), 8-гидроксихинолин алюминия (Alq3) (g) и factris(2-фенилпиридин) иридий (Ir(ppy)3) (h).



Наноккомпозиты

Наноккомпозиты (наполнитель – частицы с размером менее 100 нм) являются уникальными материалами. Основные отличия их от макро- и микрокомпозитов заключаются в огромной удельной поверхности раздела наполнитель-матрица, в большой объемной доле межфазной границы и малыми средними расстояниями между частицами наполнителя. В таблице приведены общее число атомов, число поверхностных атомов, а также их отношение в кристаллических частицах кубической формы различного размера (для простой кубической решетки и постоянной решетки 0,5 нм).

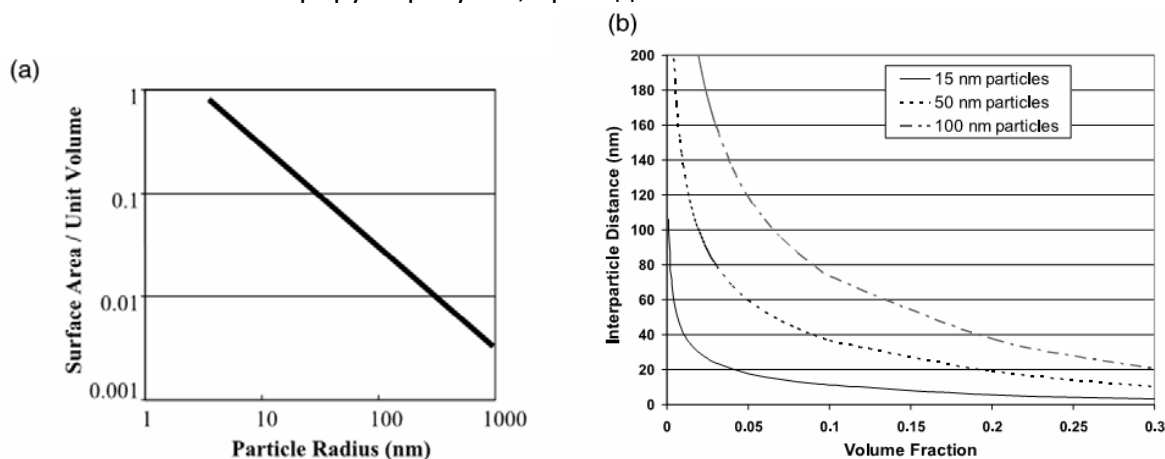
Длина ребра куба, нм	N число атомов в частице	N _с число поверхностных атомов	N _с /N
5	10 ³	490	0,49
50	10 ⁶	5,9×10 ⁴	0,059
500	10 ⁹	6×10 ⁶	6×10 ⁻³
5000	10 ¹²	6×10 ⁸	6×10 ⁻⁴

Как видно с уменьшением размера частиц резко возрастает доля поверхностных атомов. Аналогично изменяется удельная поверхность частиц при их измельчении:

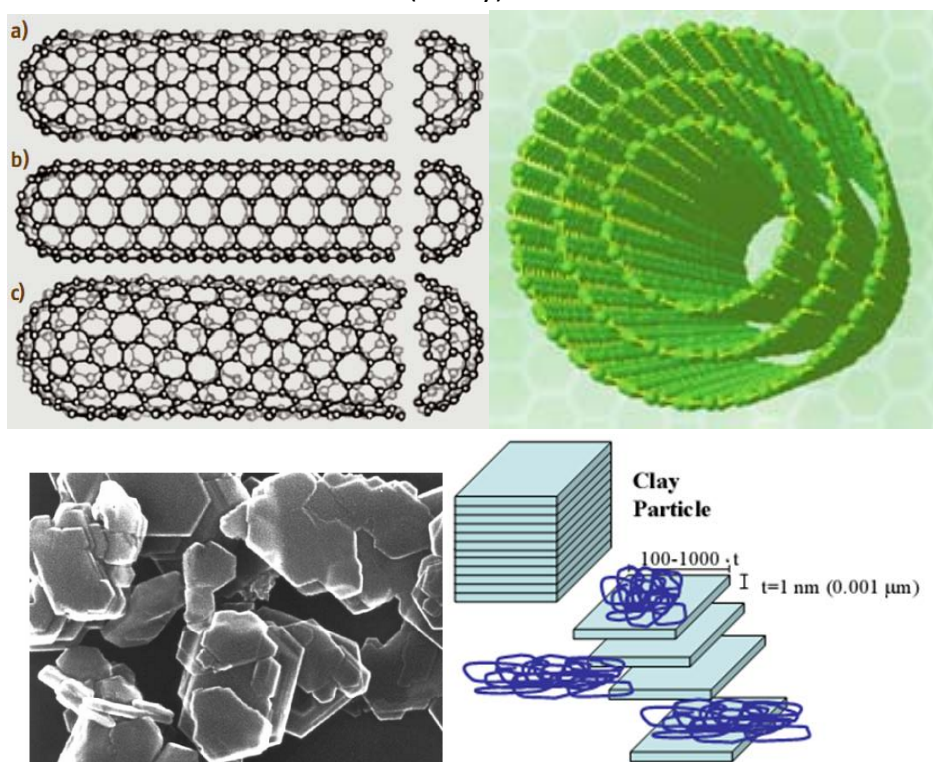
Длина ребра куба, мкм	Число частиц в объеме 1 см ³	Удельная поверхность, см ² /см ³
10 ⁴	1	6

10^3	10^3	6×10
1	10^{12}	6×10^4
10^{-3}	10^{21}	6×10^7

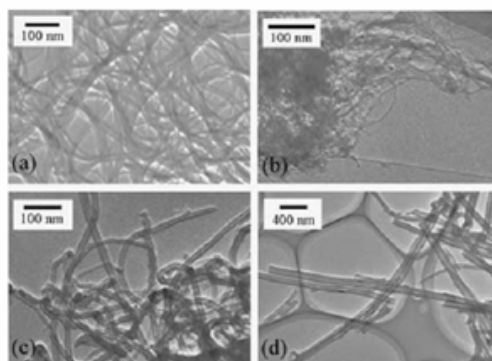
То же самое иллюстрируют рисунки, приведенные ниже.



Типичными и наиболее широко использующимися наноразмерным наполнителями являются одностенные (слева) и многостенные (справа) углеродные нанотрубки и слоистые алюмосиликаты (внизу):

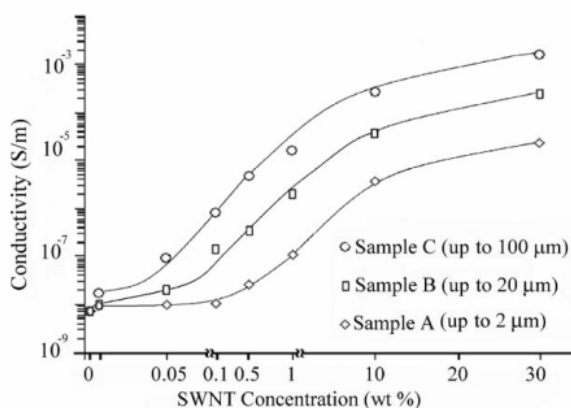


Длина нанотрубок может достигать сотен мкм при диаметре 5-50 нм, хотя форма реальных нанотрубок зачастую далека от идеальной структуры:



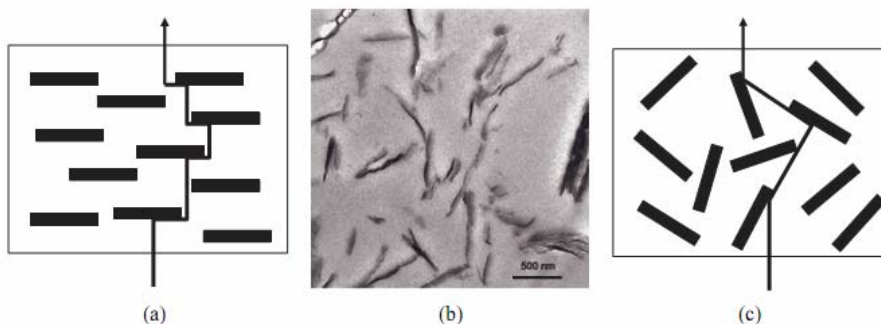
а –одностенные, b – двустенные, с – многостенные нанотрубки, d – углеродные нановолокна

Благодаря высокому значению коэффициента формы углеродные нанотрубки эффективны в качестве электропроводящих наполнителей

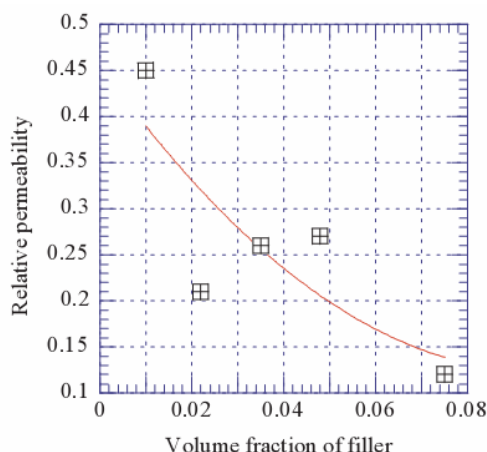


Электропроводность КМ поли(3-октилтиофен) – нанотрубки от концентрации наполнителя в зависимости от длины нанотрубок.

Слоистые алюмосиликаты широко используются в так называемых барьерных нанокompозитах, отличающихся низким коэффициентом проницаемости для газов и низкомолекулярных жидкостей. Частицы наполнителя имеют пластинчатую форму и молекулам газа необходимо преодолеть длинный извилистый путь, чтобы проникнуть сквозь пленку барьерного наноматериала:



Коэффициент проницаемости P_c равен
$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{\phi_m}{1 + \frac{\alpha \phi_f}{2}}$$



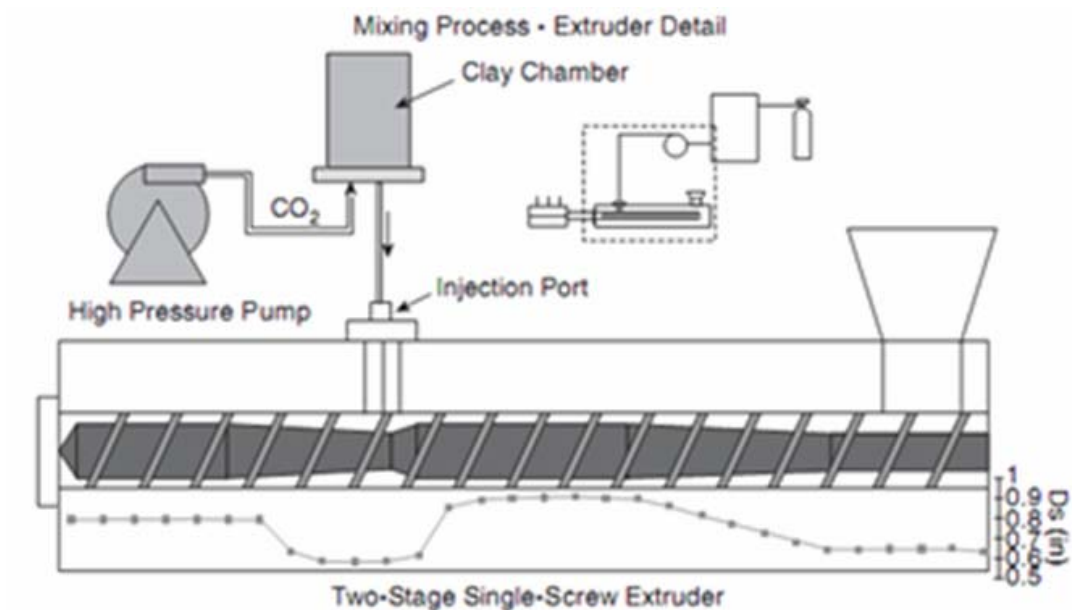
где P_m - коэффициент проницаемости матрицы, φ_f – объемная доля наполнителя, α – коэффициент формы частиц наполнителя. При этом для достижения требуемого эффекта необходимы небольшие концентрации наполнителя.

Методы получения полимерных нанокомпозитов

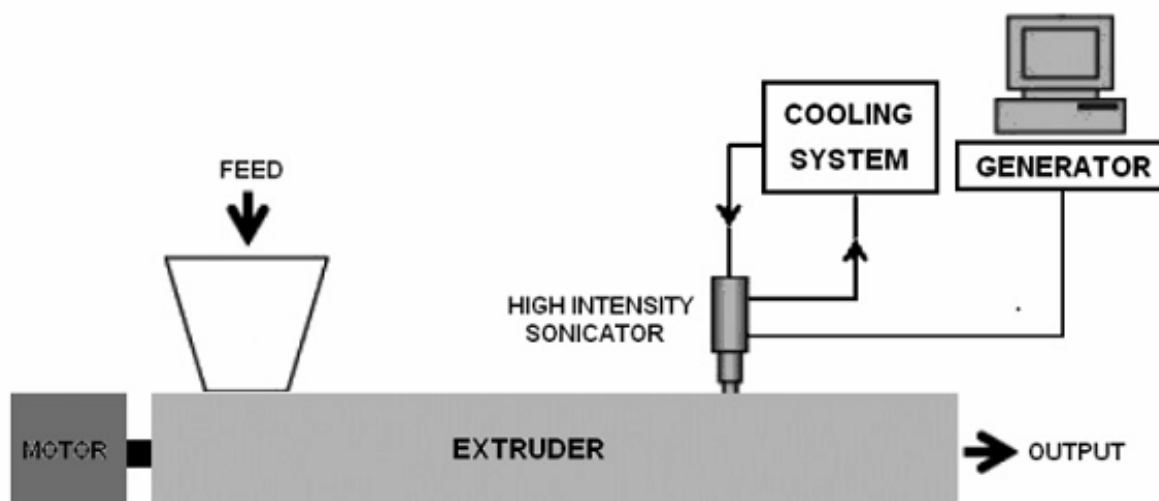
Высокая поверхностная энергия и малый размер наночастиц требуют модификации традиционных способов смешения и разработки новых, специально приспособленных для преодоления указанных ограничений.

- Так, смешение в растворе обеспечивает эффективное дезагрегирование нанотрубок. Однако этот метод неприменим для нерастворимых полимеров.
- Смешение в расплаве неэффективно в плане разрушения агрегатов наночастиц, но наиболее применимо для крупномасштабного производства.
- Полимеризация *in situ* обеспечивает сильное взаимодействие наполнителя и матрицы, что требуется в ряде случаев.
- Использование термореактивных матриц аналогично смешению в растворе.
- Электроформование позволяет получать нити и волокна.

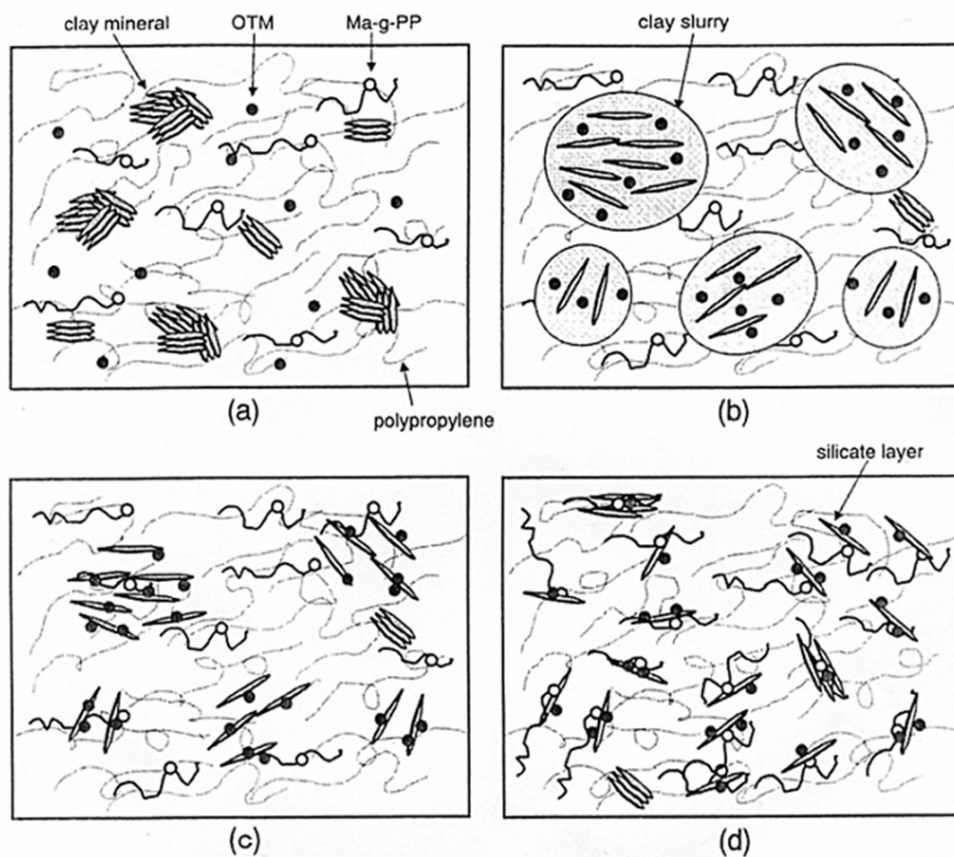
В ряде случаев модификация и интенсификация традиционных способов смешения позволяет достичь желаемого результата. Так, например использование сверхкритических жидкостей (CO_2) в экструдере позволяет снизить вязкость расплава и эффективно диспергировать наноапполнитель:



Аналогичного результата можно достичь, используя ультразвуковую интенсификацию экструзионного процесса:

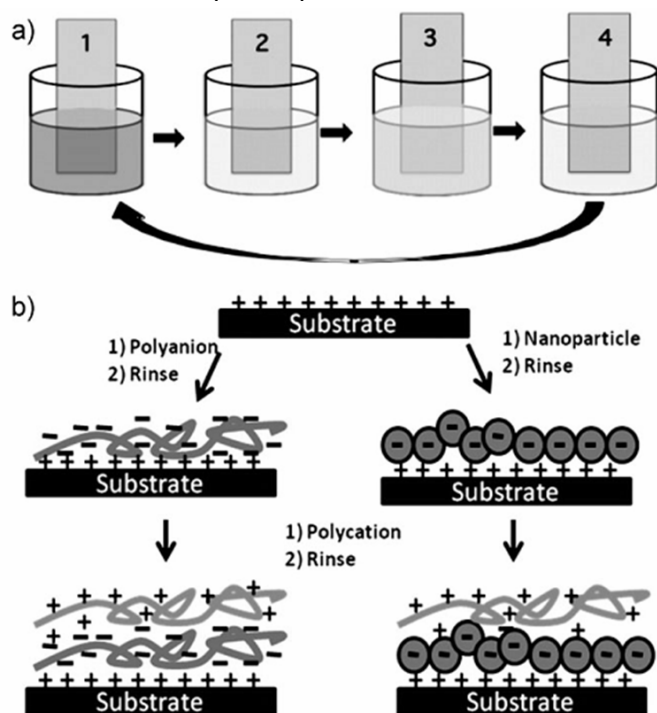


Для более полной эксфолиации (разделение на элементарные слои) слоистых силикатов в расплаве используют добавление воды и ПАВ:



ОТМ -(октадецил триметиламоний хлорид).

Среди новых способов формирования нанокомпозитов следует отметить метод послойного формирования, схема которого приведена ниже:



Метод набухания используется для введения нанотрубок в тонкий поверхностный слой полимера для придания антистатических свойств и повышения трещиностойкости.

Таким способом обработаны волокна Kevlar в суспензии многостенных нанотрубок в N-метилпирролидоне, а также пленки ПЭ набуханием в суспензии многостенных нанотрубок в тетрагидрофуране. В обоих случаях процесс интенсифицировали воздействием ультразвука.

Диэлектрические свойства полимеров и КМ

Соотношения электростатики

Характер отклика материала на воздействие приложенного электрического поля легче всего представить на примере плоского конденсатора. Пусть постоянная разность потенциалов V приложена к пластинам такого конденсатора, находящимся на расстоянии d в вакууме (Рис. 10(a)). Пренебрегая краевыми эффектами, можно считать, что электрическое поле E в промежутке между пластинами будет однородным и иметь величину $E = \frac{V}{d}$

Следует заметить, что электрическое поле имеет не только величину, но и направление, а поэтому более полно характеризуется векторной величиной, обозначаемой E и имеющей компоненты E_x , E_y , E_z . В рассматриваемом случае поле должно быть направлено перпендикулярно пластинам, и из закона Кулона следует, что плотность зарядов $+Q$ и $-Q$ на пластинах прямо пропорциональна величине поля, т.е. $Q = \varepsilon_0 E$.

Коэффициент пропорциональности ε_0 называется диэлектрической проницаемостью вакуума и равен $8,85 \times 10^{-12}$ Фм⁻¹. Емкость конденсатора в вакууме на единицу площади электрода C_0 равна отношению плотности заряда к приложенному напряжению $C_0 = \frac{Q}{V}$

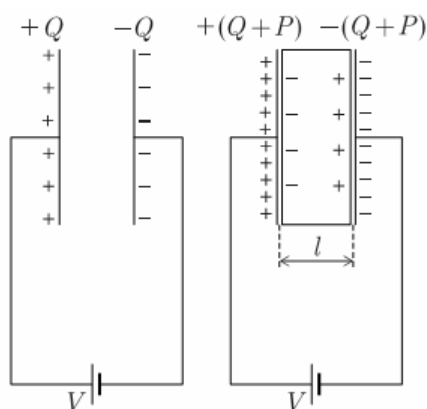


Рис. 10. Заряды на пластинах плоского конденсатора в случае, когда между пластинами находится вакуум (а) и диэлектрик (b).

Рассмотрим теперь конденсатор, в котором между пластинами находится интересующий нас материал (Рис. 10(b)). Под действием приложенного электрического поля заряды в материале (электроны и протоны) перераспределяются, поскольку положительные заряды притягиваются к отрицательному электроду и наоборот. Это явление называется поляризацией материала. Если материал изотропен, влияние электрического поля сведется к появлению в каждом элементарном объеме dv малого

дипольного момента $\mathbf{P}d\mathbf{v}$, ориентированного параллельно полю. Поляризация \mathbf{P} таким образом, определяется как векторная величина, выражающая величину и направление электрического момента, наведенного в материале внешним полем. Каждый элемент объема поляризованного материала электрически подобен двум зарядам $+q$ и $-q$, находящимся на расстоянии l в направлении поля и обладает дипольным моментом $Ql = \mathbf{P}d\mathbf{v}$. Эти диполи складываются как стопка магнетиков, и на поверхностях, прилегающих к электродам появляются заряды с плотностью $+P$ и $-P$. Используя теорему Грина, можно строго показать, что поле, обусловленное однородной поляризацией \mathbf{P} в материале эквивалентно полю, возникающему при наличии заряда P_n , распределенного на граничной поверхности, где P_n – нормальная компонента поляризации на поверхности. Наличие поляризации, или *связанных* зарядов означает, что на электродах конденсатора может быть запасен большой заряд и, таким образом, емкость системы возрастает. Отношение этой емкости к емкости в вакууме зависит от материала и определяется величиной наведенной в нем поляризации.

Это отношение не зависит от приложенного напряжения и, следовательно, от величины электрического поля и называется диэлектрической постоянной материала. Подставляя Q и используя векторные обозначения, получаем

$$\varepsilon = \frac{(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P})}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} = 1 + \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} = 1 + \chi$$

где $\chi = \mathbf{P}/\varepsilon_0 \mathbf{E}$ – электрическая восприимчивость материала.

Величина $\varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}$, называемая электрическим смещением \mathbf{D} в материале, получается преобразованием: $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$.

Это основное уравнение электрического поля, которое выполняется в любой точке изотропной среды. Величина $\varepsilon_0 \varepsilon$ является абсолютной диэлектрической проницаемостью материала, а отношение ε , названное нами выше диэлектрической постоянной материала, более точно следует называть относительной диэлектрической проницаемостью (по отношению к абсолютной диэлектрической проницаемости вакуума ε_0), в дальнейшем этот термин и будет использоваться. Поток электрического смещения начинается и заканчивается на свободных зарядах, будучи непрерывным даже на границе двух сред. Электрическое поле, напротив, испытывает разрыв на границе двух материалов из-за различия в них величины поляризации.

Рассматривая поляризацию на молекулярном уровне, можно сказать, что влияние внешнего электрического поля заключается в индуцировании электрического диполя \mathbf{m} на каждой отдельной молекуле с величиной, зависящей от локальной напряженности электрического поля \mathbf{E}^L : $\mathbf{m} = \alpha \mathbf{E}^L$. Коэффициент пропорциональности α называется поляризуемостью молекулы. Для изотропных молекул, в том числе одноатомных молекул инертных газов направление индуцированных диполей в среднем совпадает с направлением внешнего поля. (Поскольку локальное поле, как мы увидим в дальнейшем, пропорционально полному внешнему полю, $\mathbf{m} = \text{const.} \mathbf{E}$.) Полный дипольный момент единицы объема, поляризация \mathbf{P} , зависит от числа молекул в единице объема N_0 : $\mathbf{P} = N_0 \alpha \mathbf{E}^L$.

В большинстве случаев молекулы анизотропны и их поляризуемость зависит от

направления внешнего поля, так что направление индуцированного диполя не совпадает с направлением внешнего поля. Говоря более строго, поляризуемость является симметричным тензором второго ранга, связывающим вектор индуцированного диполя с вектором внешнего поля: $m_{ij} = \alpha E_{ij}$ с основными компонентами α_1 , α_2 и α_3 в приведении к главным осям:

$$\tilde{\alpha} = \begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{vmatrix}$$

Тогда ε может рассматриваться как скалярная величина, не зависящая от направления вектора электрического поля. Это утверждение теряет силу, если в полимере имеется выделенное направление вследствие, например, механической деформации или твердотельной полимеризации. В этом случае относительная диэлектрическая проницаемость оказывается тензором $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \mathbf{E}$

Число компонентов тензора относительной диэлектрической проницаемости уменьшается при появлении симметрии в материале. В продольно ориентированном материале имеется две независимые компоненты, параллельная и перпендикулярная направлению ориентации (ε_{\parallel} и ε_{\perp} или ε_1 и ε_2), поскольку материал изотропен в плоскости, нормальной направлению ориентации, т.е. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

Приведенное выше рассмотрение справедливо для линейного диэлектрика, в котором поляризация пропорциональна величине внешнего поля. В реальности, как и для большинства физических явлений диэлектрические свойства материалов нелинейны. К счастью, коэффициенты при членах более высоких порядков, E^2 , E^3 , и т.д., малы и ими обычно можно пренебречь. Однако в некоторых условиях они становятся, как мы увидим в дальнейшем, заметны.

Молекулярная поляризуемость

Рассмотрим теперь более детально поляризацию на молекулярном или микроскопическом уровне. Молекулярная поляризация имеет три составляющие.

а. *Электронная поляризация* В любом атоме электрическое поле вызывает смещение электронов относительно положительно заряженного ядра. Это смещение незначительно, поскольку величина внешнего поля обычно намного меньше воздействия, оказываемого на электрон ядром атома. Так, принимая заряд протона равным $1,6 \times 10^{-19}$ кулон, а типичный радиус атома 10^{-10} м, получим, что напряженность электрического поля в точке, где находится электрон, составит 10^{11} В/м, тогда как внешние поля редко превышают 10^8 В/м. При этом электронная поляризация проявляется на очень высоких частотах и ответственна за преломление света.

Электронная поляризация сферического атома может быть рассчитана исходя из нескольких приближенных моделей. В первой из известных моделей атом рассматривался как проводящая сфера радиусом R , тогда можно показать, что поляризуемость равна $4\pi\varepsilon_0 R^3$, величине, приблизительно равной объему молекулы. Используя более реалистичную полуклассическую модель атома Бора, можно показать, что воздействие внешнего поля, направленного по нормали к плоскости орбиты

электрона радиусом R , вызовет ее небольшой сдвиг, $-x$, как показано на Рис. 11. В первом приближении радиус орбиты останется неизменным, R , а индуцированный дипольный момент μ атома будет равен ex . При этом внешнее поле, действующее на электрон, уравнивается кулоновским полем положительно заряженного ядра: $E = \frac{e \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 R^2}$.

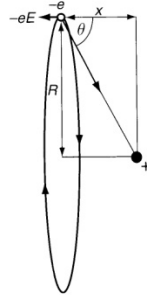


Рис. 11. Наведенный диполь при смещении орбиты электрона в атоме

где $\cos \theta \approx x/R$. Тогда электронная поляризуемость атома: $\alpha = \frac{\mu}{E} = 4\pi\epsilon_0 R^3$.

Возникновение анизотропии электронной поляризации в молекулах можно проследить на примере простой двухатомной молекулы, состоящей из двух одинаковых атомов радиусом R , находящихся на расстоянии L , во внешнем электрическом поле E . На каждый атом воздействует внешнее поле и поле диполя, наведенное в соседнем атоме. Если поля параллельны (Рис. 12(а)), они складываются, и диполь μ_{\parallel} , наведенный в каждом атоме с поляризуемостью α , определяется уравнением:

$$\mu_{\parallel} = \alpha \left(E + \frac{\mu_{\parallel}}{2\pi\epsilon_0 L^3} \right)$$

Решая уравнение относительно μ_{\parallel} , получаем

$$\mu_{\parallel} = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_0 L^3}} E$$

соответственно, поляризуемость α_{\parallel} всей молекулы равна:

$$\alpha_{\parallel} = 2 \frac{\mu_{\parallel}}{E} = \frac{2\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_0 L^3}}$$

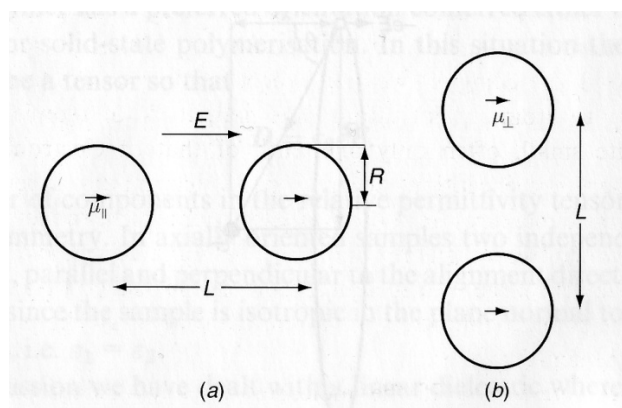


Рис. 12. Поляризуемость двухатомной молекулы: (а) в направлении внешнего поля и (b) в поперечном направлении.

При поперечной ориентации (Рис. 12(b)) поле наведенного диполя на соседнем атоме направлено противоположно внешнему полю и наведенный диполь выражается уравнением:

$$\mu_{\perp} = \alpha \left(E - \frac{\mu_{\perp}}{4\pi\epsilon_0 L^3} \right)$$

Поперечная поляризуемость молекулы равна:

$$\alpha_{\perp} = \frac{2\alpha}{1 + \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0 L^3}}$$

Если поляризуемость каждого атома $4\pi\epsilon_0 R^3$, получаем:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{8\pi\epsilon_0 R^3}{1 - 2\left(\frac{R}{L}\right)^3} \quad \text{и} \quad \alpha_{\perp} = \frac{8\pi\epsilon_0 R^3}{1 + \left(\frac{R}{L}\right)^3}$$

Таким образом, в первом приближении получаем выражение для степени анизотропии

$$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}): \Delta\alpha \approx 24\pi\epsilon_0 \frac{R^6}{L^3}, \text{ или } \Delta\alpha \approx 6\alpha \left(\frac{R}{L}\right)^3$$

б. *Атомная поляризация* Внешнее электрическое поле может также приводить к смещению ядер атомов в молекуле или в кристаллической решетке. Тяжелые ядра атомов менее подвижны, чем электроны и поляризация атомов не может иметь места на столь же высоких частотах, что и электронная поляризация, а потому наблюдается в диапазоне частот не выше ИК-диапазона. Из данных колебательной спектроскопии известно, что в молекулярных твердых телах силовые постоянные для изгибных и крутильных колебаний, при которых изменяются углы связей, обычно намного меньше силовых постоянных для валентных (растягивающих) колебаний. Поэтому можно ожидать, что изгибные моды вносят основной вклад в атомную поляризацию. Величина атомной поляризации обычно мала и составляет всего одну десятую от электронной поляризации, хотя и существуют исключения, когда одна из изгибных мод приводит к значительному отклонению от симметричного расположения центров положительных и отрицательных зарядов в молекуле. В ионных соединениях этот эффект может быть достаточно велик, например, в случае кристалла хлорида натрия при сдвиге всех положительных ионов относительно отрицательных.

с. *Ориентационная поляризация* В случае, когда молекула обладает собственным постоянным дипольным моментом, они ориентируются во внешнем поле и возникает поляризация в этом направлении. Это явление обсуждается в следующем разделе, а скорость ориентации диполей, сильно зависящая от межмолекулярных взаимодействий, является предметом следующей главы. Ориентация молекулярных диполей может вносить значительный вклад в полную поляризацию материала во внешнем поле, однако быть достаточно медленной, чтобы проявиться полностью.

На Рисунке 13 показано характерное уменьшение поляризации материала с ростом

частоты измерения, когда исчезает вклад менее подвижных компонентов молекулярной поляризации. Аналогичное поведение имеет место и для относительной диэлектрической проницаемости.

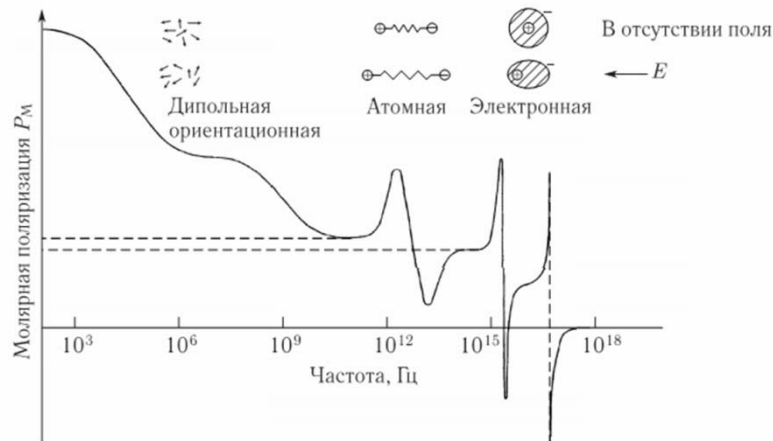


Рис. 13. Дисперсия молекулярной поляризации в диэлектрике.

Зная локальное поле, действующее на каждую молекулу, можно вычислить индивидуальные вклады в поляризацию: $\mathbf{m} = \alpha \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E}$.

Полная поляризация имеет вид: $\mathbf{P} = N_0 \alpha \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E}$

Подставляя выражение для P , получаем соотношение Клаузиуса-Мосотти:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N_0 \alpha}{3 \varepsilon_0}$$

Если M_w – молекулярная масса вещества, а ρ – его плотность, соотношение можно переписать в виде:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_w}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3 \varepsilon_0}$$

где N_A число Авогадро. Величина $N_A \alpha / 3 \varepsilon_0$ называется молярной поляризацией P_M и имеет размерность объема. В рамках сделанных допущений молярная поляризация постоянна для данного материала и не зависит от температуры и давления. Можно ожидать, что это утверждение справедливо для газов и паров, где межмолекулярное взаимодействие играет незначительную роль, так что допущение $\mathbf{E}^M = 0$ справедливо. Надо также помнить, что до сих пор нами не учитывалось влияние ориентации диполей во внешнем поле. К счастью, это затруднение можно обойти, используя высокочастотное значение диэлектрической проницаемости из соотношения Максвелла, связывающего диэлектрическую проницаемость и квадрат показателя преломления света n : $\varepsilon = n^2$. Ориентация молекул слишком медленный процесс, чтобы ее вклад в поляризацию был замечен на столь высоких частотах. Тогда, получаем величину, которая называется молярной рефракцией материала:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_w}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3 \varepsilon_0}$$

Это уравнение, известное как соотношение Лоренц-Лоренца дает возможность

рассчитывать молекулярную поляризуемость, зная макроскопическую наблюдаемую величину, показатель преломления. При этом важно, чтобы значение показателя преломления бралось вне областей резонансного поглощения, где оно аномально велико. Если показатель преломления относится к оптическим частотам, поляризуемость α будет только электронной. На практике, величины электронной поляризуемости, полученные таким образом, не зависят от температуры и давления даже для веществ в конденсированном состоянии, когда велико межмолекулярное взаимодействие. Полезным свойством молярной поляризуемости является ее аддитивность. В первом приближении молярная рефракция молекулы может быть вычислена как сумма вкладов ее отдельных частей. Применяя этот принцип последовательно, можно получить набор значений поляризуемости для широкого ряда атомов, ионов и молекул. В случае органических соединений оказалось плодотворным рассматривать молярную рефракцию симметричных углеводов, например, метана как сумму рефракций четырех связей C-H.

Относительная диэлектрическая проницаемость полимеров

В предыдущих разделах изложены теоретические основы, необходимые для понимания факторов, от которых зависит диэлектрическая проницаемость полимеров. При этом удобно рассматривать как поляризующийся элемент не всю макромолекулу, а ее повторяющееся звено. Для большинства полимеров степень полимеризации больше ста, поэтому влиянием концевых групп в большинстве случаев можно пренебречь. Основное ограничение на подвижность сегмента налагается его химическими связями с полимерной цепью и сильное внутримолекулярное упорядочение, или корреляция сегментов вдоль цепи может формально учитываться введением внутримолекулярного g -фактора. Ниже будут приведены примеры использования этого общего подхода, но вначале изложим ряд простых основополагающих принципов, позволяющих понять физическую природу диэлектрических свойств полимеров.

Неполярные полимеры

Рассмотрим типичный неполярный полимер, например, полиэтилен, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. Плотность полиэтилена в твердом состоянии варьируется от 0,92 до 0,99 Мгм^{-3} и зависит от степени разветвления основной цепи, в свою очередь определяющей степень кристалличности полимера. Проверим на этом примере справедливость соотношения Клаузиуса-Мосотти. Используя известные значения поляризуемости связей, соотношение Клаузиуса-Мосотти для набора CH_2 - групп запишется в виде

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = K\rho, \text{ где } K = 0,327 \times 10^{-3} \text{ т.е. } \varepsilon = 2,276 + 2,01(\rho - 920)10^{-3}$$

Измерения подтверждают линейный характер зависимости диэлектрической проницаемости от плотности. Более того, согласие экспериментального значения K 0,326 с расчетным 0,327 следует признать очень хорошим.

Полярные полимеры

Случай, когда в структуре полимера имеются постоянные диполи, может быть разделен на два: в первом полимерная цепь вместе с боковыми группами жестко

закреплена в одной конформации, а во втором основная цепь обладает гибкостью и боковые группы свободно вращаются. Первый случай в большей степени характерен для кристаллического состояния, чем для аморфного или жидкого, хотя могут быть ситуации, когда одна из конформаций является настолько энергетически выгодной, что сохраняется и в некристаллических состояниях.

Если конформация полимера жестко закреплена, результирующий момент молекулы будет определяться тем, складываются или вычитаются моменты отдельных сегментов. Для политетрафторэтилена в вытянутой конфигурации большие дипольные моменты чередующихся CF_2 - групп точно уравниваются, и по этой причине диэлектрическая проницаемость такого полимера низка, как и для неполярного полимера. Однако в конформации молекулы всегда имеют место дефекты (для спиральных конформаций, типичных для кристаллической фазы этого полимера дипольные моменты также уравниваются), ответственные за небольшие эффекты дипольной ориентации, которые поддаются измерению. Напротив, дипольные моменты C-Cl - групп поливинилхлорида складываются в предпочтительной конформации плоского зигзага, так что диэлектрическая проницаемость этого полимера высока.

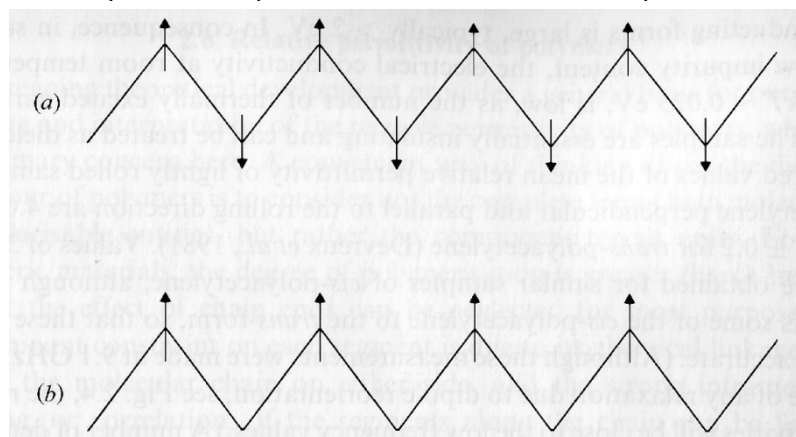


Схема расположения полярных групп в полимерной цепи: (a) уравновешенные диполи, (b) аддитивные диполи.

Уникальный аддитивный эффект наблюдается для некоторых синтетических полипептидов, например поли- γ -бензил-*L*-глутамата, имеющего структурную формулу $(-\text{CO}-\text{CHR}-\text{NH}-)_n$, где $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$. В растворе это соединение принимает конформацию α -спирали, стабилизируемую водородными связями, при этом дипольный аксиальный момент повторяющегося звена равен $4,14 \times 10^{-30}$ К м. При типичной молекулярной массе 500000, полный аксиальный дипольный момент молекулы составляет величину $10\,000 \times 10^{-30}$ см.

Среднеквадратичный момент

В общем случае полимерные молекулы не находятся в одной фиксированной конформации и экспериментальная величина, среднеквадратичный дипольный момент является усреднением по многим различным конформациям. В каждое мгновение полный момент молекулы \mathbf{M} равен векторной сумме моментов всех ее сегментов, \mathbf{m}_k .

$$\mathbf{M} = \sum_{k=1}^n \mathbf{m}_k$$

Среднеквадратичный момент ансамбля таких молекул определяется как

$$\overline{M^2} = \overline{\sum_{i=1}^n \mathbf{m}_i \cdot \sum_{j=1}^n \mathbf{m}_j} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \overline{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j} = m^2 \left(n + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1(i \neq j)}^n \overline{\cos \theta_{ij}} \right)$$

где $\overline{\cos \theta_{ij}}$ - косинус угла θ_{ij} , угла между направлениями моментов i -го и j -го звеньев, усредненный по всем полимерным молекулам. В реальности эта величина зависит от ограничений, налагаемых химической связью, стерических затруднений между соседними фрагментами цепи, диполь-дипольными взаимодействиями вдоль цепи, а также взаимодействием с соседними молекулами. Из уравнения можно получить выражение для эффективного среднеквадратичного момента повторяющегося звена полимерной цепи и, таким образом, определить величину сегментального фактора корреляции g_r полимера:

$$\frac{\overline{M^2}}{n} = m^2 \left(1 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1(i \neq j)}^n \overline{\cos \theta_{ij}} \right) = g_r m^2$$

Внутримолекулярные взаимодействия доминируют в этом процессе, что является основой для анализа величин фактора корреляции g_r . Межмолекулярные взаимодействия играют роль возмущений второго порядка. Важным случаем является ситуация, когда сегментальные диполи, расположенные вдоль углеродной цепи полимера ориентированы перпендикулярно ее контуру. Частично корреляция диполей фиксирована тетраэдрической природой углерод-углеродной связи, однако также зависит от возможности вращения вокруг С-С связей основной цепи. Для свободного вращения можно показать, что $g_r = 11/12$.

В действительности полностью свободное вращение встречается редко, так в n -парафинах, например, энергия *транс*-изомера на 3 кДж/моль меньше, чем *гош*-изомера и при комнатной температуре первая конфигурация предпочтительнее, поэтому величина g_r для диполей CH_2 снижается.

Теоретическое рассмотрение ряда полиэфиров общей формулы $-((\text{CH}_2)_x\text{O})_n$ хорошо иллюстрирует механизм сегментальной корреляции диполей. Ограничиваясь качественным анализом, отметим вначале, что основной вклад в дипольный момент, практически одинаковый для всего ряда вносит атом кислорода в основной цепи ($\mu = 3,8 \times 10^{-30}$ К м). В полиэфире самой простой структуры, полиоксиметилеене соседние диполи в цепи находятся очень близко и их отталкивание велико. По этой причине спиральная, *гош*-конформация является энергетически выгодной, обладая низким значением $\overline{M^2}/n$ из-за уравнивания диполей вследствие их антипараллельной ориентации. Низкая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon \approx 3,5$) увеличивается с повышением температуры, что объясняется возрастанием доли менее выгодных *транс*-конформаций с параллельной ориентацией диполей..

В следующем члене ряда, полиэтиленоксиде диполи разделяет большее расстояние. Значение $\overline{M^2}/n$ принимает промежуточное значение и практически не

зависит от температуры, заставляя предположить, что *транс*- и *гош*-изомеры имеют приблизительно одинаковые энергии. При комнатной температуре $\varepsilon \approx 4,5$.

В третьем представителе ряда, политриметиленоксиде диполь-дипольное взаимодействие вдоль цепи мало и *транс*-конформация немного более энергетически выгодна (ок. 4 кДж/моль). Поскольку *транс*-конформация отвечает параллельной ориентации диполей, следует ожидать уменьшения диэлектрической проницаемости с ростом температуры, как это и наблюдается в действительности.

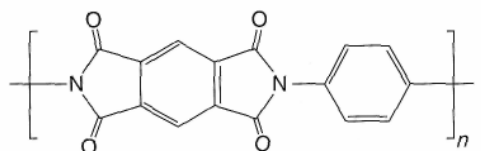
Наконец, в политетраметиленоксиде *транс*-конформация также более энергетически выгодна, но отвечает антипараллельной ориентации диполей и поэтому диэлектрическая проницаемость возрастает с ростом температуры.

Строго говоря, приведенные выше рассуждения справедливы при условии, что полимеры *изотактичны*. В случае же, если не все звенья основной цепи полимера имеют одинаковую конформацию и присутствуют *синдиотактические* или даже *атактические* изомеры, простая модель сегментальной корреляции диполей больше не работает и требуется более строгое рассмотрение.

Полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью

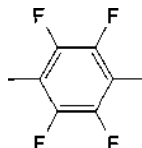
Разработка полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью представляет собой наглядный и поучительный пример полимерного дизайна с использованием изложенных выше подходов. Электронная промышленность широко использует полимеры в качестве изоляторов для герметизации компонентов, изоляции их друг от друга и создания изолированных токопроводящих путей для соединения компонентов на печатной плате. Производительность и быстродействие компьютеров лимитируется величиной переходной емкости между проводниками и компонентами схемы, и ситуация все более усложняется с уменьшением размеров электронных чипов, которые требуют использования все более тонких токопроводящих путей. Снижение диэлектрической проницаемости изолятора снижает паразитные потери и переходные емкости, частично снимая проблему, что и послужило побудительным мотивом для поиска полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью.

Наилучшим выбором для использования в качестве изолятора в современной микроэлектронике считаются полиимиды. Наиболее простой представитель этого ряда имеет следующую структурную формулу:



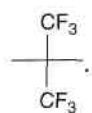
Эти полимеры обладают исключительными термическими и механическими свойствами, легко образуют тонкие пленки из растворов и имеют хорошие диэлектрические свойства. Свойства можно улучшить еще, если снизить их диэлектрическую проницаемость, и с этой целью давно было предложено заменить часть атомов водорода на атомы фтора, поскольку поляризуемость связей C-F меньше, чем связей C-H. Однако связь C-F очень полярна. Это не скажется на диэлектрической проницаемости при высоких частотах, однако при низких частотах вклад ориентационной

поляризации может увеличить диэлектрическую проницаемость. Полиимиды обычно используются при температурах ниже температуры стеклования, поэтому ориентационная поляризация затруднена и не вносит заметный вклад в используемом диапазоне частот. Более того, использование симметричного замещения помогает полностью избежать появления результирующего дипольного момента:



Дополнительный эффект фторирования – увеличение гидрофобности за счет появления полярных C-F групп. Это означает значительное снижение водопоглощения при обычной влажности окружающей среды. Поскольку диэлектрическая проницаемость воды очень велика, ее наличие может существенно увеличить диэлектрическую проницаемость материала, завися при этом от влажности и внося дополнительную неопределенность при проектировании электронной схемы.

Использование фторированных полиимидов позволяет снизить диэлектрическую проницаемость от ~3,4 до ~2,8, при этом типичным фрагментом структуры служит гексафторизопропилиден (6F):



В самом начале было обнаружено, что эффект фторирования не объясняется полностью изменением поляризуемости химических связей. Тщательные исследования серии полиимидов с различной степенью замещения ясно показали, что около 50% снижения диэлектрической проницаемости обусловлено изменением *свободного объема* в результате введения атомов фтора. Свободный объем в полимере – это объем, дополнительный к объему, занимаемому атомами, вычисленному исходя из их вандерваальсовского радиуса. Свободный объем, связанный с 1 молем звеньев полимера можно оценить, вычитая мольный объем звеньев (определенный с помощью таблицы аддитивности групп) V_0 , из полного мольного объема M/ρ , где M – мольная масса звена.

Удельный свободный объем v_{ff} тогда равен:
$$v_{ff} = \frac{M/\rho - V_0}{M/\rho}$$

Увеличение свободного объема приведет к снижению числа поляризующихся групп в единице объема, снизив тем самым диэлектрическую проницаемость полимера. Количественная оценка эффекта может быть сделана с помощью модели Клаузиуса-Мосотти/Лоренц-Лоренца для смеси диэлектриков:

$$\frac{\varepsilon'_{mix} - 1}{\varepsilon'_{mix} + 2} = \sum_i \theta_i \frac{\varepsilon'_i - 1}{\varepsilon'_i + 2}$$

Здесь θ_i – объемная доля i -го компонента, ε'_i – его исходная диэлектрическая проницаемость. Для случая двухкомпонентной смеси свободного пространства и объема, занимаемого полимером получаем, принимая диэлектрическую проницаемость свободного пространства равной 1:

$$\frac{\varepsilon'_{mix} - 1}{\varepsilon'_{mix} + 2} = 0 + (1 - V_{ff}) \frac{\varepsilon'_{VO} - 1}{\varepsilon'_{VO} + 2}$$

где ε'_{VO} – диэлектрическая проницаемость полимера при отсутствии в нем свободного пространства. Зная диэлектрическую проницаемость одной смеси – базового полимера – и его удельный свободный объем, можно оценить величину ε'_{VO} для интересующего нас полимера. Таким образом, диэлектрическая проницаемость полимера может быть теоретически приведена к значению, отвечающему удельному свободному объему фторированного полимера, что позволит сравнивать значения диэлектрической проницаемости при одинаковых значениях удельного свободного объема. Это непосредственно дает оценку вклада в снижение диэлектрической проницаемости, вносимого меньшей поляризуемостью связи C-F. Вычитая ее из полной величины уменьшения диэлектрической проницаемости, получим величину вклада, вносимую увеличением свободного объема при фторировании.

Диэлектрическая релаксация

Комплексная диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери

Ориентация молекулярных диполей – относительно медленный процесс по сравнению с электронными переходами или колебаниями связей, характерные частоты которых обычно превышают 10^{12} Гц. Более того, ориентация не происходит одновременно по всем молекулам, скорее имеет место постепенное установление средней ориентации на фоне теплового возбуждения. Только по прошествии достаточного времени после наложения электрического поля устанавливается равновесная ориентация, и в материале возникает максимальная поляризация, соответствующая наибольшей диэлектрической проницаемости, называемой статической диэлектрической проницаемостью ε_s . С другой стороны, если поляризация измеряется непосредственно после наложения поля, когда ориентация далека от равновесного состояния, мгновенная диэлектрическая проницаемость, обозначаемая ε_∞ , будет мала и обусловлена только деформационным механизмом. Между этими крайними точками временной шкалы имеет место дисперсия диэлектрической проницаемости, переход от высокого к низкому значению ε . Начнем рассмотрение этого явления с наложения на диэлектрик переменного электрического поля E , имеющего амплитуду E_0 и угловую частоту ω : $E = E_0 \cos \omega t$.

При этом возникает поляризация переменного направления и, если частота достаточно велика, ориентация диполей неизбежно будет отставать от приложенного поля. Математически это можно выразить как запаздывание по фазе δ электрического смещения: $D = D_0 \cos(\omega t - \delta)$, что можно записать в виде $D = D_1 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t$, где $D_1 = D_0 \cos \delta$ и $D_2 = D_0 \sin \delta$.

Отсюда можно определить две компоненты диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon' = \frac{\mathbf{D}_1}{\varepsilon_0 \mathbf{E}_0} \quad \text{и} \quad \varepsilon'' = \frac{\mathbf{D}_2}{\varepsilon_0 \mathbf{E}_0}$$

связанные соотношением $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \operatorname{tg} \delta$.

Эти две величины удобно рассматривать вместе, объединив их в комплексную диэлектрическую проницаемость: $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$

Смысл действительной и мнимой частей легко понять, рассматривая конденсатор, заполненный материалом (емкость пустого конденсатора C_0), как показано на Рис. 14. Ток I , протекающий во внешней цепи после наложения переменного напряжения величиной, равной действительной части $V = V_0 e^{i\omega t}$, рассчитывается по формуле:

$$I = \varepsilon^* C_0 \frac{dV}{dt} = i\omega \varepsilon^* C_0 V = \omega C_0 (\varepsilon'' + i\varepsilon') V$$

Это означает, что есть емкостная составляющая тока, $I_C = i\omega C_0 \varepsilon' V$ опережающая напряжение на 90° , и резистивная составляющая, $I_R = \omega C_0 \varepsilon'' V$, совпадающая с напряжением по фазе.

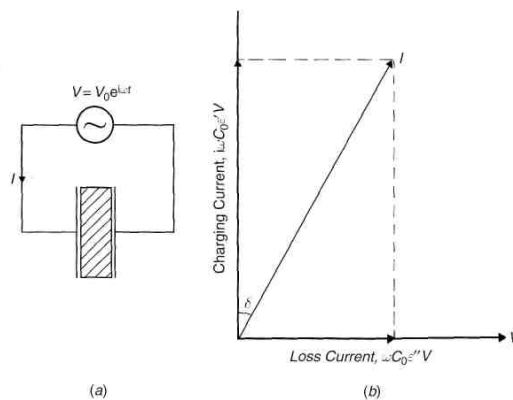


Рис. 14. Потери в диэлектрике: (а) принципиальная схема, (б) диаграмма Аргана соотношения тока и напряжения на комплексной плоскости.

Работа может быть произведена только последней составляющей и физический смысл величины $\operatorname{tg} \delta$, определенной ранее уравнением (3.5), становится понятен:

$$\operatorname{tg} \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \propto (\text{энергия, диссипированная за период}) / (\text{полная энергия за период})$$

Величина ε'' называется фактором диэлектрических потерь, а $\operatorname{tg} \delta$ обычно называют тангенсом диэлектрических потерь, или коэффициентом потерь.

ε' и ε'' определяются экспериментальным путем и характеризуют диэлектрическую дисперсию в широком диапазоне частот. Для интерпретации полученных зависимостей необходимо установить связь этих макроскопических измеряемых величин с свойствами молекул, используя приемлемую модель, которая описывала бы отклик молекул на внешнее поле.

Процесс диэлектрической релаксации

Фундаментальная теория диэлектрической релаксации, предложенная впервые Дебаем, исходит из макроскопического рассмотрения частотной зависимости и опирается

на две основные предпосылки: экспоненциальный характер установления равновесия и применимость принципа суперпозиции. В общих чертах сущность теории изложена далее.

Пусть в момент времени $t = 0$ к диэлектрику приложено постоянное поле E_0 . Диэлектрическое смещение $D(t)$ будет изменяться во времени по следующему закону:

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \Psi(t) \right] \mathbf{E}_0$$

Первый член в правой части уравнения, $\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}_0$ представляет собой мгновенный отклик материала на приложение поля. Второй член, $\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \Psi(t) \mathbf{E}_0$, отвечает более медленному процессу поляризации диполей, а функция $\Psi(t)$ описывает временную зависимость этого процесса. Согласно этому определению, $\Psi(0) = 0$ и $\Psi(\infty) = 1$. Предположим далее, что скорость приближения поляризации $\mathbf{P}(t)$ к равновесию $\mathbf{P}(\infty) = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \mathbf{E}_0$ пропорциональна ее отклонению от равновесия, т.е.

$$d\mathbf{P}(t)/dt = -[\mathbf{P}(\infty) - \mathbf{P}(t)]/\tau$$

Здесь τ – характеристическая постоянная, имеющая размерность времени и называемая временем диэлектрической релаксации. По аналогии с теориями вязкоупругости следует использовать термин время диэлектрического *запаздывания*, поскольку он относится к постепенному изменению деформации (поляризации, или электрического смещения) вследствие скачка напряжения (приложенного поля). Несмотря на это несоответствие, общепринятым является термин время диэлектрической *релаксации*. Интегрируя уравнение (3.12), имеем:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}(\infty)(1 - e^{-t/\tau}), \text{ так что } \Psi(t) = (1 - e^{-t/\tau})$$

Если поляризация линейно зависит от приложенного поля, большее поле $\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1$, приложенное в момент времени $t = 0$, даст пропорциональное увеличение электрического смещения:

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \Psi(t) \right] (\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1)$$

В соответствии с принципом суперпозиции Больцмана для линейных систем, если в момент времени t_1 поле возрастает на некоторую величину, то полное смещение в дальнейшем при $t > t_1$ будет определяться уравнением

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \Psi(t) \right] \mathbf{E}_0 \\ &+ \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \Psi(t - t_1) \right] \mathbf{E}_0 \end{aligned}$$

т.е. суммой электрических смещений в соответствии с продолжительностью действия полей, их вызвавших. В общем случае, для последовательности инкрементов поля до момента времени t , имеем

$$\mathbf{D}(t) = \sum_{t_i=-\infty}^t \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \Psi(t - t_i) \right] \mathbf{E}_i$$

откуда для непрерывно изменяющегося поля

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t) + \int_{-\infty}^t \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \Psi(t - s) \frac{d\mathbf{E}_i}{ds} ds$$

где s – переменная времени. Уравнение (3.18) выражает величину электрического смещения в материале в момент времени t в зависимости от предыстории воздействия внешнего поля. Интегрируя по частям:

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \Psi'(t-s) \mathbf{E}(s) ds$$

Из уравнения следует, что функция $\Psi'(t)$, называемая функцией диэлектрического отклика имеет вид $\Psi'(t) = e^{-t/\tau}$.

Дифференцирование уравнения для $\mathbf{D}(t)$ по t дает

$$\frac{d\mathbf{D}(t)}{dt} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{d\mathbf{E}(t)}{dt} + \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{d}{dt} \left[\int_{-\infty}^t \Psi'(t-s) \mathbf{E}(s) ds \right]$$

а поскольку

$$\frac{d}{dt} \left[\int_{-\infty}^t \Psi'(t-s) \mathbf{E}(s) ds \right] = \Psi'(0) \mathbf{E}(0) - \int_{-\infty}^t \frac{1}{\tau} \Psi'(t-s) \mathbf{E}(s) ds$$

Т.к. $\Psi'(0) = 1/\tau$, окончательно получаем дифференциальное уравнение для электрического смещения в материале:

$$\tau \frac{d\mathbf{D}(t)}{dt} + \mathbf{D}(t) = \tau \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{d\mathbf{E}(t)}{dt} + \varepsilon_0 \varepsilon_s \mathbf{E}(t)$$

В частном случае переменного поля в виде действительной части $\mathbf{E} = E_0 e^{i\omega t}$ и соответствующего переменного смещения $\mathbf{D}(t) = D_0 e^{i\omega(t-\delta)}$, решение уравнения имеет вид

$$\varepsilon^* = \frac{D(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

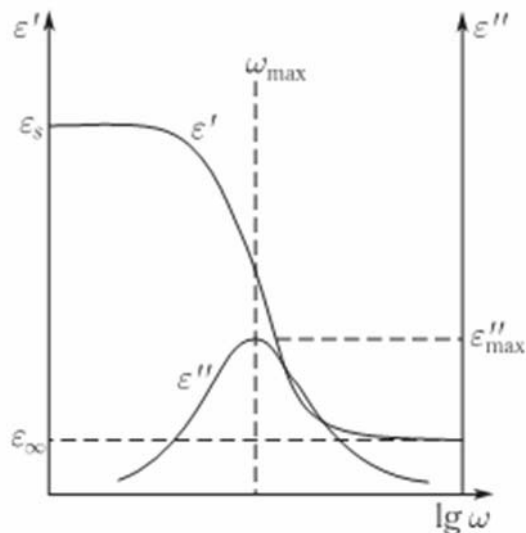


Рис. 15. Кривые диэлектрической дисперсии Дебая.

называемое уравнением диэлектрической дисперсии Дебая. Разделяя на действительную и мнимую части, получим

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau$$

Зависимости ε' и ε'' от частоты внешнего поля в логарифмическом масштабе изображены на Рис. 15. Пик диэлектрических потерь имеет ширину на полувысоте 1,14 порядка. Максимум потерь имеет место при $\omega\tau=1$, что соответствует критической частоте $\omega_{\max} = 1/\tau$, таким образом определение положения пика представляет собой наиболее простой способ экспериментальной оценки времени релаксации. Разность значений диэлектрической проницаемости при низких и высоких частотах называется силой перехода и связана с площадью под кривой поглощения:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon''(\omega) d(\ln \omega)$$

Это уравнение – частный случай соотношения Крамерса-Кронига, выражающего общую связь между такими величинами как ε' и ε'' для любой линейной системы.

Отклонения от модели Дебая

Вид зависимости ε' и ε'' может служить тестом адекватности модели Дебая реальной системе. Исключив параметр $\omega\tau$, получим

$$\left(\varepsilon' - \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty})}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{2} \right)^2$$

Это уравнение окружности с центром $[(\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty})/2, 0]$ и радиусом $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})/2$, так что график зависимости ε' и ε'' должен представлять собой дугу, равную половине окружности, как показано на Рис. 16. Экспериментальные данные для многих полярных жидкостей прекрасно согласуются с теоретической кривой, порядок времени релаксации составляет 10^{-11} с.

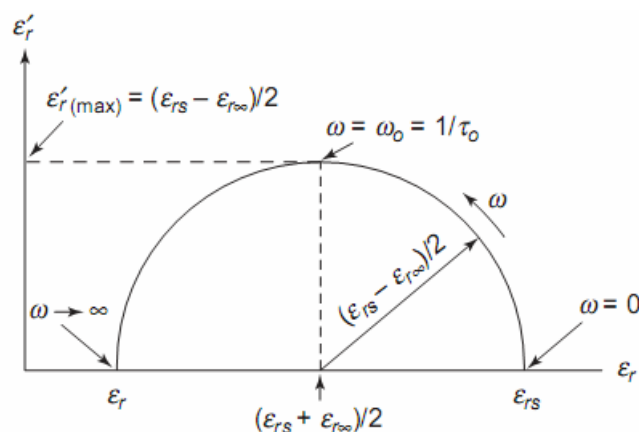
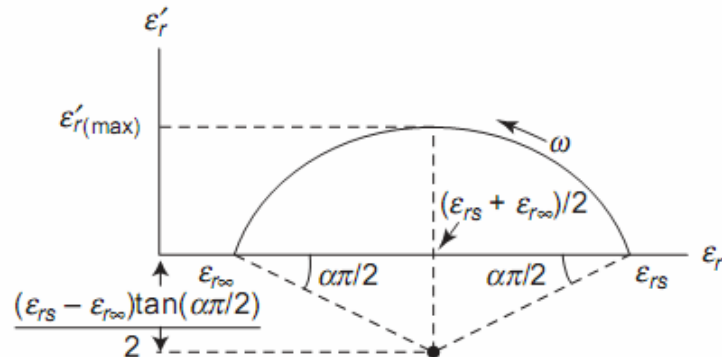


Рис. 16. Графическая зависимость уравнения Коула-Коула в виде полуокружности.

Кривые диэлектрической релаксации для полимеров шире, а максимум меньше в сравнении с предсказаниями модели Дебая, так что вид зависимости $(\varepsilon' - \varepsilon'')$ отличается от полуокружности. Поэтому Коул и Коул предложили полуэмпирическое уравнение для описания релаксации в полимерах:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad \text{где } \alpha - \text{параметр, } 0 < \alpha < 1.$$

Уравнение лучше подходит для описания широкой дисперсии, и зависимость (ε' - ε'') представляет собой полуокружность с центром ниже оси абсцисс.



Это соответствует суперпозиции нескольких дебаевских релаксационных процессов, времена релаксации которых симметричны относительно τ . Такое распределение времен релаксации соответствует релаксации системы спутанных длинноцепных молекул, для которой следует ожидать очень широкого распределения взаимодействий, препятствующих ориентации сегментальных диполей. Точная форма распределения времен релаксации для уравнения Коула-Коула достаточно сложна и не связана с какой-либо конкретной моделью, однако параметр α может служить для оценки ширины релаксационных процессов, наблюдаемых экспериментально. Дэвидсон и Коул сделали попытку улучшить согласие с экспериментальными данными, предложив модифицированное полуэмпирическое уравнение:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad \text{где } \beta - \text{параметр, } 0 < \beta < 1.$$

Это уравнение отвечает распределению времен релаксации, асимметричному относительно τ , но также не имеет теоретического обоснования, хотя и дает хорошее согласие с экспериментальными данными для ряда материалов.

Позднее было сделано предположение, что ширина процессов дипольной релаксации в полимерах обусловлена отклонением от экспоненциального характера установления равновесия. Функция отклика, описывающая ряд медленных релаксационных процессов, т.наз. *растянутая экспонента*, имеет вид: $\Psi'(t) = e^{-(t/\tau_{ww})^\beta}$

здесь τ_{ww} – характерное время релаксации и $0 < \beta < 1$. Несмотря на то, что Кольрауш ввел эту функцию еще в 1863 г. для описания ползучести в стеклообразных волокнах, только в 1970 г. Уильямс и Уоттс показали, что она может успешно использоваться для описания диэлектрической релаксации в полимерах. Математически эта функция выражается в виде суперпозиции несвязанных дебаевских процессов:

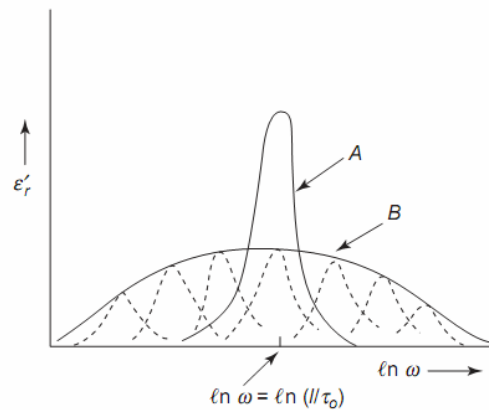
$$e^{-(t/\tau_{ww})^\beta} = \int_0^\infty e^{-t/\tau} \rho(\tau) d\tau$$

где $\rho(\tau)$ - распределение дебаевских времен релаксации. Физический смысл $\rho(\tau)$ остается, однако, неясным, несмотря на то, что функция отклика может быть выведена из различных моделей сложных коррелированных процессов. Уравнения Дебая в этом случае принимают вид

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{\rho(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{\omega \tau \rho(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Схематически наличие распределения времен релаксации иллюстрирует рисунок:

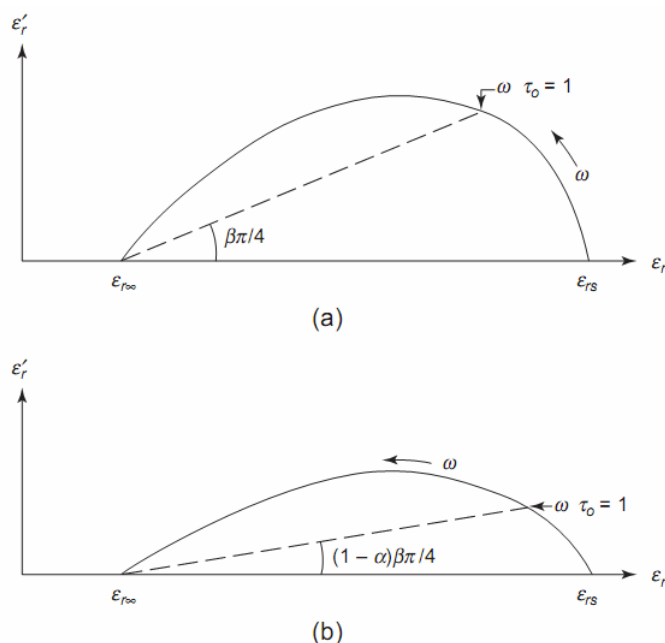


По-прежнему площадь под кривой не зависит от механизма релаксации и функции распределения времен релаксации.

Другой способ описания экспериментально наблюдаемых процессов диэлектрической релаксации в полимерах был предложен Гаврилиаком и Негами для частотной области:

$$\chi^*(\omega) = \chi_{\infty} + (\chi_s - \chi_{\infty}) \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha}]^{\gamma}}$$

где χ_{∞} и χ_s высокочастотный и низкочастотный пределы восприимчивости, τ_{HN} – характерное время релаксации, α и γ - параметры, значения которых лежат в диапазоне от 0 до 1. Математически функция может быть представлена в виде распределения элементарных дебаевских процессов, особенно хорошо описывая асимптотическое поведение как при низких, так и высоких частотах, предсказывая, что при очень высоких частотах мнимая часть восприимчивости пропорциональна $\omega^{-\alpha\gamma}$, а при низких - $\omega^{-\alpha}$. Такое поведение оказалось характерным для многих систем, что привело к появлению понятия *универсального* диэлектрического отклика, обусловленного *взаимодействием многих тел* в твердых материалах, а не суперпозицией элементарных дебаевских процессов. Характерные искажения полуокружности Дебая для уравнений Дэвидсона и Коула и Гаврилиака и Негами изображены на Рисунке:



Формальные подходы Кольрауша-Уильямса-Уоттса и Гаврилика-Негами удобны для представления экспериментальных данных, что является их основным достоинством, однако не могут *объяснить* механизм релаксационных процессов. Эти подходы исходят из временной и частотной области, соответственно и не могут быть аналитически преобразованы друг в друга, но их эквивалентность была доказана с помощью численных методов.

Термическая активация дипольной релаксации

Для более полного понимания процессов дипольной релаксации необходима более детальная молекулярная модель. Таких моделей было предложено достаточно много, но мы ограничимся двумя из них, наиболее пригодными для описания свойств полимеров и в тоже время представляющими собой хороший базис для понимания основных черт процесса. Вначале обратимся к модели, которая описывает температурную зависимость практически любых кинетических процессов: термическая активация через энергетический барьер.

В модели (Рис. 17) рассматривается всего два состояния системы, А и В, которые разделены энергетическим барьером высотой ΔU^* , а реакция, скорость которой вычисляется, это переход $A \rightarrow B$. А и В можно рассматривать как две ориентации дипольной группы относительно ее химической связи с молекулой, а *координатой реакции* является угол вращения вокруг связи. Скорость реакции подчиняется обычному уравнению мономолекулярных процессов: $-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A$ где c_A – концентрация диполей в состоянии А, а k_A – константа скорости реакции. Очевидно, что для перехода из состояния А в В молекулы должны обладать избыточной энергией ΔU^* для преодоления барьера. Из статистики Больцмана известно, что вероятность для данной молекулы обладать энергией большей чем ΔU^* пропорциональна $e^{-\Delta U^*/kT}$, где k – постоянная Больцмана, так что константа скорости k_A равна $k_A = Ae^{-\Delta U^*/kT}$

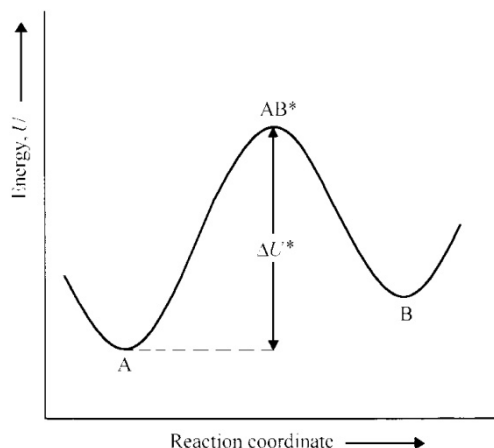


Рис. 17. Диаграмма потенциальной энергии для термически активированного процесса.

где A – константа или функция, слабо зависящая от температуры, а ΔU^* называется энергией активации. Время релаксации можно в первом приближении идентифицировать с величиной $1/k_A$ и таким образом $\ln \tau = \Delta U^*/kT + \text{константа}$.

Это уравнение, вариант широко известного закона Аррениуса означает, что зависимость $\ln \tau$ от $1/T$ должна иметь вид прямой линии, наклон которой определяется значением энергии активации.

Для вычисления абсолютной скорости реакции можно использовать теорию переходных состояний. Согласно этой теории промежуточное состояние реакции, соответствующее пику на кривой потенциальной энергии, называемое переходным состоянием AB^* , рассматривается как метастабильное состояние, равновесная концентрация которого может быть рассчитана с помощью суммы по состояниям статистической механики. Статистическая сумма отражает распределение молекул по всем возможным энергетическим состояниям и определяет свободную энергию системы. Ее можно разложить на множители по независимым степеням свободы. Статистическая сумма для переходного состояния не однозначна, т.к. имеется особая степень свободы – *колебания* через потенциальный барьер или вдоль координаты реакции. Предполагается, что частота ν этих медленных (отрицательный коэффициент возвращающей силы) колебаний определяет скорость превращения переходного состояния в конечное. Исходя из этого, $k_A = K^* \nu$ где K^* – константа химического равновесия для переходного состояния: $K^* = c_{AB^*}/c_A$, где c_{AB^*} – концентрация диполей в переходном состоянии. Используя принцип минимума свободной энергии в равновесном состоянии, имеем также $K^* = e^{-\Delta G^*/RT}$, где ΔG^* – изменение мольной свободной энергии при переходе в переходное состояние, а R – газовая постоянная. Эйринг предположил, что можно выделить статсумму $kT/h\nu$ для степени свободы, отвечающей колебаниям вдоль координаты реакции, т.к. она доступна только активированным молекулам, поэтому $K^* = (kT/h\nu)e^{-\Delta G^*/RT}$, где h – постоянная Планка. Тогда $k_A = (kT/h)e^{-\Delta G^*/RT}$ и следовательно: $\tau = 1/k_A = (h/kT) e^{\Delta G^*/RT} = (h/kT) e^{-\Delta S^*/R} e^{\Delta H^*/RT}$, где ΔS^* – мольная энтропия, а ΔH^* – мольная энтальпия активации. Видно, что предэкспоненциальный множитель зависит от температуры, но температурная зависимость времени релаксации определяется экспоненциальным множителем.

Пренебрегая энтропийным множителем, при комнатной температуре имеем $\tau \approx 10^{12} e^{\Delta H^*/RT}$.

Кооперативная дипольная релаксация в полимерах

Отличительной чертой аморфных и частично-кристаллических полимеров является наличие у них перехода в стеклообразное состояние. При низких температурах большинство пластиков становятся твердыми и хрупкими, тогда как при высоких температурах они напоминают каучук или кожу и обладают большой гибкостью и прочностью. Переход из одного состояния в другое происходит в сравнительно узком интервале температур и может быть продемонстрирован измерением силы, требуемой для вдавливания иглы в полимер при постоянной скорости, или качественно - по легкости, с которой складывается лист материала. Это изменение не является фазовым переходом первого рода – при этом не выделяется и не поглощается скрытая теплота перехода, плотность и другие свойства не испытывают разрыва, однако наблюдаются резкие изменения температурной зависимости ряда свойств, что указывает на фазовый переход второго рода. Наиболее распространенный способ определения температуры стеклования T_g – регистрация изменения объема образца в dilatометре и температуры, при которой кривая зависимости объема от температуры меняет наклон (Рис. 18). Найденная таким образом температура перехода T_g зависит от скорости охлаждения, так, для полистирола: $T_g = 105^\circ\text{C}$ при 1 град/мин и $T_g = 100^\circ\text{C}$ при 1 град/день

Температуру T_g обычно связывают с значительными изменениями сегментальной подвижности полимерных цепей. Выше T_g сегменты достаточно подвижны благодаря микроброуновскому движению, которое приводит к крупномасштабной перестройке цепей при внешнем воздействии (например, при изменении температуры), в то время как ниже T_g подвижность цепей *заморожена*. Другими словами, T_g – это температура, при которой характерное время процесса молекулярной перестройки становится сравнимым с временем проведения измерений. При этом следует ожидать, что с высвобождением молекулярной подвижности постоянные диполи, жестко прикрепленные к основной цепи, обретут способность свободно вращаться в электрическом поле, и переход будет сопровождаться значительной дисперсией диэлектрической проницаемости.

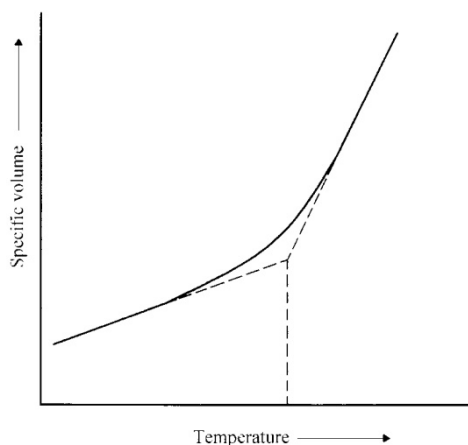


Рис. 18. Определение стеклования по изменению объема.

Температурная зависимость времени диэлектрической релаксации молекулярных процессов, связанных с T_g не подчиняется простому закону Аррениуса: зависимость $\ln \tau$ от $1/T$ искривлена, как если бы энергия активации увеличивалась при понижении температуры. Такое поведение характерно и для других свойств, откуда можно сделать вывод, что крупномасштабная перестройка длинноцепной молекулы – это кооперативный процесс, т.е. движение одной молекулы не является независимым от движения ее соседей. Это же можно объяснить в терминах *свободного объема*: для того, чтобы сегмент молекулы мог переместиться или повернуться, рядом с ним должно быть свободное место. Наличие свободных мест определяется средним свободным объемом v_f в расчете на молекулярный сегмент $v_f = v - v_0$, где v – объем, занимаемый сегментом, а v_0 – объем плотноупакованной сферы, приблизительно равный объему, приходящемуся на сегмент при 0 К. Свободный объем увеличивается с ростом температуры, что проявляется в высоком значении коэффициента объемного расширения, характерного для каучуков. Объяснить это можно, исходя из того, что с дыркой связана дополнительная энергия, так что вероятность ее появления в системе увеличивается с ростом температуры, в согласии с распределением Больцмана. При низкой температуре, когда свободный объем мал, возникновение дырки нужного объема в нужном месте становится лимитирующим фактором молекулярного движения. Рассматривая вероятность объединения дырок при образовании критического свободного объема v_f^* , необходимого для перемещения сегмента, можно показать, что зависимость скорости r сегментального движения от свободного объема имеет вид $r = \text{const} \exp(-v_f^*/v)$. Рассмотрим теперь отношение скоростей сегментального движения полимера при двух температурах, T_1 и T_2 , когда свободный объем равен v_{f1} и v_{f2} , соответственно:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = v_f^* \left(\frac{1}{v_{f1}} - \frac{1}{v_{f2}} \right)$$

Предполагая, что расширение полимера по сравнению с стеклообразным состоянием полностью обусловлено увеличением свободного объема, можно записать

$$v_{f2} = v_{f1} + \alpha v_1 (T_2 - T_1)$$

где α – разность объемных коэффициентов расширения выше и ниже температуры стеклования, а v_1 – сегментальный объем при температуре T_1 . Подставляя в предыдущее уравнение, получим

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{(v_f^* / v_{f1})(T_2 - T_1)}{(v_{f1} / \alpha v_1) + T_2 - T_1}$$

Уравнение имеет тот же вид, что и широко известное уравнение WLF, Вильямса-Ландела-Ферри, связывающее механическое поведение любого полимера вблизи T_g , если $T_g = T_1$ (T_g измеряется одним и тем же методом для каждого полимера). Из данных экспериментов следует, что $v_f^*/v_{fg} \approx 40$ и $v_{fg}/v_1 \alpha = 52$, где v_{fg} – сегментальный свободный объем в точке перехода, что означает $v_f \approx$ размеру молекулярного сегмента. Уравнение

WLF применимо для описания диэлектрических свойств, если положить $\frac{r_2}{r_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$, т.е.,

время дипольной релаксации считается мерой сегментального движения. Температурная зависимость времени релаксации имеет вид

$$\ln a_T = \ln \frac{\tau_T}{\tau_{T_g}} = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

где C_1 и C_2 – универсальные константы.

Диэлектрическая релаксация в твердых полимерах

В твердом полимере обычно имеется несколько отчетливых релаксационных процессов, которые диэлектрически активны, если связаны с значительной ориентацией молекулярных диполей. Множественность релаксационных процессов отчетливо проявляется на температурной зависимости диэлектрических потерь, измеренных при фиксированной частоте (Рис. 19). При повышении температуры постепенно активизируются различные типы молекулярных движений и связанных с ними диполей.

Общепринято обозначение релаксационных процессов буквами α , β и так далее, начиная с высоких температур. Те же самые релаксационные процессы ответственны за дисперсию механических свойств, хотя те или иные процессы молекулярной перегруппировки могут сильнее проявляться в диэлектрических, чем в механических свойствах, и наоборот.

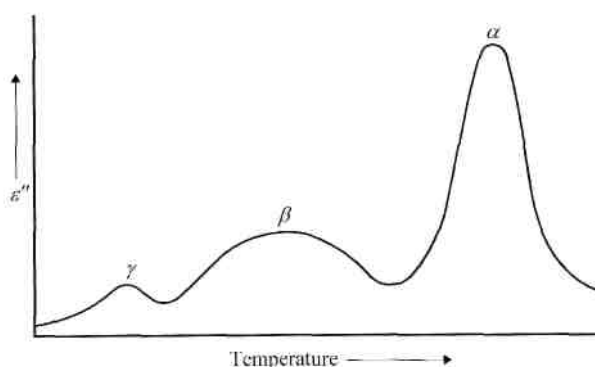
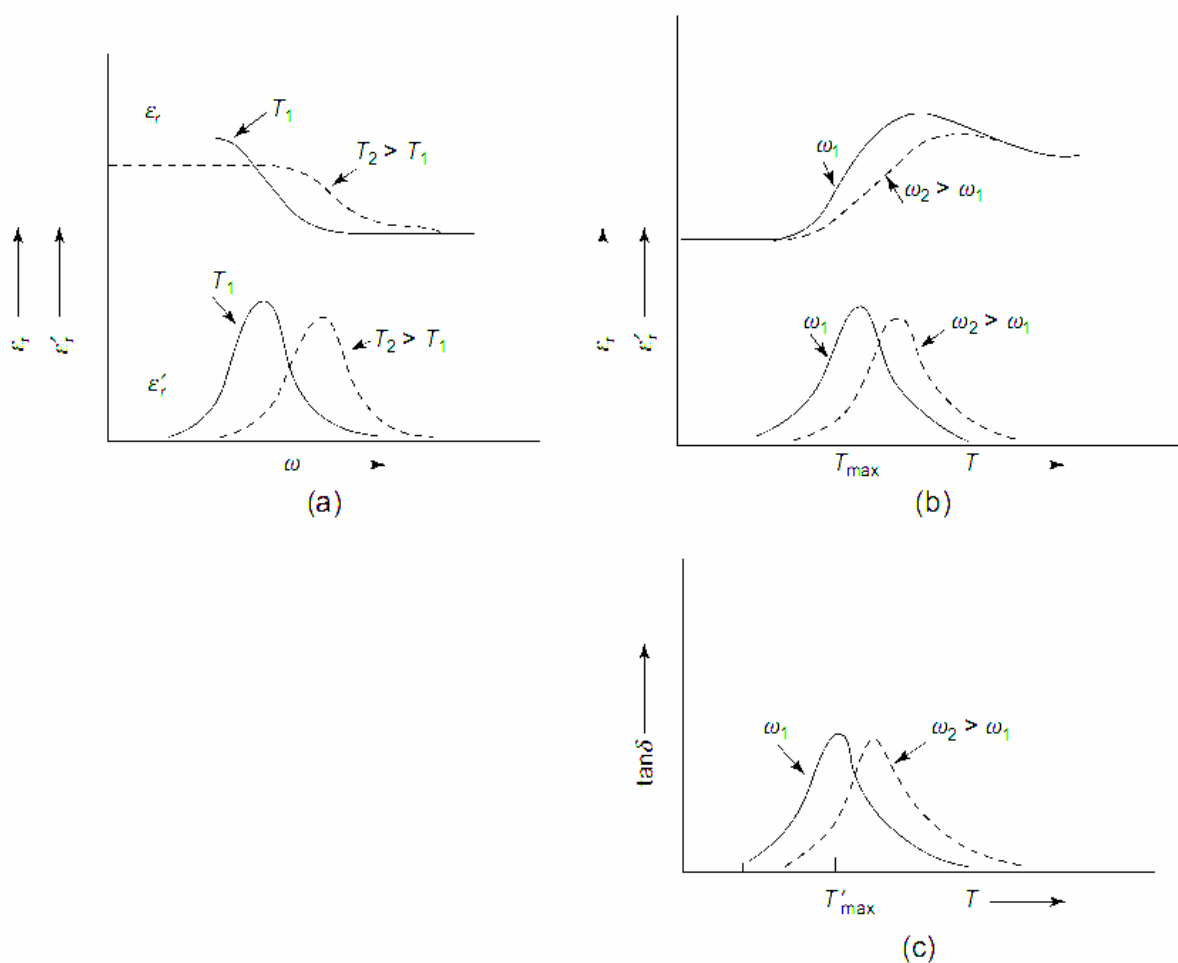


Рис. 19 Схематическая кривая температурной зависимости диэлектрических потерь.

Некоторые полимеры имеют полностью аморфную структуру и в них присутствует только одна фаза. В этом случае всегда наблюдается высокотемпературный α -процесс, связанный с микроброуновским движением полимерных цепей, а также по крайней мере еще один низкотемпературный процесс (β , γ и т.д.). Относительная интенсивность α - и β -процессов определяется степенями ориентации дипольных групп, допускаемыми ограниченной подвижностью β -процесса и большей подвижностью α -процесса: каждый процесс молекулярной перестройки связан с определенным уровнем ориентации дипольных моментов.

На следующем рисунке показано, как изменяются частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь при изменении, соответственно, температуры и частоты измерения.



Подробное исследование релаксационных процессов требует измерения диэлектрической проницаемости и потерь в изотермическом режиме в зависимости от частоты f , с тем чтобы сравнить интенсивность молекулярной подвижности и энергии активации времени релаксации различных процессов релаксации. Типичный вид зависимостей ϵ' и ϵ'' от $\ln f$ изображен на Рис. 20. Подобные зависимости часто, хотя и не совсем точно, называют диэлектрическими спектрами. С помощью серии таких измерений можно получить зависимости времени релаксации индивидуальных процессов от температуры.

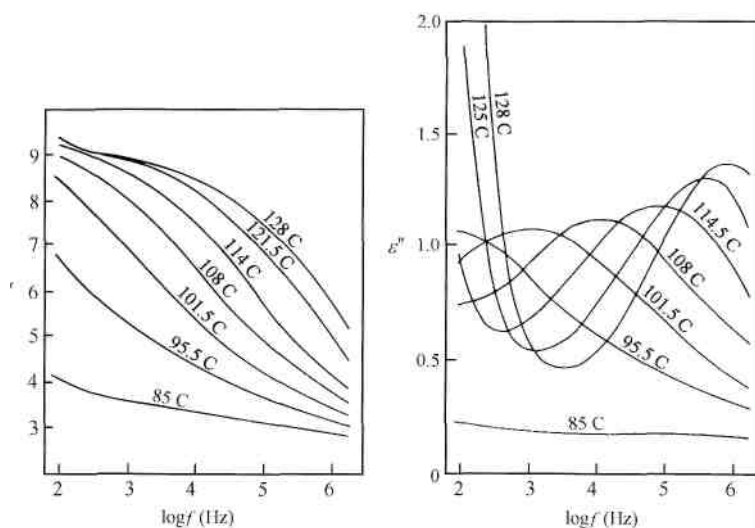
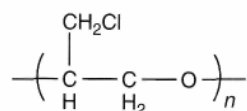


Рис. 20. Кривые диэлектрической релаксации поливинилхлорида в области (α -процесса).

Высоочастотные пики β , γ в аморфных полимерах очень широки: ширина на полувысоте достигает нескольких десятичных порядков (в сравнении с 1,14 порядка для дебаевского процесса), несмотря на линейную аррениусовскую зависимость времени релаксации от температуры, что указывает на не кооперативный механизм релаксации. Аррениусовская зависимость наблюдается для β -релаксации в полиэпихлоргидрине,



связанной с вращением полярной $-\text{CH}_2\text{Cl}$ группы вокруг связи C-C с основной цепью полимера. Для β -релаксации характерны сравнительно небольшие значения энергии активации, приведенные в Таблице ниже.

Энергии активации процесса β -релаксации ряда полимеров в твердом состоянии

Полимер	ΔH^* (кДж/моль)
Полиметилметакрилат	84
Полиэпихлоргидрин	35
Поливинилхлорид	63
Поливинилацетат	42
Поли-4-хлорциклогексилметакрилат	48

Основные механизмы этого процесса:

а. *Вращение боковой группы вокруг связи C-C.* Наиболее простой для понимания механизм может быть связан с небольшой группой, например $-\text{CH}_2\text{Cl}$, или с боковой цепью большего размера, например $-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

б. *Конформационный переворот цикла.* Типичный пример – циклогексильная группа. Переход из одной конформации кресла в другую изменяет ориентацию полярного заместителя (Рис. 21(а)).

с *локальные движения сегмента основной цепи.* Ограниченные, локальные движения в основной цепи встречаются часто. По-видимому, это является причиной β -процесса в поливинилхлориде, в котором полярная группа соединена непосредственно с основной цепью полимера и не может двигаться независимо от нее. Такой же механизм характерен для случая последовательности четырех и более звеньев CH_2 и объясняется вращением по типу *коленчатого вала* вокруг двух коллинеарных связей C-C. Наименьший фрагмент цепи $(\text{CH}_2)_n$, допускающий такое вращение независимо от остальной части цепи – это $(\text{CH}_2)_4$ (Рис. 21(б)).

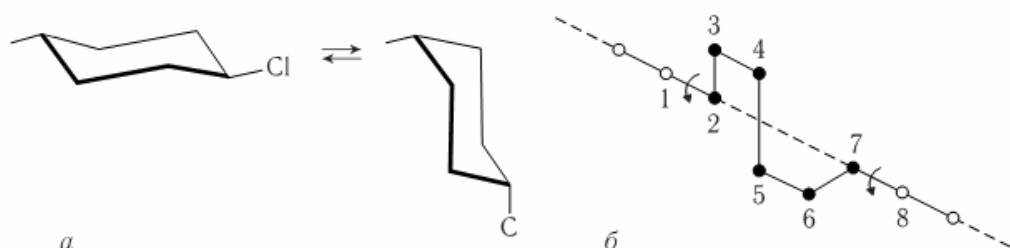


Рис. 21 Схемы молекулярных механизмов релаксации: (а) конформационный 'переворот' в хлорциклогексане, (б) вращение по типу 'коленчатого вала' в полиэтилене.

Пик $\alpha(T_g)$ -релаксационного процесса для аморфного полимера обычно намного уже β -пика, хотя и существенно шире дебаевского процесса. Температурная зависимость α -процесса обычно также более сильная, указывая на большую энергию активации, необходимую для крупномасштабных движений. Искривление аррениусовской зависимости для $\alpha(T_g)$ на примере полиэпихлоргидрина показано на Рис. 22(а). При высоких температурах зависимость приблизительно линейна, с энергией активации (ΔH^*) 190 кДж/моль (0 to 6°C), а при низких температурах, с приближением к T_g , ΔH^* быстро возрастает (430 кДж/моль при -20°C). Рис 22(б) демонстрирует линейность зависимости в координатах WLF, что свидетельствует об определяющей роли свободного объема в механизме α -процесса вблизи T_g . В некоторых полимерах α -процесс благодаря большей энергии активации близок к β -процессу, в результате чего α - и β -пики сливаются. Разделение пиков возможно, если проводить измерения при высоком давлении, когда α -процесс существенно подавляется из-за уменьшения свободного объема.

Молекулярная структура во многом определяет температуру стеклования и соответствующие времена диэлектрической релаксации. Так, объемные боковые группы могут уменьшать T_g , препятствуя плотной упаковке полимерных цепей, и наоборот. Температура стеклования T_g может быть увеличена добавлением пластификатора.

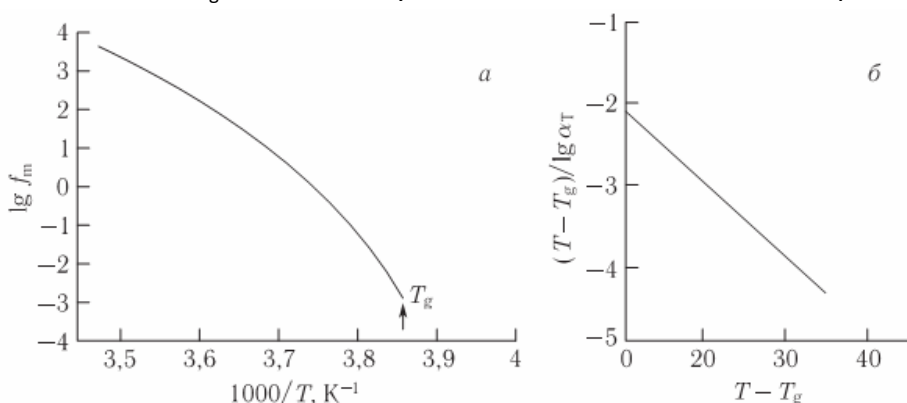


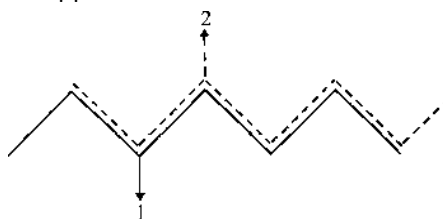
Рис. 22. Температурная зависимость процесса α -релаксации в полиэпихлоргидрине: (а) аррениусовская зависимость, (б) то же в координатах WLF.

Когда в полимере отсутствуют полярные группы, диэлектрическая релаксация может проявляться очень слабо, хотя процессы молекулярной перегруппировки имеют место. В этом случае можно искусственно усилить диэлектрические эффекты добавлением небольшого количества полярных групп, не влияющих заметным образом на другие свойства системы. Этот способ применяется в случае полиэтилена, представляющего значительный практический интерес. Диэлектрическая релаксация в этом неполярном полимере слабо выражена, но небольшое окисление материала, например измельчением в воздушной среде, переводит часть $>\text{CH}_2$ групп в полярные $>\text{C}=\text{O}$ группы, которые легко встраиваются в кристаллическую решетку полиэтилена. Тогда процессы молекулярной релаксации могут быть исследованы диэлектрическим методом, что очень важно, поскольку его частотный диапазон намного шире других методов. Некоторые молекулярные процессы в неполярных полимерах могут случайно проявиться вследствие воздействия движения полимерных цепей на смещение небольших молекул примесей, среди которых могут быть полярные или ионные молекулы. Таким же образом

малые концентрации полярных примесей могут резко увеличить диэлектрические потери неполярного полимера в определенном диапазоне частот.

В частично кристаллических полимерах, в которых сосуществуют кристаллическая и аморфная фазы, характер релаксационного спектра имеет более сложный вид. В дополнение к ориентационным процессам исключительно в аморфных областях, имеются другие, присущие кристаллическим областям и межфазным границам. Обычно удается связать конкретный пик потерь с аморфной или кристаллической фазой, изменяя степень кристалличности полимера. Так, уменьшение кристалличности резким охлаждением расплава увеличивает интенсивность релаксационных процессов в аморфной фазе.

В кристаллах полимеров типа полиэтилена, в которых макромолекулы имеют конформацию вытянутого *зигзага*, цепи расположены ступенчато относительно соседей. Если цепь содержит прикрепленную полярную группу, можно представить, что внешнее электрическое поле будет стремиться повернуть цепь вокруг ее оси, причем сила этого воздействия будет зависеть от угла между вектором дипольного момента и направлением внешнего поля. Силы отталкивания от соседних цепей в кристалле ограничат вращение переходами между двумя положениям равновесия, включающими поворот на 180° и трансляционный сдвиг:



В этой модели молекулы поворачиваются как жесткие стержни, поэтому можно ожидать, что энергия активации процесса ориентации будет прямо пропорциональна длине цепи, участвующей в повороте. Справедливость такой модели проверена на примере дипольной релаксации кетонов в парафине для случаев, когда длина цепи кетона меньше толщины кристалла парафина, так что ограничения на концах вращающихся цепей можно пренебречь. Экспериментальные данные подтверждают зависимость энергии активации от длины полярной цепи.

В случае длинных полимерных цепочек прямое свидетельство вращения цепей в кристаллах получено из данных о зависимости интенсивности релаксации от ориентации оси цепей относительно направления внешнего поля. Очевидно, что вращение цепей, параллельных полю не вносит вклада в релаксацию, и эксперименты показали наличие лишь слабого релаксационного пика в кристаллах, ориентированных подобным образом. Если складки цепей на границах кристалла свободны, вращение участка цепи в кристалле не будет испытывать ограничений извне, поэтому следует ожидать, что энергия активации процесса релаксации будет прямо пропорциональна толщине кристалла (в направлении оси *c*). Для длинных цепей следует принимать во внимание скручивание, т.е. отклонение от модели жесткого стержня. Более детальные модели показывают, что скручивание проявляется, когда длина цепи превышает 60-120 атомов углерода. При этом энергия активации прекращает изменяться, а температура максимума диэлектрических потерь (на данной частоте) *выходит на плато* в зависимости от длины цепи. Экспериментальные

данные, несмотря на немногочисленность, указывают на правдоподобность данной точки зрения.

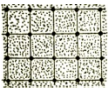


Усложнить характер спектров диэлектрической релаксации полимеров может наличие разветвлений, которые порождают явно выраженный релаксационный процесс, связанный с молекулярным движением в точке разветвления, а также присутствие сшивок, которые существенно ограничивают некоторые типы молекулярных движений.

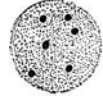
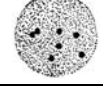

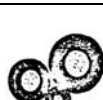
Релаксационные процессы в твердых полимерах схематически обобщены на следующем рисунке:



Диэлектрические свойства полимерных КМ

Для расчета проводимости и диэлектрической проницаемости полимерных КМ предложено множество эмпирических и полуэмпирических формул, некоторые из которых приведены в следующих таблицах:

Модель	σ_m	ε_m
	$\sigma_c = \sigma_2 \left(1 + \frac{\left[\frac{(2\sigma_2 + \sigma_1)/(\sigma_1 - \sigma_2) - 2v_1}{0.525[3(\sigma_1 - \sigma_2)/(4\sigma_2 + 3\sigma_1)]v_1^{10/3}} \right]}{\left[\frac{(2\sigma_2 + \sigma_1)/(\sigma_1 - \sigma_2) + v_1}{0.525[3(\sigma_1 - \sigma_2)/(4\sigma_2 + 3\sigma_1)]v_1^{10/3}} \right]} \right)$	—
	$\sigma_c = (v_1 / \sigma_1 + v_2 / \sigma_2)^{-1}$	$\varepsilon_c = v_1 \varepsilon_1 + v_2 \varepsilon_2$
	$\sigma_c = v_1 \sigma_1 + v_2 \sigma_2$	$\varepsilon_c = (v_1 / \varepsilon_1 + v_2 / \varepsilon_2)^{-1}$

	$\sigma_c = \sigma_2 \left(1 + \frac{2\sigma_2 + \sigma_1 + 2v_1(\sigma_1 - \sigma_2)}{2\sigma_2 + \sigma_1 - 2v_1(\sigma_1 - \sigma_2)} \right)$	—
	$\sigma_c = 1/4 \left[\frac{(3v_2 - 1)\sigma_2 + (3v_1 - 1)\sigma_1 + \left[\left[(3v_2 - 1)\sigma_2 + (3v_1 - 1)\sigma_1 \right]^2 + 8\sigma_1\sigma_2 \right]^{1/2}}{2} \right]$	$\varepsilon_c = 1/4 \left[\frac{3(v_1\varepsilon_1 + v_2\varepsilon_2) - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \left[\left[3(v_1\varepsilon_1 + v_2\varepsilon_2) - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \right]^2 + 8\varepsilon_1\varepsilon_2 \right]^{1/2}}{2} \right]$
	$\sigma_c = \sigma_2 \left(1 + \frac{v_1}{\frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} + \frac{v_2}{3\sigma_2}} \right)$	—
	$\sigma_c = \sigma_1 \left(1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\sigma_2 - \sigma_1} + \frac{v_1}{3\sigma_1}} \right)$	—

■ — наполнитель с проводимостью σ_1 , диэлектрической проницаемостью ε_1 и объемной долей v_1 ; ■ — связующее σ_2 , ε_2 и объемной долей $v_2 = 1 - v_1$.

Тип смеси	Форма частиц	Формула для расчета
Слоистые пластины	Пластины	$\varepsilon = \varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2$
	а) электрическое поле параллельно границам раздела пластин б) электрическое поле перпендикулярно границам раздела пластин	$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\theta_1}{\varepsilon_1} + \frac{\theta_2}{\varepsilon_2}$
Стекловолоконистые материалы с одноосно-ориентированными волокнами	Цилиндры	$\varepsilon = \varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2$
	а) электрическое поле параллельно осям цилиндра б) электрическое поле перпендикулярно осям цилиндров	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + \varepsilon_2} = \theta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$ $\theta_1 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\varepsilon_1 + \varepsilon} + \theta_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{\varepsilon_2 + \varepsilon} = 0$
Матричные смеси	Сферы	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = \theta_1 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}$ $\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{3\varepsilon_2} = \theta_1 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}$ $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = \theta_2 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_2} \right)^{1/2}$
		$\theta_1 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon)} + \theta_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon)} = 0$
Статистические смеси	Сферы	$\varepsilon^2 = \frac{2(\varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2) - \varepsilon}{\varepsilon_1/\theta_1 + \varepsilon_2/\theta_2}$
	Пластины	$5\varepsilon^3 + (5\varepsilon'_p - 4\varepsilon_p)\varepsilon^2 - (\theta_1\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_2 + \theta_2\varepsilon_2^2)\varepsilon - \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_p = 0$
	Стержни	$5\varepsilon^3 + (5\varepsilon'_p - 4\varepsilon_p)\varepsilon^2 - (\theta_1\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_2 + \theta_2\varepsilon_2^2)\varepsilon - \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_p = 0$ где $\frac{1}{\varepsilon_p} = \frac{\theta_1}{\varepsilon_1} + \frac{\theta_2}{\varepsilon_2}$; $\frac{1}{\varepsilon'_p} = \frac{\theta_1}{\varepsilon_2} + \frac{\theta_2}{\varepsilon_1}$

Здесь θ_1 и θ_2 — объемные доли фаз.

Несмотря на их ограниченную применимость, эти уравнения могут использоваться для оценки и предсказания диэлектрических характеристик получаемых КМ.

Межфазная поляризация

Композиционный материал содержит неоднородности и примеси в виде второй фазы. Изменения диэлектрических свойств, связанные с неоднородностями материала, обычно называют эффектами Максвелла-Вагнера, т.к. они впервые разработали теорию этих явлений. Сложности возникают часто также на электродах, где контакт с образцом может быть неполным, а разряженные ионы могут образовывать паразитные граничные слои. Важно учитывать эти аномальные эффекты; если не принимать их во внимание или игнорировать, можно получить совершенно неправильные результаты.

Эффекты Максвелла-Вагнера

Часто встречающийся тип неоднородности твердых диэлектриков — наличие

трещин или пустот. При этом диэлектрическая проницаемость просто уменьшится на величину, зависящую от объема и распределения содержащегося в них воздуха. Гораздо большего эффекта можно ожидать от наличия в изоляторе включений электропроводящего материала, например металлических частиц или капелек воды. Подобные материалы ведут себя как трехмерные сетки, что позволяет предсказать появление зависящего от частоты вклада в диэлектрическую проницаемость и потери от токов, возникающих в изолированных проводящих областях. Хотя Максвелл рассматривал частный случай неоднородностей в диэлектрике, полученные им теоретические результаты очень важны. Он рассматривал влияние поля на образец, состоящий из слоев двух различных материалов, имеющих диэлектрическую проницаемость ε'_1 , ε'_2 и электропроводность σ_1 , σ_2 , соответственно. Из результатов следует, что со временем на границе двух слоев скапливаются заряды, при условии, что $\varepsilon'_1\sigma_2 \neq \varepsilon'_2\sigma_1$. Вагнер дал приближенное решение важной практической задачи изолятора с включениями электропроводящих примесей. В его модели примеси (диэлектрическая проницаемость ε'_2 , электропроводность σ_2) существуют в виде сфер малого радиуса (объемная доля f), разбросанных в диэлектрической матрице (диэлектрическая проницаемость ε'_1 , пренебрежимо малая электропроводность). В результате получены уравнения для действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композита:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty = \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2\tau^2}\right) \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_\infty k \omega \tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

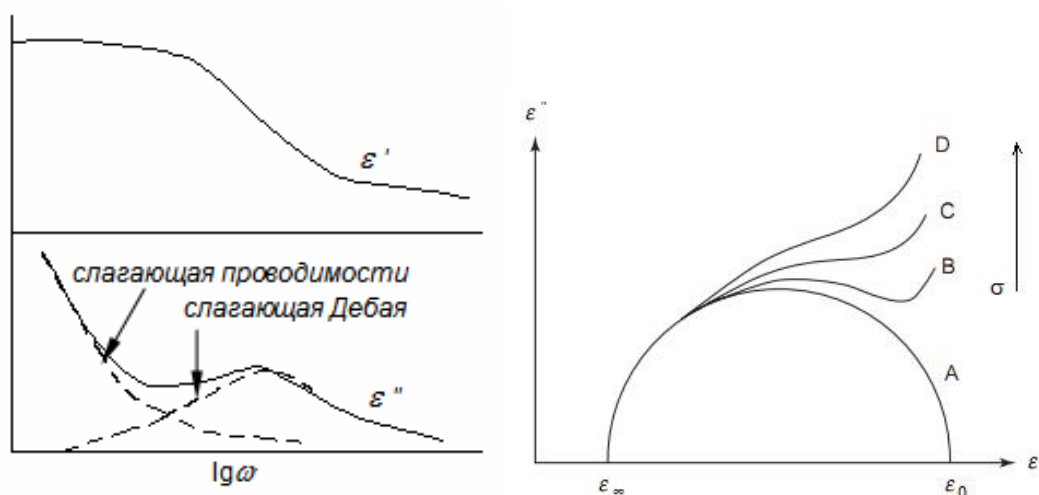
$$\varepsilon'_\infty = \varepsilon'_1 \left[1 + \frac{3f(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2}\right] \quad k = \frac{9f\varepsilon'_1}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2} \quad \tau = \frac{\varepsilon_0(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)}{\sigma_2}$$

Сравнивая эти уравнения с уравнениями Дебая, можно видеть, что в композите появляется диэлектрический релаксационный процесс, по форме неотличимый от процесса, связанного с дипольной ориентацией. Из уравнений следует, что время релаксации уменьшается с увеличением электропроводности материала сфер, а пик $\tan \delta$ может сдвигаться в сторону радиочастот. Так, при $\varepsilon'_1 = \varepsilon'_2 = 4$ и $\sigma_2 = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ время релаксации равно 1 мкс. Этот эффект легко ошибочно принять за вклад дипольной ориентации, поэтому при подозрении на наличие электропроводящих включений следует внимательно относиться к интерпретации данных диэлектрической релаксации. Sillars рассмотрел влияние формы электропроводящих включений. Если включения вытянуты в направлении поля, увеличивается интенсивность пика диэлектрических потерь, а его положение смещается в сторону низких частот. Экспериментальные данные, полученные с помощью модельных систем, подтвердили результаты теоретических расчетов.

При наличии сквозной проводимости в КМ уравнения Дебая принимают следующий вид:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma}{\omega}$$

На следующих рисунках показано, как изменяется вид частотных зависимостей ε' и ε'' , а также диаграмм Коула-Коула при наличии сквозной проводимости.



Электродная поляризация

Эффекты электродной поляризации в наибольшей степени проявляются в образцах с заметной электропроводностью в кажущемся увеличении диэлектрической проницаемости при низких частотах. Аномалия возникает в слое, прилегающем к поверхности электрода и обладающем высоким значением импеданса. Причиной тому может быть плохой контакт между образцом и металлическим электродом, накопление продуктов электролиза и т.д. При низких частотах небольшого уровня проводимости достаточно для падения всего подаваемого напряжения в тонком приэлектродном слое, результатом чего является гигантский рост измеряемой емкости. В случае чисто емкостного импеданса C_e на электродах, соединенного последовательно с импедансом образца (геометрическая емкость C_0), как показали Johnson и Cole, кажущаяся

диэлектрическая проницаемость ε_{app}' приближенно равна: $\varepsilon_{app}' = \varepsilon' + \frac{\sigma^2 C_0}{\omega^2 \varepsilon_0^2 C_e}$, где ε' и σ -

истинные (не зависящие от частоты) диэлектрическая проницаемость и электропроводность материала образца. С помощью этой формулы, с достаточной точностью описывающей свойства многих жидкостей, можно делать поправку на электродные эффекты при низкочастотных измерениях. В случае твердых тел электродный импеданс имеет более сложный вид, параметры его с трудом поддаются определению и задача выделения имеющих смысл результатов из низкочастотных измерений становится из-за наличия проводимости трудно разрешимой проблемой.

Диэлектрические свойства композитов с вытянутыми проводящими включениями

Свойства композитов с электрически изолированными частицами наполнителя отличаются от свойств композитов с электрически контактирующими частицами. В частности, это проявляется в расширении диапазона концентрации наполнителя, в которой наблюдается линейная зависимость ε' и ε'' от v_f . Отсутствие электрического контакта между соседними частицами (волокнами) даже в случае их физического контакта означает отсутствие порога протекания на зависимости электропроводности или диэлектрической проницаемости от концентрации наполнителя. По этой причине две наиболее распространенные модели описания подобных систем, теория протекания и теория эффективной среды, не могут быть использованы для предсказания электрических

свойств композитов с электрически изолированными частицами.

Электрические свойства матричных систем, в которых отсутствует физический контакт частиц наполнителя (композиты, рассматриваемые в данной работе, могут быть отнесены к матричным) в случае сферических частиц могут быть представлены уравнением Бруггемана вплоть до концентрации 30 об. %:

$$\frac{\varepsilon_f - \varepsilon}{\varepsilon_f - \varepsilon_m} \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} \right)^{1/3} = 1 - v_f$$

Где ε_m – диэлектрическая проницаемость матрицы, ε_f – диэлектрическая проницаемость наполнителя. Уравнение Бруггемана нетрудно обобщить для частиц эллипсоидальной формы:

$$\frac{\varepsilon_f - \varepsilon}{\varepsilon_f - \varepsilon_m} \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} \right)^\alpha \left(\frac{\varepsilon_f \beta + \varepsilon_m}{\varepsilon_f \beta + \varepsilon} \right)^\gamma = 1 - v_f$$

где $\alpha = 3A(1-2A)/(2-3A)$, $\beta = (2-3A)/(1+A)$, $\gamma = 2(3A-1)/(1+3A)/(2-3A)$, $A = A_x = A_z$ — коэффициент деполяризации. Однако, это уравнение предсказывает завышенные значения диэлектрической проницаемости. Одной из причин расхождения может быть то, что для волокон величина A близка к $1/2$ и коэффициент α вычисляется как разность двух близких величин, что резко снижает точность полученных значений.

При выводе зависимостей $\varepsilon'(v_f)$ и $\varepsilon''(v_f)$, адекватно описывающих свойства матричных систем с волокнистыми наполнителями, использовались следующие уравнения (второе уравнение справедливо в более широкой области концентраций):

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{v_f}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{1 + A_i(\varepsilon_f / \varepsilon_m - 1)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{v_f}{3(1-v_f)} \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{1 + A_i(\varepsilon_f / \varepsilon_m - 1)}$$

где ε – комплексная диэлектрическая проницаемость системы, A_i — коэффициенты деполяризации, рассчитываемые для вытянутых эллипсоидов ($l > d$) в однородном электрическом поле из уравнений:

$$A_x = \frac{1-e^2}{e^3} (\operatorname{arth}(e) - e), \quad A_y = A_z = (1-A_x)/2, \quad e = \sqrt{1-d^2/l^2}$$

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости наполнителя определяется соотношением: $\varepsilon'' = i\kappa\lambda\sigma$, где $\kappa = 1/(2\pi\varepsilon_0)$, σ — электропроводность волокна, λ - длина волны, ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума.

При выводе зависимостей $\varepsilon'(v_f)$ и $\varepsilon''(v_f)$ используются малые параметры: $v = \varepsilon_m/\varepsilon_f \ll 1$ и $\mu = d/l \ll 1$. Если $\mu \ll 1$, то $A_x \ll 1$ и также является малым параметром. Окончательно получаются следующие выражения:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{v_f \varepsilon_m / 3A_x}{1 - i\varepsilon_m / \kappa\lambda\sigma A_x}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{v_f}{1-v_f} \frac{v_f \varepsilon_m / 3A_x}{1 - i\varepsilon_m / \kappa\lambda\sigma A_x}$$

Разделяя действительную и мнимую части, получаем:

$$\varepsilon' = \varepsilon_m + \frac{v_f}{1-v_f} \frac{\varepsilon_m / 3A_x}{1 + (\varepsilon_m / k\lambda\sigma A_x)^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{v_f}{1-v_f} \frac{\varepsilon_m^2 / 3k\lambda\sigma A_x^2}{1 + (\varepsilon_m / k\lambda\sigma A_x)^2}$$

На Рис. 23 и 24 схематически показано поведение ε' и ε'' в зависимости от концентрации наполнителя, длины волны и коэффициента деполяризации. Так, с увеличением коэффициента деполяризации, являющегося мерой длины волокна, мнимая часть диэлектрической проницаемости монотонно увеличивается. Действительная часть диэлектрической проницаемости имеет максимум при длине волокна, соответствующей коэффициенту деполяризации, равному $\varepsilon/k\lambda\sigma$. Зависимости ε' и ε'' от различных параметров могут служить в качестве ориентиров при дизайне синтетических диэлектриков, обладающих необходимыми свойствами.

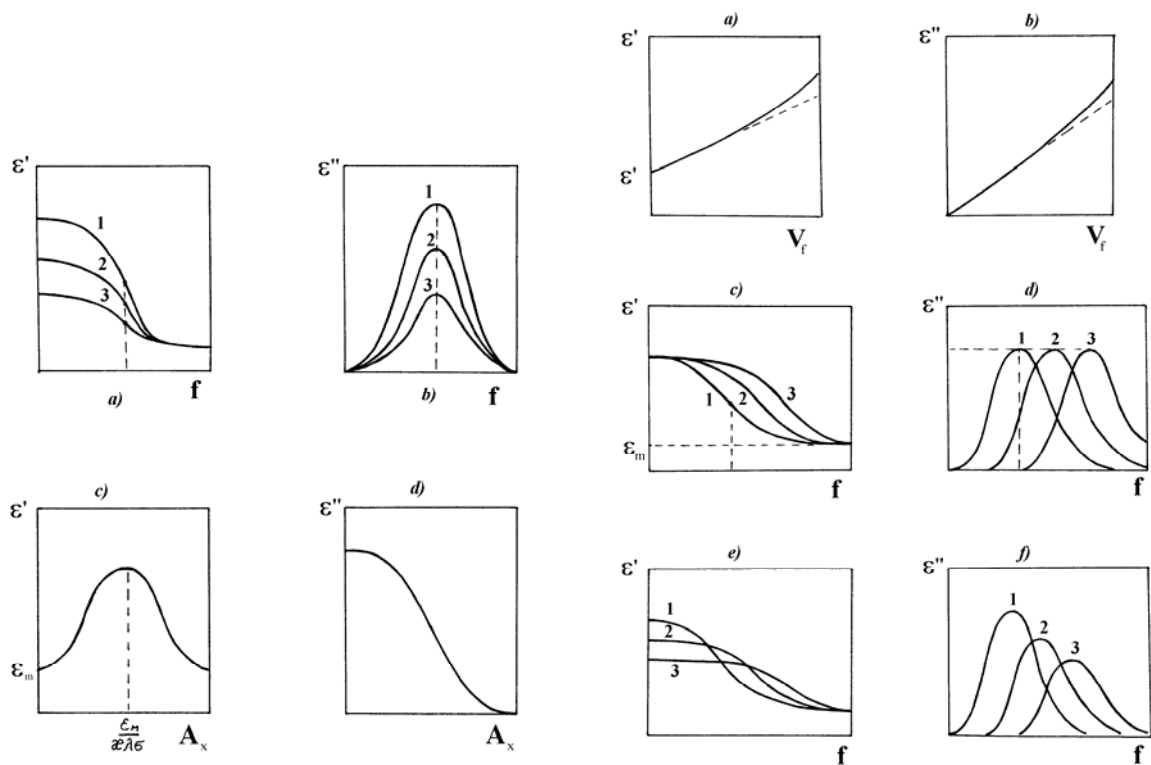


Рис. 23. а) Зависимость ε' от частоты f при различных степенях наполнения ($v_{f1} > v_{f2} > v_{f3}$); б) Зависимость ε'' от частоты f при различных степенях наполнения ($v_{f1} > v_{f2} > v_{f3}$); в) Зависимость ε' от A_x ; д) Зависимость ε'' от A_x .

Рис. 24. а) Зависимость ε' от степени наполнения; б) Зависимость ε'' от степени наполнения; в) Зависимость ε' от частоты f при различных значениях σ ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$); д) Зависимость ε'' от частоты f при различных значениях σ ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$); е) Зависимость ε' от частоты f при различных A_x ($A_{x1} < A_{x2} < A_{x3}$); ф) Зависимость ε'' от частоты f при различных A_x ($A_{x1} < A_{x2} < A_{x3}$).

Магнитные свойства композиционных материалов

Для вывода аналитических зависимостей магнитных свойств композиционных материалов используется в основном теория эффективной среды. В ее рамках получена следующая зависимость магнитной проницаемости КМ:

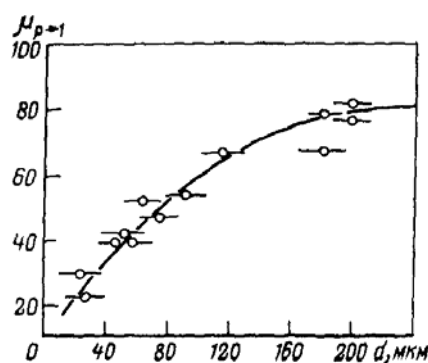
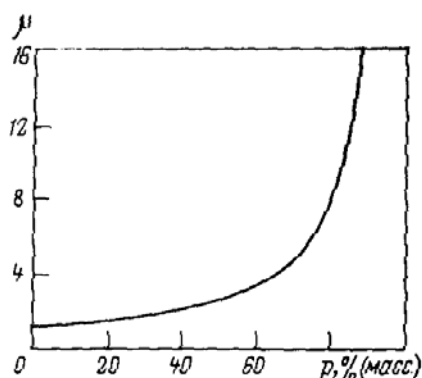
$$\mu = \frac{3 + (1 + 2v_f)(\mu_f - 1)}{3 + (1 - v_f)(\mu_f - 1)}$$

Следует отметить, что, поскольку магнитные свойства не испытывают перехода типа перколяционного, как электрические свойства, эта формула верна для широкого диапазона концентраций.

Однако, магнитные наполнители, часто бывают полидисперсными. А магнитные свойства наполнителя, в отличие от электрических свойств, в значительной мере зависят от размера частиц. На рисунках представлена зависимость магнитной проницаемости порошков никель-цинкового феррита 600НН, одинаковых по химическому составу и технологии изготовления, но различающихся средним размером частиц. Как видно из рисунка, с уменьшением размера частиц магнитная проницаемость порошков снижается. Для определения магнитной проницаемости КМ, содержащих ферромагнитные полидисперсные наполнители, используется т.н. формула Лихтенеккера, учитывающая магнитную проницаемость каждой фракции полидисперсного порошка.

$$\ln \mu = \sum v_{fi} \ln \mu_{fi}$$

где μ_{fi} - магнитная проницаемость, а v_{fi} - объемное содержание i-ой фракции порошка наполнителя в композите. v_{fi} можно легко найти из результатов гранулометрического анализа порошка наполнителя.



Зависимость μ' КМ на основе никель-цинкового феррита 600НН от содержания наполнителя.
Зависимость μ' порошка никель-цинкового феррита 600НН от размера частиц.

Теплофизические свойства полимеров и КМ

Под термином «теплофизические свойства» обычно понимают три параметра: **теплопроводность** (λ); молярную (C_p) или удельную (c_p) при постоянном давлении, молярную (C_v) или удельную (c_v) при постоянном объёме **теплоемкость** и **температуропроводность** (α). Между этими параметрами имеет место соотношение: $\lambda = c_v \alpha \rho$.

Тепловое расширение

Под тепловым расширением понимают изменение размеров и формы тел, обусловленное изменением температуры. Для построения элементарной теории теплового расширения кристаллов можно использовать простейшую двухатомную модель, дающую хорошее приближение не только качественное, но и количественное.

Энергия взаимодействия в такой модели изображается асимметричной кривой потенциала Леннарда – Джонса $U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$, где A и B - константы, r - расстояние между взаимодействующими атомами. Во всех случаях $n > m$ и чем больше это неравенство, тем больше асимметрия. Представление о гармонических колебаниях частиц в кристаллической решетке корректно только при очень малых амплитудах колебаний атомов около положения равновесия и оказывается недостаточным для объяснения теплового расширения тел, поскольку в гармоническом приближении твёрдое тело вообще не подвержено тепловому расширению.

Потенциальную энергию двух соседних колеблющихся атомов при смещении их на расстояние от положения равновесия при 0 К можно представить в виде степенного ряда

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r_0} (r - r_0)^3$$

где ангармонизм модели учитывается членом третьего порядка разложения.

Положив для случая одномерной задачи $r - r_0 = x$;

$$U(r_0) = U_0; \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} = 0; \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} = f; -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r_0} = g \text{ получим приближённое соотношение}$$

$$U(x) = U_0 + \frac{1}{2} f x^2 - \frac{1}{3} g x^3 = U_0 + \Delta U, \text{ где } f \text{ называют коэффициентом квазиупругой силы, } g - \text{ коэффициентом ангармоничности.}$$

Для расчёта термических коэффициентов линейного α (ТКЛР) и объёмного β (ТКОР) расширения воспользуемся известным термодинамическим соотношением $\alpha = \frac{r - r_0}{r_0} \frac{1}{T}$.

$$\text{Тогда } \alpha = \frac{kg}{r_0 f^2}, \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cong 3\alpha$$

Более строго это соотношение можно получить, воспользовавшись функцией распределения Больцмана, которая позволяет провести усреднение значений какой-либо физической величины с учётом термодинамической вероятности соответствующих значений.

Несмотря на элементарность модели и наличие ряда допущений, рассматриваемая теория даёт правильный порядок величины ТКЛР.

Феноменологическая теория теплового расширения твёрдых тел

Рассмотрим термодинамический потенциал Гиббса простой термодинамической системы, подвергнутой всестороннему сжатию $G(p, T) = U - TS + pV$, где U - внутренняя энергия термодинамической системы, S - энтропия.

Поскольку $G(p, T)$ является функцией состояния, её прирост $dG = -SdT + Vdp$ является полным дифференциалом, поэтому из условия равенства вторых смешанных производных имеем $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$. Преобразования с помощью якобианов дают $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ или $\frac{\beta}{\chi_T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$, где $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ - изотермическая сжимаемость.

Поскольку теплоёмкость при постоянном объёме $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, то $\beta = -\frac{C_V \chi_T}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$.

Перепишем полученное выражение в виде $\beta = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S \frac{C_V \chi_T}{V}$, где $-\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S = \gamma$.

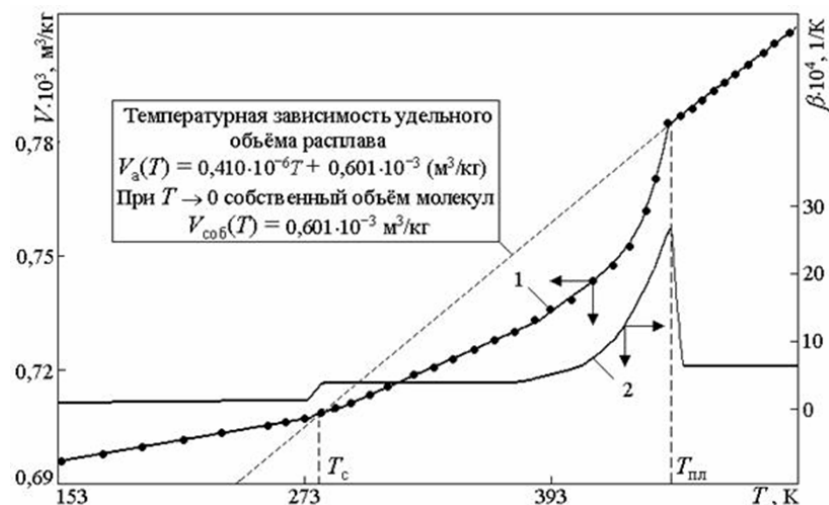
Здесь γ - параметр Грюнайзена, определяющий связь между частотами нормальных колебаний и объёмом твёрдого тела.

Получаем хорошо известное уравнение Грюнайзена $\beta = \gamma \frac{C_V \chi_T}{V}$, из которого вытекает, что ТКОР пропорционален теплоёмкости. Грюнайзен показал, что γ является слабоменяющейся функцией объёма, строго определённой для данного вещества, и по порядку величины колеблется от 1 до 3.

Тепловое расширение полимеров

Для большинства полимеров простым и точным методом изучения процессов структурных превращения (стеклования, плавления, кристаллизации, рекристаллизации и т.д.) являются измерения температурных зависимостей удельного объема. Достоинство этого метода в возможности строгого контроля температуры при очень медленном изменении температуры.

На рисунке представлены температурные зависимости удельного объема и ТКОР поли-3,3-бис(хлорметил)оксациклобутана (пентапласта).

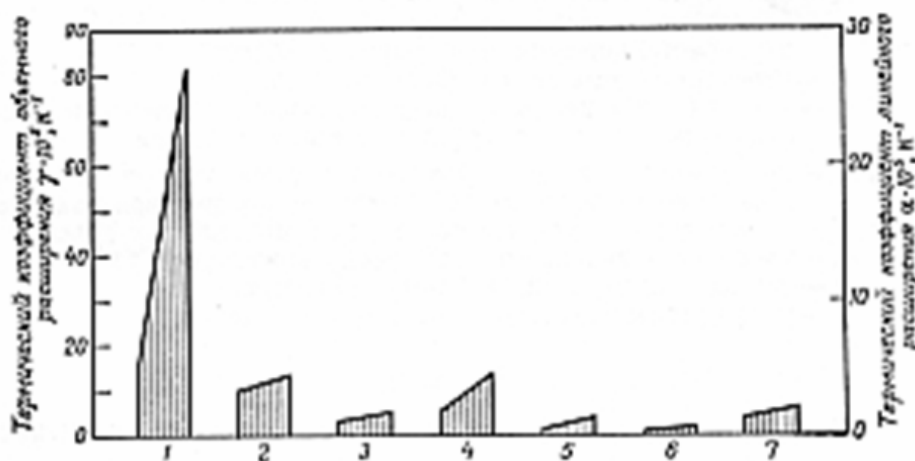


Ниже и выше температуры стеклования дилатометрическая кривая практически линейна, однако после расстеклования ТКОР ($\beta_{ж}$) увеличивается примерно в два раза. Отклонения от линейности существенны выше 140°C и связаны с началом процессов предплавления несовершенной малоупорядоченной структуры. Выше 160°C плавится

основная кристаллическая структура пентапласта, и процесс этот завершается при 176°C резким переходом к линейной температурной зависимости удельного объема расплава. Интерполяция прямой расплава к $T = 0$, дает значение собственного объема (V_{cob}) атомов полимера. Следует обратить внимание, что интерполированная прямая пересекает дилатометрическую кривую при температуре стеклования. Дилатометрические данные позволяют определить такой важнейший структурный параметр полимера, как свободный объём (V_f): $V_f = V_{сум} - V_{cob}$, где $V_{сум}$ - суммарный объём полимера, определяемый в эксперименте; V_{cob} - собственный объём молекул, отвечающий наиболее плотной упаковке молекул при 0 К. Собственный объём молекул связан не только с вандерваальсовским радиусом, но и включает флуктуационный объём, на который влияет тепловое колебательное движение.

Температура стеклования в теории свободного объёма - это температура, ниже которой свободный объём становится постоянным и при дальнейшем охлаждении не уменьшается. Ниже этой температуры подвижность пустот ограничивается и движение имеет место только в занятом (собственном) объёме. Доля свободного объёма (f_c) равняется $f_c = V_f / (V_f + V_{cob})$. При температуре стеклования доля свободного объёма составляет 0,025.

На Рисунке ниже изображены пределы изменения ТКОР различных материалов



Показатели теплового расширения ряда материалов

1—полимерные материалы ; 2 — древесина; 3- бетон; 4- металлы; 5 — минеральное стекловолокно; 6 — драгоценные камни; 7 — ткани зубов.

Тепловое расширение композиций

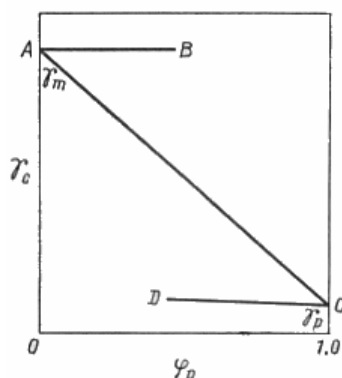
Коэффициенты объемного термического расширения КМ рассчитываются с помощью различных формул смешения, простейшей из которых является линейное правило смеси

$\gamma_c = \gamma_m \phi_m + \gamma_p \phi_p$, где ϕ_m и ϕ_p – объемные доли фаз. Рассмотрим некоторые частные случаи

Отсутствие адгезии между фазами. В этом случае матрица расширяется независимо от частиц наполнителя – прямая АВ на следующем рисунке.

Жидкая матрица. Если матрица ведет себя как жидкость, как например, каучук, выполняется линейное правило смеси - прямая АС на следующем рисунке.

Дисперсная фаза в виде сферических частиц. Некоторые расчетные формулы и допущения, сделанные при их выводе, приведены в таблице ниже.



Зависимость γ_c от γ_p для композиций с жидкой матрицей при отсутствии адгезионного взаимодействия между фазами:

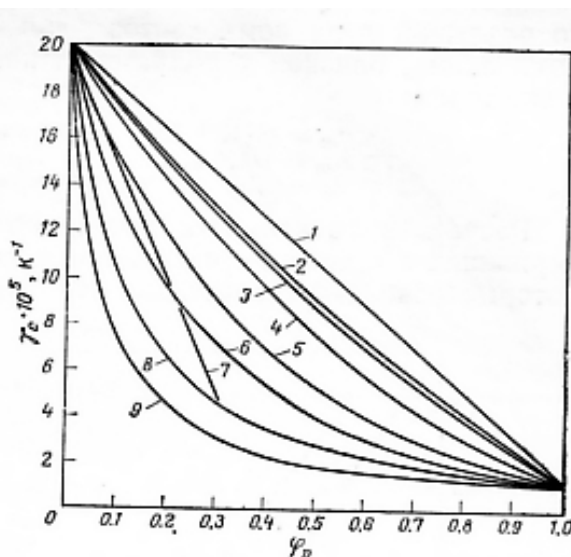
AB — при отсутствии адгезии; AC — расчетная зависимость по простому правилу смеси; CD — наименьшие значения γ соответствующие непрерывной фазе наполнителя.

**Формулы для расчета термических коэффициентов
расширения композиций, содержащих дисперсные частицы
произвольной формы**

Формула	Допущения, сделанные при выводе формулы
<p><i>Тернера:</i></p> $\gamma_c = \frac{\gamma_m \Phi_m K_m + \gamma_p \Phi_p K_p}{\Phi_m K_m + \Phi_p K_p}$ <p>или $\gamma_c = \frac{\gamma_m \Phi_m E_m + \gamma_p \Phi_p E_p}{\Phi_m E_m + \Phi_p E_p}$</p> <p>если $\nu_m = \nu_p$</p> <p><i>Томаса:</i></p> $\gamma_c^a = \Phi_m \gamma_m^a + \Phi_p \gamma_p^a$ <p>где a может изменяться от $+1$ до -1</p> <p><i>Крибба:</i></p> $\gamma_c = \theta_1 \gamma_m + \theta_2 \gamma_p$ <p>где $\theta_1 = \frac{K_m (K_c - K_p)}{K_c (K_m - K_p)}$</p> <p>и</p> $\theta_2 = \frac{K_p (K_m - K_c)}{K_c (K_m - K_p)}$ <p><i>Дэнхэма:</i></p> $\gamma_c = \gamma_p + \frac{(\gamma_m - \gamma_p)}{1 + \left(\frac{E_p}{E_m} \right) \left(\frac{\Phi_p}{\Phi_m} \right)}$ <p><i>Гоббса:</i></p> $\gamma_c = A \gamma_m + B \gamma_p$ <p>где $A = \frac{K_H (K_m + 2K_p) - K_m K_p}{K_H (K_m + K_p)}$</p> <p>и</p> $B = \frac{K_p (K_m - K_H)}{K_H (K_m + K_p)}$	<p>Композиция — гомогенная; отсутствие остаточных напряжений во всем объеме материала; одинаковая относительная деформация в матрице и наполнителе; отсутствие сдвиговых деформаций</p> <p>Распределение частиц — любое при правильном расчете K_c, упругое поведение компонентов — гуковское</p> <p>Композиция — гомогенная, $\nu_m = \nu_p$</p> <p>Распределение частиц — любое при правильном расчете K_c, упругое поведение компонентов — гуковское</p>

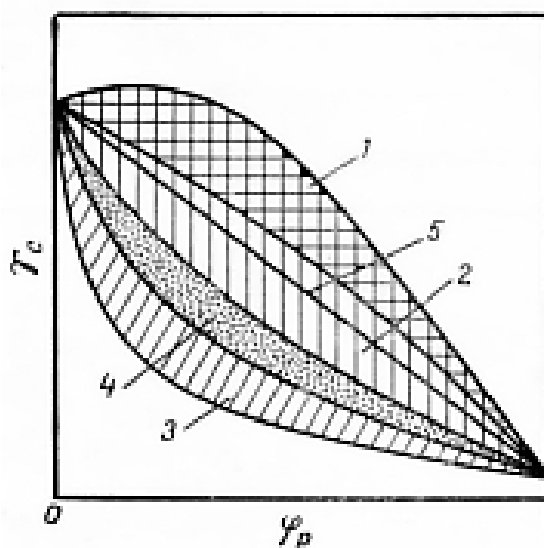
Здесь E — модуль Юнга, K — объемный модуль упругости, G — модуль упругости при сдвиге.

На следующем рисунке изображены расчетные зависимости КОТР, полученные с помощью этих формул, для гипотетического композиционного материала, имеющего следующие параметры - $\gamma_m = 20 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\gamma_p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $K_m = 4 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$, $K_p = 4 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$, $\nu_m = 0.33$, $\nu_p = 0.17$. Характеристики такого материала приблизительно соответствуют КМ полиамид + стеклянные волокна.



Расчетная зависимость γ_c от ϕ_p для гипотетического композиционного материала:

1 — по линейной формуле правила смеси, по формулам Таммалы, Крибба (нижние граничные значения по Рейссу); 2 — по формуле Крибба (верхние граничные значения по Хиллу); 3 — по формулам Кернера, Венга и Квея; 4 — по формуле Томаса ($a=0.5$); 5 — по формуле Томаса ($a=1.0$); 6 — по формулам Крибба (нижние граничные значения по Хиллу) и Блэкберна; 7 — по формуле Гоббса (только для низких объемных долей наполнителя); 8 — по формуле Тернера с использованием объемного модуля K ; по формуле Крибба (граничные значения по Фойгту); 9 — по формулам Тернера с использованием модуля Юнга E , Томаса ($a=-1$) и Дэнхэма.



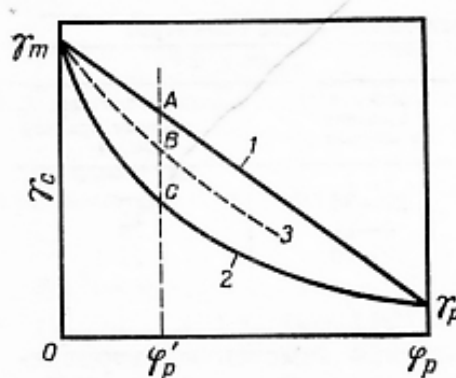
Обобщенная зависимость термического коэффициента объемного расширения наполненных полимеров от ϕ_p , составленная по литературным данным.

1 — ПТФЭ, наполненный различными неорганическими порошками; 2 — термопласты, наполненные различными неорганическими порошками; 3 — термореактивные смолы, армированные стеклянными тканями; 4 — термопласты, наполненные стеклянными волокнами; 5 — линия, соответствующая простому правилу смеси.

На рисунке выше обобщены экспериментальные данные для большого числа КМ с различными матрицами и наполнителями. Анализ этих данных позволяет сделать некоторые обобщения:

1. расширение полимеров можно значительно уменьшить выбором соответствующего наполнителя (наибольший эффект достигается при использовании стеклянных волокон и тканей).
2. Использование порошкообразных наполнителей дает меньший эффект, однако полученные результаты имеют большой разброс.
3. Поведение ПТФЭ резко отличается от поведения других полимеров, что по-видимому связано с малой адгезией между ПТФЭ и частицами наполнителей.

Влияние взаимодействия полимер-наполнитель



Определение коэффициента взаимодействия b (при $\phi_p = \phi_p'$ положение экспериментальной точки В определяется соотношением $b=AB/AC$):

1 — прямая, соответствующая простому правилу смеси; 2 — кривая, соответствующая формуле Тернера; 3 — экспериментальная кривая.

Влияние взаимодействия полимер-наполнитель может характеризоваться отклонением концентрационной зависимости КОТР от простого правила смеси и формулы Тернера, как показано на рисунке выше. Тогда концентрационная зависимость описывается следующими формулами, где b — коэффициент взаимодействия.

$$\gamma_c = \gamma_m \phi_m + \gamma_p \phi_p - b \left(\gamma_m \phi_m + \gamma_p \phi_p - \frac{\gamma_m \phi_m K_m + \gamma_p \phi_p K_p}{\phi_m K_m + \phi_p K_p} \right)$$

$$\gamma_c = \gamma_{cL} - b(\gamma_{cL} - \gamma_{cT})$$

Чем больше b , тем больше отклонение от простого правила смеси и больше влияние наполнителя.

Влияние свойств матрицы

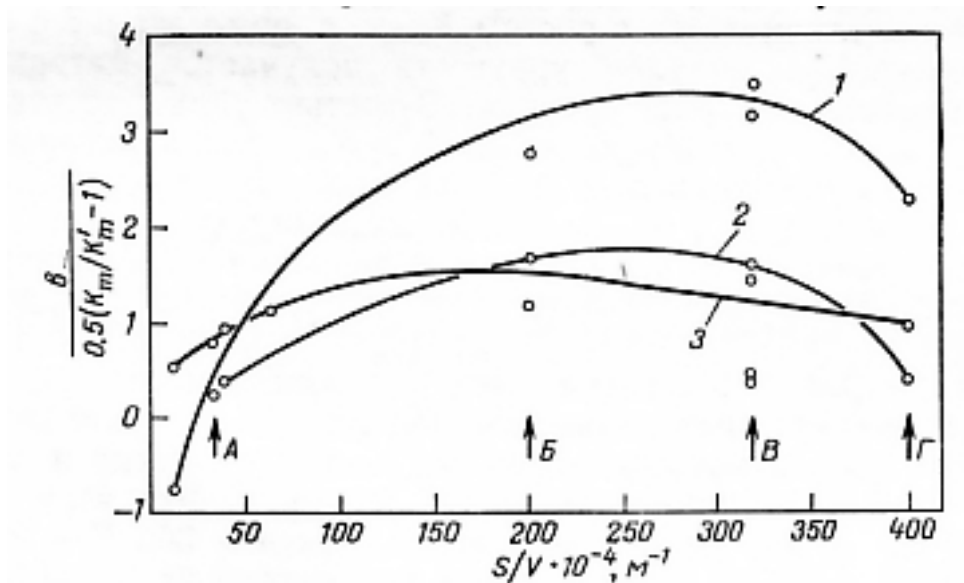
Влияние свойств матрицы можно оценить с помощью следующего эмпирического соотношения:

$$b = 0.5 \left(\frac{K_m}{K_m^0} - 1 \right)$$

Здесь $K_m^0 = 3 \times 10^9$ Н/м². Коэффициент b существенным образом зависит от K_m .

Влияние формы частиц наполнителя

Форма частиц наполнителя оказывает большое влияние на тепловое расширение полимерных КМ, как показывает следующий рисунок.

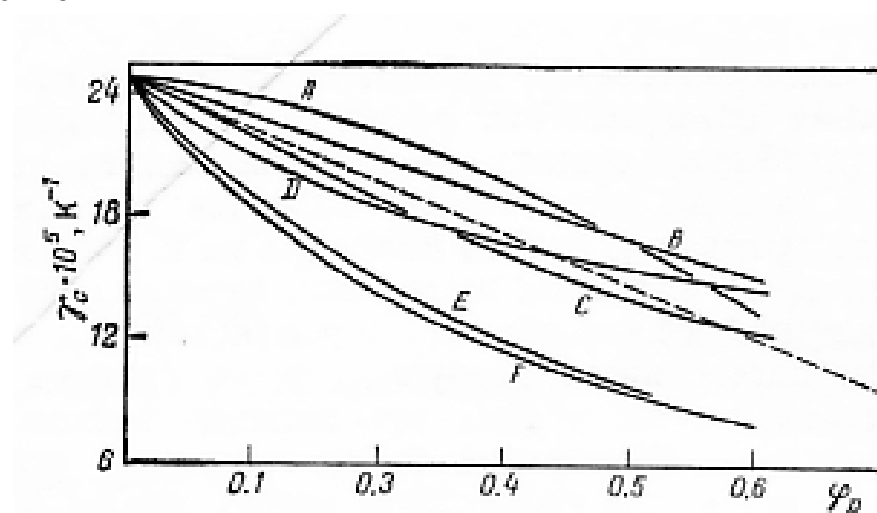


Зависимости коэффициента взаимодействия b с учетом K_m от отношения площади поверхности к объему частиц наполнителя (S/V):

1—полиамид 12; 2— ПЭНП; 3 — ненасыщенный полиэфир. Области S/V соответствуют: А — стеклосферам; Б — чешуйкам; В — волокнам; Г — порошкам.

Влияние адгезии

Большое влияние явлений на границе раздела наполнитель-матрица на тепловое расширение полимерных КМ иллюстрирует рисунок, демонстрирующий влияние обработки поверхности частиц наполнителя на термические коэффициенты расширения стеклопластиков.



Влияние обработки поверхности частиц стеклянного наполнителя на термические коэффициенты расширения стеклопластиков на основе полиэфирной смолы:

А — ПТФЭ; В — аминосилом А 1100; С — этоксисилом А 174; D — этоксисилом А 172; Е — без обработки; F — травление; пунктирная прямая соответствует простому правилу смеси (303 К).

Анизотропные композиты

Тепловое расширение анизотропных КМ были проанализированы Грещуком, который вывел расчетные формулы исходя из равновесия сил и соответствия деформаций:

$$\alpha_{ac} = \frac{1}{E_{ac}} [\alpha_m (1 - \varphi_p) E_m + \alpha_p \varphi_p E_p]$$

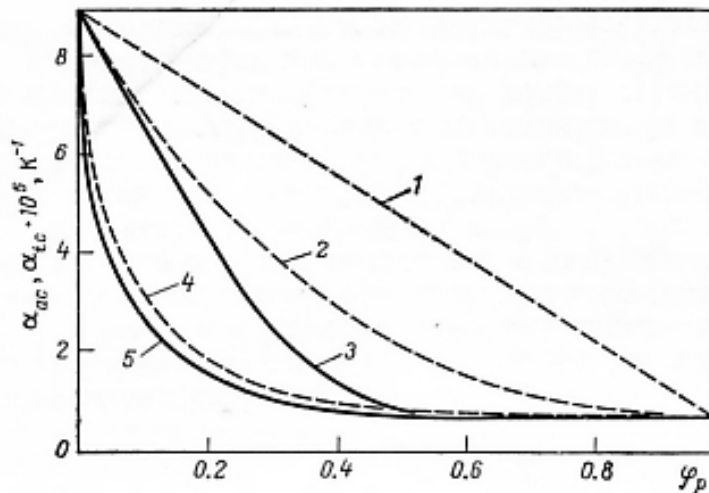
$$\alpha_{tc} = \frac{1}{E_{tc}} [\alpha_0 E_0 \beta + \alpha_m E_m (1 - \beta)]$$

$$\alpha_0 = \alpha_m (1 - 2\beta) + 2\alpha_0 \beta - \nu_m (\alpha_p - \alpha_m) (1 - 2\beta)$$

$$E_0 = E_m E_p / [E_p (1 - 2\beta) + 2E_m \beta], \beta = \sqrt{\varphi_p / \pi}$$

Здесь E_{ac} – продольный модуль упругости, E_{tc} – трансверсальный модуль упругости.

На следующем рисунке сравниваются экспериментальные и расчетные зависимости КОТР стеклопластиков, демонстрирующие неплохое согласие, в особенности в продольном направлении.



Экспериментальные и расчетные зависимости α_{ac} и α_{tc} от φ_p для однонаправленных стекловолоконитов: 1 - расчетные по простому правилу смеси; 2 — расчетные по формуле Грещука (α_{tc}); 3- экспериментальные (α_{tc}); 4 — расчетные по формуле Грещука (α_{ac}); 5 — экспериментальные (α_{ac}).

Теплоемкость полимеров и КМ

Молярная теплоёмкость C_V при постоянном объёме и постоянном количестве молей определяется следующим способом:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \nu}$$

Теплоёмкость единицы массы вещества называют удельной теплоёмкостью

$$c_V = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \nu}, C_p = C_V + \frac{TV\beta^2}{\chi}$$

Здесь β - коэффициент объёмного расширения, χ - коэффициент изотермического сжатия.

Дебай предложил рассматривать твердое тело как упругую трёхмерную среду (непрерывный однородный трёхмерный континуум), и получил выражение для частот

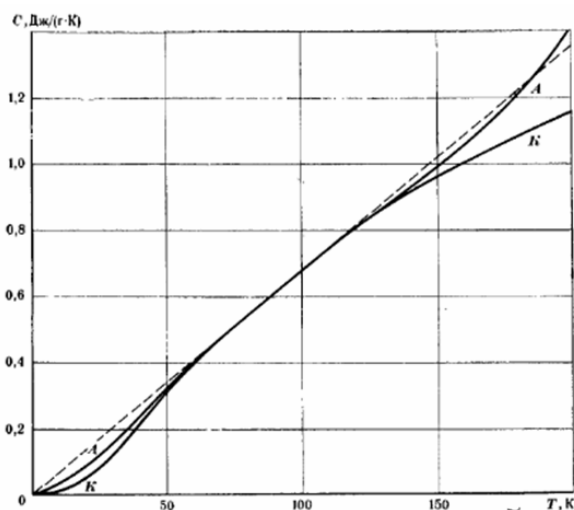
колебаний, которые могут существовать в такой системе. Дискретный характер кристаллической решетки и её атомная структура учитывались лишь тем, что количество возможных частот колебаний решетки было ограничено количеством $3N$ степеней свободы N атомов, которые составляют решетку. Дебай предложил рассматривать акустический спектр твердого тела как спектр однородной упругой среды с учётом того, что количество независимых упругих волн, которые возникают в результате колебаний N атомов решетки, равняется $3N$. Однако выше 15 К закон кубов Дебая для полимеров не работает.

Поэтому для полимеров были предложены следующие улучшенные модели
Теория Тарасова – учитывает наличие линейных или двумерных структур с сильным или слабым взаимодействием.

Теория Лифшица – модификация теории Тарасова учетом поперечной жесткости линейных структур.

Теория Хечта-Стокмайера – принимает во внимание модель полимерного кристалла с вытянутыми цепями и учитывает межцепное взаимодействие.

На следующем рисунке изображена температурная зависимость теплоемкости ПЭ.



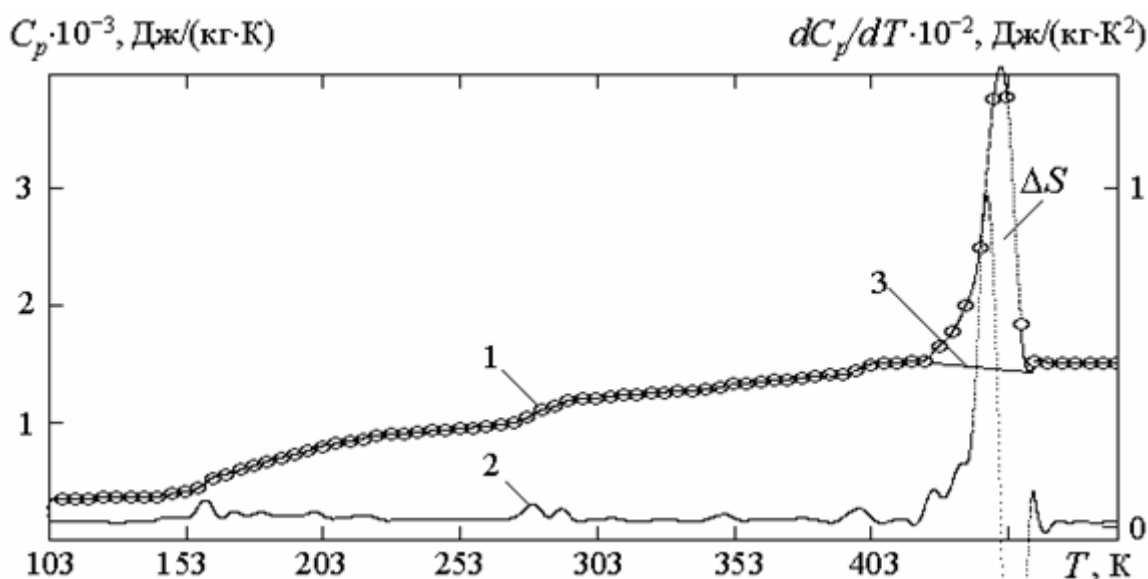
Теплоемкость полностью кристаллического ПЭ (К) и полностью аморфного ПЭ (А).

Теплоёмкости C_V и C_p – величины экстенсивные. Следовательно, полные теплоёмкости C_V и C_p простой смеси из N компонентов могут быть выражены через парциальные молярные теплоёмкости отдельных компонентов

$$C_V(T, V, \dots, v_i, \dots) = \sum_{i=1}^N v_i \left(\frac{\partial C_V}{\partial v_i} \right)_{T, p, \dots, v_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^N v_i C_{Vi}$$

Полимеры всегда нужно рассматривать как смеси, потому что четкое фракционирование их на отдельные компоненты, которые имеют определенную длину цепи молекулы, практически невозможное. Однако в первом приближении можно считать, что коэффициент активности каждого отдельного такого компонента не зависит от температуры. В этом случае избыточная теплоёмкость равняется нулю и теплоёмкость при постоянном давлении и постоянном составе смеси можно представить как сумму

парциальных молярных стандартных теплоёмкостей, значения которых не зависят от состава смеси.



Температурные зависимости удельной теплоемкости (1) производной от удельной теплоемкости по температуре (2) пентапласта. Прямая (3) ограничивает площадь теплового эффекта.

На рисунке выше изображена температурная зависимость удельной теплоёмкости и первой производной от удельной теплоёмкости по температуре ненаполненного пентапласта. Дифференциальная кривая очень чувствительная к любым изменениям, происходящим со структурой полимера в процессе нагревания.

В температурном интервале $-170 \div -120^\circ\text{C}$ зависимость удельной теплоемкости имеет линейный характер. Первый пик на дифференциальной кривой в температурном интервале $-120 \div -105^\circ\text{C}$ имеет кинетический характер и отвечает размораживанию колебательного движения боковых групп.

В интервале температур $-105 \div 5^\circ\text{C}$ теплоемкость пентапласта постепенно растет, а зависимость первой производной от удельной теплоемкости по температуре аппроксимируется практически линейной зависимостью, с небольшим негативным коэффициентом. Далее на кривой температурной зависимости теплоемкости пентапласта в интервале температур $5 \div 20^\circ\text{C}$ мы наблюдаем скачок теплоемкости, соответствующий основному кинетическому переходу размораживание сегментальной подвижности макроцепей.

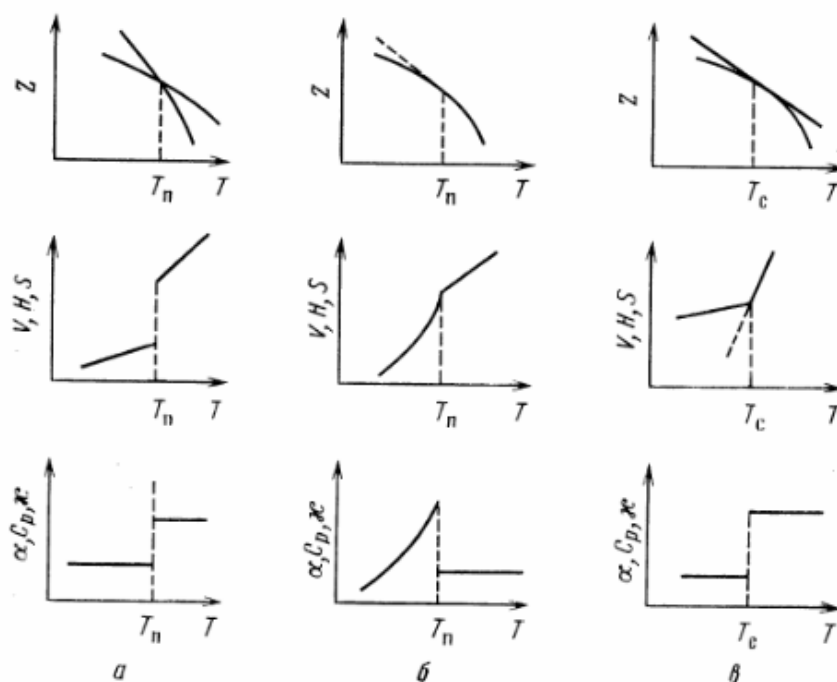
Следующий пик на дифференциальной кривой в температурном интервале $20 \div 25^\circ\text{C}$ отвечает плавлению малоупорядоченных структур, которые сформировались в результате длительной выдержки (отжига) при комнатной температуре. Пик на кривой температурной зависимости теплоёмкости пентапласта в температурном интервале $150 \div 190^\circ\text{C}$ отвечает основному фазовому переходу плавления. Его площадь, как отмечалось выше, пропорциональная тепловому эффекту фазового перехода.

Исследование фазовых и др. переходов с помощью теплофизических методов

Согласно термодинамической классификации фазовых переходов (превращений) порядок (род) перехода определяется условием прерывности соответствующих производных термодинамического потенциала по температуре и давлению при непрерывном изменении самого термодинамического потенциала. При этом производные более высокого порядка обращаются в бесконечность. Обычно ограничиваются рассмотрением переходов первого и второго рода, часто встречающихся в природе. Фазовые переходы первого рода протекают при определенной температуре в условиях равновесного сосуществования обеих фаз. Они характеризуются разрывами на температурных зависимостях энтальпии, энтропии и объема (рис. ниже). Типичными фазовыми переходами первого рода являются процессы плавления и испарения.

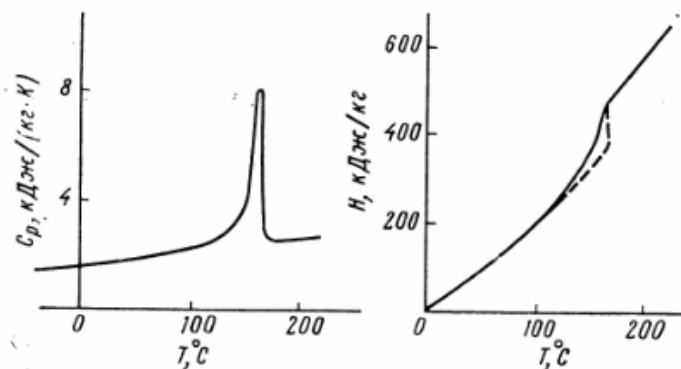
Для фазовых переходов второго рода характерны непрерывные кривые энтальпии, энтропии и объема и разрывы на температурных зависимостях вторых производных: теплоемкости, теплового расширения и сжимаемости. К фазовым переходам второго рода относятся переходы порядок — беспорядок в некоторых сплавах, изменения в ферромагнитных и антиферромагнитных веществах в точке Кюри.

Согласно современным представлениям процесс стеклования является не фазовым переходом, а постепенным переходом от равновесной структуры жидкости к метастабильной (квазиравновесной) вследствие «замораживания» трансляционной подвижности молекул или их частей. Согласно классификации Бойера, температурные переходы и релаксационные явления в полимерах могут быть сгруппированы следующим образом: 1) плавление ($T_{пл}$); 2) стеклование (T_c); 3) превращения в стеклообразном состоянии ($T < T_c$); 4) промежуточные превращения ($T_c < T < T_{пл}$).



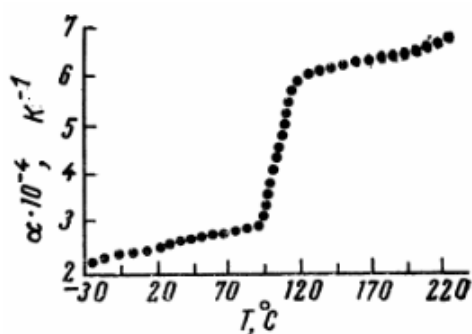
Изменение термодинамического потенциала и его производных при фазовых переходах первого (а), второго (б) и стекловании (в).

Частичное плавление в полимерах приводит к характерному изменению теплоемкости в области плавления. На температурной зависимости теплоемкости это отражается следующим образом. Значения удельной теплоемкости начинают возрастать (сначала медленно, а затем быстрее), и на кривой появляется пик с конечным максимумом/



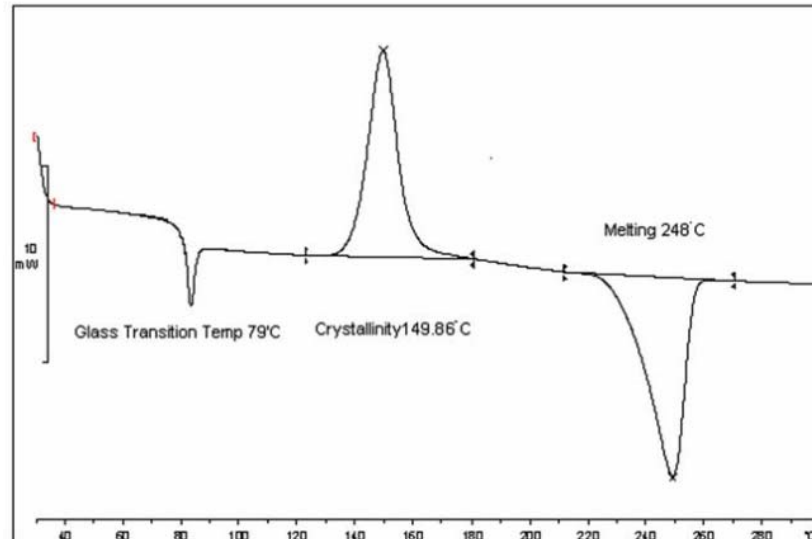
Температурная зависимость теплоемкости (а) и энтальпии (б) изотактического полипропилена в области плавления. Пунктиром отмечен гипотетический ход кривой для случая плавления в точке.

Многочисленные исследования температурной зависимости теплоемкости и термического коэффициента расширения низкомолекулярных и высокомолекулярных стекол показывают, что в области стеклования наблюдается скачкообразное изменение этих величин.



Температурная зависимость термического коэффициента объемного расширения полициклогексилметакрилата в области стеклования.

На следующем рисунке показана общая картина изменения теплоемкости полиметилметакрилата с температурой, иллюстрирующая возможность исследования переходов в полимерах и КМ с помощью теплофизических методов.



Теплопроводность полимеров и КМ

Аналитическое исследование теплопроводности сводится к изучению пространственно-временного изменения основной физической величины - температуры, характерной для данного явления, т.е. к нахождению зависимости $T = f(x, y, z, t)$, где x, y, z - пространственные координаты, t - время.

$T = f(x, y, z, t)$

$\text{grad}T = \vec{l}_n \frac{\partial T}{\partial n}$ Градиент температуры

Тепловой поток

$\vec{q} = (-\vec{l}_n) \frac{dQ}{dt} \frac{1}{S},$

Закон Фурье

$\vec{q} = -\lambda \cdot \vec{l}_n \frac{\partial T}{\partial n}$

$\vec{q} = -\lambda \text{grad}T$

$T_1 > T_2 > T_3$

Опыт показывает, что передача тепла теплопроводностью происходит по нормали к изотермической поверхности от мест с большей температурой к местам с меньшей температурой. Количества тепла, проходящее в единицу времени и отнесенное к единице площади изотермической поверхности, называется плотностью теплового потока:

$$\vec{q} = (-\vec{l}_n) \frac{\delta Q}{dt} \frac{1}{S}$$

Основной закон теплопроводности (закон Фурье) может быть сформулирован следующим образом: плотность теплового потока прямо пропорциональна градиенту температуры $\vec{q} = -\lambda \text{grad } T = -a \text{grad } H$, где коэффициент пропорциональности λ называют теплопроводностью.

Теплопроводность равна количеству тепла, протекающего в единицу времени через единицу поверхности, при перепаде температуры на единицу длины нормали, равному одному кельвину. H - энтальпия единицы объема. a - коэффициент пропорциональности, называемый температуропроводностью. Температуропроводность является коэффициентом диффузии внутренней энергии (a_v , при $V = \text{const}$) или энтальпии (a_p , при $p = \text{const}$). В аналитической теории теплопроводности твердых тел температуропроводности считают одинаковыми независимо от условий сопряжения тела с окружающей средой: $a = a_v = a_p = \lambda / c\rho$, где c - удельная теплоемкость, ρ - плотность.

Твердые тела по механизму теплопереноса делят на три группы:

- диэлектрики, в которых теплопроводность обусловлена решетчатыми колебаниями;
- металлы, за перенос тепла в которых в основном отвечают электроны;
- плохо проводящие вещества, совмещающие оба вида теплопроводности.

Перенос тепла, с позиций фононной теории, можно представить как распространение энергии посредством движения фронта упругой тепловой волны смещения, который распространяется со скоростью звука.

В расположении атомов и молекул в аморфных диэлектриках отсутствует дальний порядок, и можно предположить, что рассеяние фононов на границах атомов здесь преобладает при всех температурах. Средняя длина свободного пробега фононов в аморфных телах меньше, чем в кристаллических, соизмерима с размерами связи и при комнатной и более высокой температуре почти не зависит от температуры.

Теплопроводность аморфных диэлектриков характеризуется более низкими абсолютными значениями, по сравнению с кристаллическими. При $T > \Theta_D$ когда длина свободного пробега мало зависит от температуры, теплопроводность изменяется пропорционально удельной теплоемкости. (Θ_D - температура Дебая, при которой реализуется весь спектр колебаний). При более низких температурах зависимость переходит в четко выраженное плато (в области $5 \div 20$ К) и затем уменьшается приблизительно по закону квадратов.

Для аморфных полимеров характерно возрастание теплопроводности при повышении температуры до температуры стеклования T_c .

Фононная модель теплопроводности дает вполне приемлемое качественное объяснение поведения большинства реальных тел. Однако, она не в состоянии объяснить ни абсолютное значение λ , ни реальную ее температурную зависимость.

Выводы фононной теории в целом приемлемы и для полимеров, однако, необходимо учитывать их специфику, заключающуюся прежде всего в:

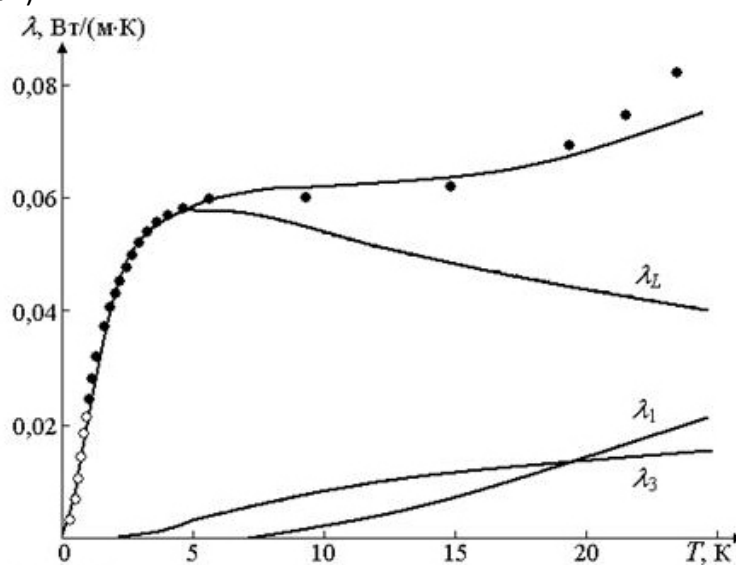
- анизотропии внутри и межмолекулярных взаимодействий;
- плотности упаковки и спектре упорядочения макромолекул;
- гибкости молекулярных цепей и молекулярной подвижности;

- степени кристалличности;
- размерах кристаллитов, сферолитов и других структурных единиц;
- дефектности структуры и т. д.

Большая часть исследований теплопроводности полимерных проводилась в области температур близких к комнатной. Целью этих исследований было установление зависимости теплопроводности от структуры, химического состава и температуры.

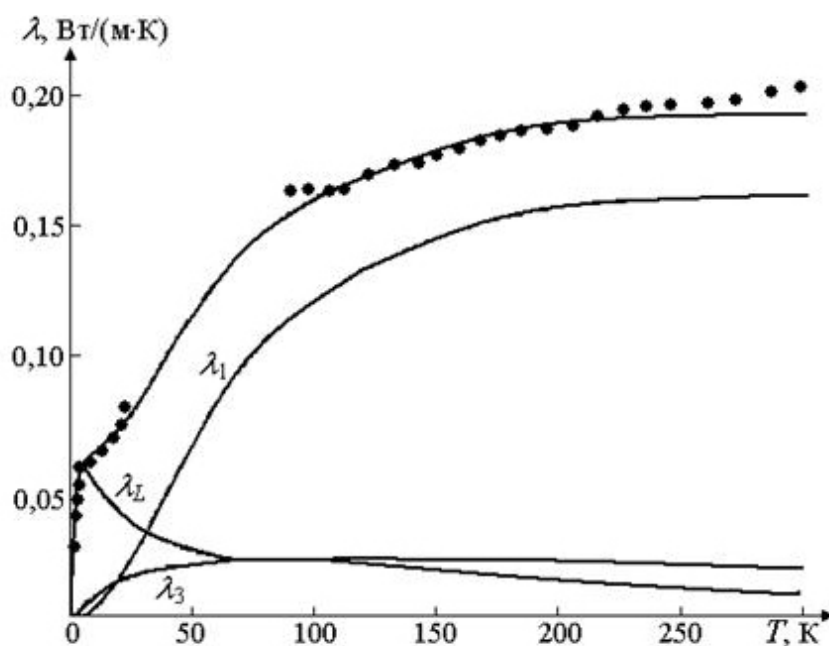
Для аморфных полимеров обычно наблюдается рост теплопроводности с увеличением температуры от низких значений к температуре стеклования T_c . Выше T_c теплопроводность уменьшается.

На рисунке ниже проведено сравнение экспериментальных значений теплопроводности (точки) аморфного полимера - полиметилметакрилата с расчётами (сплошная кривая).



Температурная зависимость теплопроводности полиметилметакрилата при низких температурах (λ_L - часть теплопроводности, обусловленная трехмерными продольными колебаниями; λ_3 - вклад в теплопроводность трехмерных поперечных колебаний; λ_1 - вклад в теплопроводность одномерных колебаний).

Совпадение эксперимента с рассчитанными значениями для этого аморфного полимера вполне удовлетворительное. Следовательно, вклад поперечных колебаний трёхмерной решётки при низких температурах очень мал. Видно, что очень низких температурах теплопроводность полиметилметакрилата определяется практически только продольными волнами. Однако с повышением температуры определяющим становится вклад в теплопроводность одномерных колебаний:



Температурная зависимость теплопроводности полиметилметакрилата в широком интервале температур (λ_L - часть теплопроводности, обусловленная трехмерными продольными колебаниями; λ_3 - вклад в теплопроводность трехмерных поперечных колебаний; λ_1 - вклад в теплопроводность одномерных колебаний).

Это позволяет объяснить значительный рост при достаточно высоких температурах теплопроводности в зависимости от степени ориентации полимера.

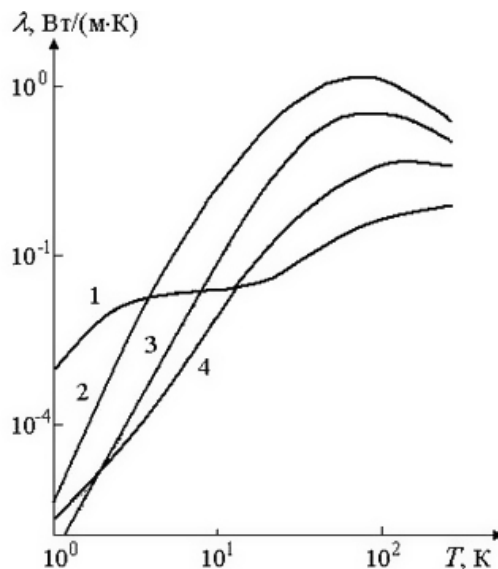
Теплопроводность частично-кристаллического полимера может быть рассчитана через значения теплопроводностей кристаллических (λ_k), аморфных (λ_a) областей и степени кристалличности (χ) $\lambda = \chi\lambda_k + (1-\chi)\lambda_a$.

Айерман предложил проводить расчёты теплопроводности частично-кристаллических полимеров по формуле Максвелла для электропроводности смесей

$$\lambda = \frac{2\lambda_a + \lambda_k + 2\chi(\lambda_k - \lambda_a)}{2\lambda_a + \lambda_k - \chi(\lambda_k - \lambda_a)}$$

Температурные зависимости теплопроводности частично-кристаллического полиэтилена разной плотности (разной степени кристалличности) в сравнении теплопроводностью аморфного полиметилметакрилата представлены на рисунке ниже.

Полиэтилен при температуре приблизительно 100 К имеет чётко выраженный максимум на температурной зависимости теплопроводности, смещающийся в область высоких температур с понижением степени кристалличности. При этом значение максимальной теплопроводности уменьшается. Кривые температурных зависимостей теплопроводности частично-кристаллического полиэтилена для всех значений степени кристалличности имеют отрицательный наклон. Температурная зависимость теплопроводности аморфного полиметилметакрилата имеет положительный наклон во всём исследованном интервале. Исключение составляет лишь область полочки с практически нулевым наклоном.



Температурные зависимости теплопроводности аморфных и кристаллических полимеров при низких температурах: 1 - полиметилметакрилат; 2,3,4- полиэтилен плотностью 980, 960 и 920 кг/м³ соответственно.

Для ориентированных аморфных полимеров Айерман предлагает такое соотношение: $\frac{1}{\lambda_{\pi}} + \frac{2}{\lambda_{\pi\pi}} = \frac{3}{\lambda_0}$, где: λ_{π} - теплопроводность полимера вдоль оси ориентации; $\lambda_{\pi\pi}$ - теплопроводность полимера перпендикулярно оси ориентации; λ_0 - теплопроводность изотропного полимера.

К классическим решениям теории обобщенной проводимости относится уравнение Максвелла, рассчитавшего поле системы, состоящей из изотропной среды, в которую вкраплены посторонние частицы сферической формы. Расстояние между частицами предполагалось достаточно большим для того, чтобы можно было пренебречь их взаимодействием. Полученная расчетная формула имеет вид:

$$\lambda_{эфф} = \lambda_1 \left(\frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 - 2v(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 + v(\lambda_1 - \lambda_2)} \right), \text{ где } \lambda_{эфф} - \text{эффективная теплопроводность гетерогенной}$$

системы; λ_1 - теплопроводность непрерывной фазы; λ_2 - теплопроводность диспергированной фазы; v - объемная концентрация диспергированной фазы.

Не менее известны решения Оделевского для хаотически распределенных частиц и для матричной системы с кубическими включениями, центры которых образуют кубическую решетку, а грани параллельны.

Расчетная формула для статистической модели:

$$\lambda_{эфф} = \frac{(3v_1 - 1)\lambda_1 + (3v_2 - 1)\lambda_2}{4} + \sqrt{\left(\frac{(3v_1 - 1)\lambda_1 + (3v_2 - 1)\lambda_2}{4} \right)^2 + \frac{\lambda_1\lambda_2}{2}}, \text{ где } v_1 \text{ и } v_2 - \text{объемные}$$

концентрации компонентов; λ_1 и λ_2 - теплопроводность компонентов.

Для матричной модели при принятых выше обозначениях: $\lambda_{эфф} = \lambda_1 \left(1 + \frac{v}{\frac{1-v}{3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}} \right)$

Большое влияние на значение $\lambda_{эфф}$ оказывает форма вкрапленных частиц. Согласно теории Максвелла - Бургера – Эйкана $\lambda_{эфф} = \lambda_1 \left(\frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) L v_2}{1 + (L-1) v_1} \right)$

где L отражает влияние формы частиц. Для шаровых зерен: $L = \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}$, для частиц цилиндрической формы: $L = \frac{\lambda_2 + 5\lambda_1}{3(\lambda_1 + \lambda_2)}$, для частиц в форме тонких пластин: $L = \frac{\lambda_1 + 2\lambda_2}{3\lambda_1}$.

Представленные модели основываются на "парциальных" вкладах связующего и хаотически внедренных в него частиц наполнителя. Однако эксперимент показывает, что существенную роль в процессе теплопереноса в ПКМ играют не только свойства и относительное содержание индивидуальных компонентов, но и:

- агрегация частиц наполнителя, приводящая, при достижении концентрацией определенного порогового значения, к установлению проводящих "мостиков" между частицами и возникновению эффекта прыжковой проводимости;
- модификация физических свойств полимера на границе раздела, вследствие взаимодействия связующего с поверхностью частиц наполнителя;
- разрыхление связующего, определяющее наличие в композиции третьего компонента - пор.

Учет вкладов указанных механизмов модификации теплопереноса наиболее продуктивно реализуется в различных методах поэтапного усреднения. Суть методов сводится к тому, что в гетерогенной среде выделяется представительный элемент, в структуре которого моделируются все предполагаемые процессы теплопереноса. Затем эти элементы либо представляют вкрапленным в однородное связующее, с последующим перерасчетом концентрации наполнителя на концентрацию представительных элементов и расчетом эффективной теплопроводности, либо из представительных элементов моделируют наименьший агрегат, свойства которого, как правило, изотропные, считают тождественными свойствам композиции.

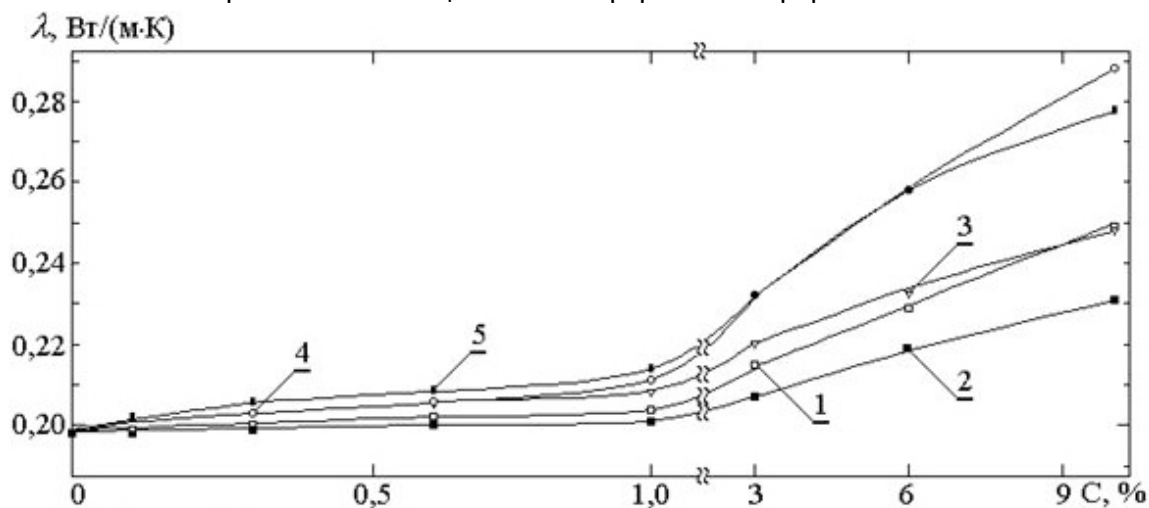
Эффект установления проводящих мостиков и наличия прыжковой проводимости неоднородных материалов с хаотическим распределением компонентов успешно моделируется с помощью метода исследования, получившего название теории протекания.

Теория протекания рассматривает хаотическое распределение проводящего компонента в непроводящей среде и дает концентрационную зависимость эффективной

теплопроводности ($\lambda_{эфф}$) в виде: $\lambda_{эфф} = \lambda_1 \left(\frac{v_1 - v_c}{1 - v_c} \right)^k$, где λ_1 - теплопроводность

проводящего компонента; u_1 – объёмная концентрация проводящей среды, u_c – критическая концентрация проводящей среды, выше которой необходимо учитывать контакт ее частиц. Предполагают $u_c = 0,15 \pm 0,03$; $k = 1,6 \pm 0,4$.

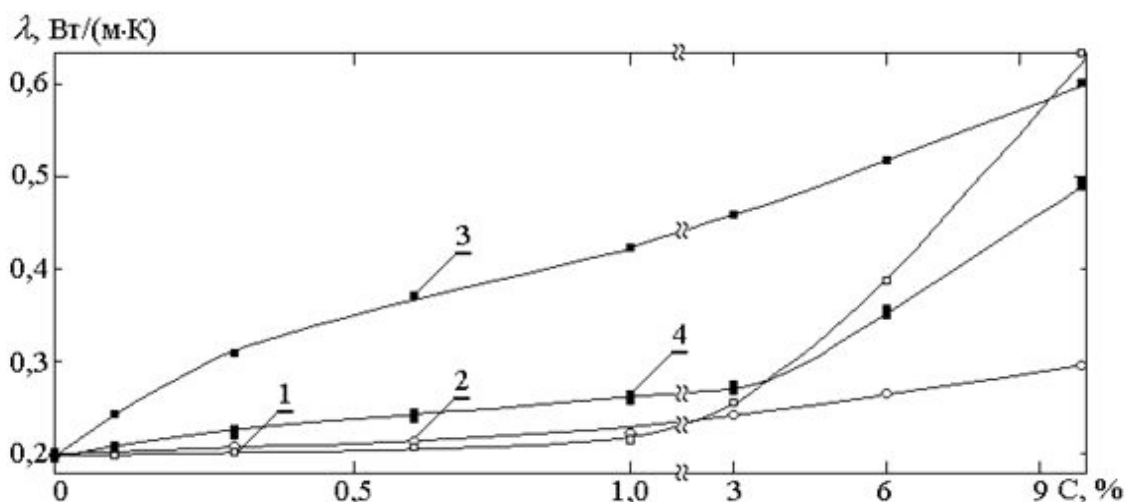
Экспериментальные данные удовлетворительно коррелируют с результатами расчетов по моделям обобщенной проводимости только в случае высокодисперсного наполнителя с изотропными частицами квазисферической формы:



Концентрационные зависимости теплопроводности пентапласта, наполненного стекловолокном: 1 - модель Оделевского; 2 - модель Дульнева, 3 - модель, учитывающая граничный слой и поры; 4 - модель, учитывающая игловидную форму частиц; 5 - эксперимент.

Однако и в этом случае необходимо учитывать специфику теплофизических свойств переходного слоя, формирующегося на границе «частица наполнителя-связующее». Для кристаллизующихся полимеров также необходимо учесть процессы структурообразования в связующем, индуцированные влиянием небольших концентраций наполнителя на энергетику процесса кристаллизации композиции из расплава.

Полученные соотношения хорошо описывают концентрационные зависимости ряда композиций на основе пентапласта с двуокисью титана, стекловолокном, нитридом бора графитом при небольших (до 9 % объемных) концентрациях наполнителя. При этом хорошо моделируются микроконцентрационные аномалии теплопроводности и перегиб концентрационной зависимости в области 1 - 3 % добавок.



Концентрационные зависимости теплопроводности пентапласта, наполненного графитом: 1 - модель Оделевского; 2 - модель, учитывающая граничный слой и поры, 3 - модель, учитывающая чешуйчатую форму частиц, 4 - эксперимент

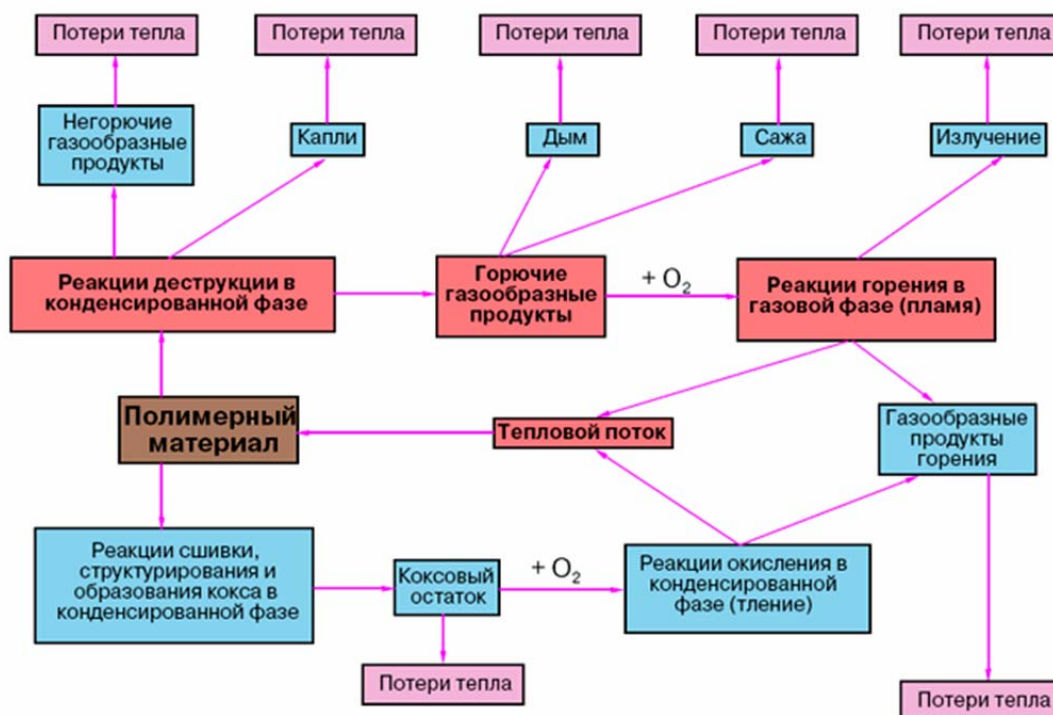
Завышенные экспериментальные результаты для стекловолокна, в сравнении с игольчатой моделью, объясняются структурирующим действием наполнителя на связующее при концентрациях добавок до 1 %, заниженные для графита, в сравнении с чешуйчатой моделью, - значительными отклонениями частиц графита от идеальной чешуйчатой формы.

Горение полимеров

Важным фактором, сдерживающим внедрение полимерных материалов, является их пожарная опасность, обусловленная горючестью и сопутствующими процессами. Пожарная опасность материалов и изделий из них определяется в технике следующими характеристиками: 1) горючестью, то есть способностью материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения; 2) дымовыделением при горении и воздействии пламени; 3) токсичностью продуктов горения и пиролиза - разложения вещества под действием высоких температур; 4) огнестойкостью конструкции, то есть способностью сохранять физико-механические (прочность, жесткость) и функциональные свойства изделия при воздействии пламени. В свою очередь, горючесть - это комплексная характеристика материала или конструкции. Она включает следующие величины: 1) температуру воспламенения или самовоспламенения; 2) скорости выгорания и распространения пламени по поверхности; 3) предельные параметры, характеризующие условия, при которых возможен самоподдерживающийся процесс горения, например состав атмосферы (кислородный индекс) или температура (температурный индекс).

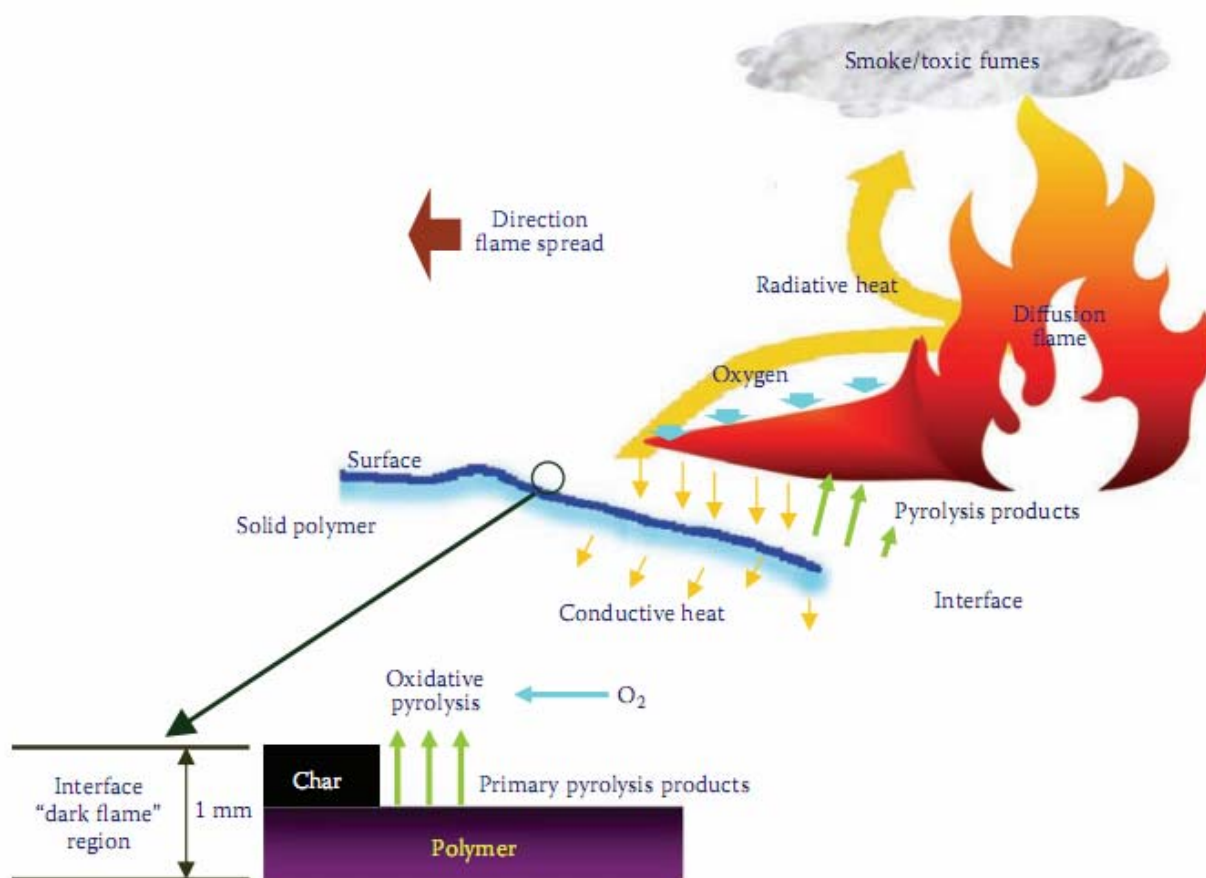
Перечисленные выше характеристики пожарной опасности и горючести часто являются противоречивыми и улучшение одного из свойств может сопровождаться ухудшением других. Кроме того, введение добавок, снижающих пожарную опасность полимерных материалов, обычно приводит к некоторому ухудшению физико-механических, диэлектрических и других эксплуатационных и технологических свойств, а также повышению стоимости материала. Поэтому снижение пожарной опасности

полимерных материалов является задачей по оптимизации комплекса характеристик создаваемого материала.



Горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс (схема выше), включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов: 1) газообразным веществам (горючим и негорючим) и 2) твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным). При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и пр.

Особенностью химии пламени является сложное пространственное распределение температуры и концентраций исходных и промежуточных веществ и продуктов, а также для большинства полимеров и КМ - наличие огромного числа разнообразных продуктов деструкции как в конденсированной, так и в газовой, предпламенной области. Все это чрезвычайно затрудняет экспериментальные исследования и создание строгих количественных теорий процессов горения полимеров, которые бы учитывали все химические и другие особенности конкретных систем. Тем не менее, для горения большинства полимерных материалов характерны некоторые общие качественные закономерности.



Процессы горения полимеров делятся на обычное газовое и гетерогенное горение, или тление (схема выше). В первом случае большая часть тепла, ответственного за поддержание самостоятельного химического превращения, выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимера. При этом область максимальной скорости выделения тепла (газовое пламя) обычно отстоит от поверхности на расстояние порядка миллиметров и более в зависимости от конкретных условий горения. Поверхность полимера в таком случае оказывается значительно холоднее области газового пламени. Температуры поверхности составляют 400 - 650 °С, а максимальные температуры в газовой фазе достигают 1100 - 1200 °С и более. При тлении же все тепло выделяется, главным образом, в поверхностном слое конденсированной фазы, где и наблюдаются максимальные температуры (800 - 900 °С).

При горении полимерных материалов окислителем является кислород воздуха, а горючим - водород и углеродсодержащие газообразные продукты деструкции полимера, которые в результате окисления превращаются в воду и углекислый газ или - при неполном окислении - в угарный газ (CO). Потоки горючего и окислителя в этом случае пространственно разделены, и химическая реакция их взаимодействия обычно лимитируется подачей реагентов к пламени диффузией или конвекцией. При горении полимеров наблюдаются критические явления, характерные вообще для процессов горения. Снижение температуры пламени по тем или иным причинам приводит к скачкообразному переходу от одного режима окисления - горения - к другому - очень медленному окислению. Эти режимы различаются между собой по скоростям на многие порядки.

Экспериментальный метод оценки горючести полимеров впервые предложил английский ученый Мартин. Образец в форме длинных брусков или цилиндров диаметром около 10 мм помещают в вертикальную трубу, в которую снизу подают кислород и азот в различном соотношении. Образец поджигают сверху газовой горелкой, после чего горелку убирают, и образец либо продолжает самостоятельно гореть, либо быстро затухает. Такие опыты проводят при различном составе газовой атмосферы, то есть различном соотношении кислорода и азота. Критическая концентрация кислорода в смеси (об.%), выше которой самостоятельное горение возможно, а ниже нет, называется кислородным индексом (КИ) и характеризует горючесть данного материала. Физическая суть метода заключается в том, что при уменьшении концентрации кислорода растет расход тепла на нагрев инертного газа - азота, уменьшается температура пламени и достигаются критические условия горения. В настоящее время этот метод широко используется экспериментаторами во всем мире.

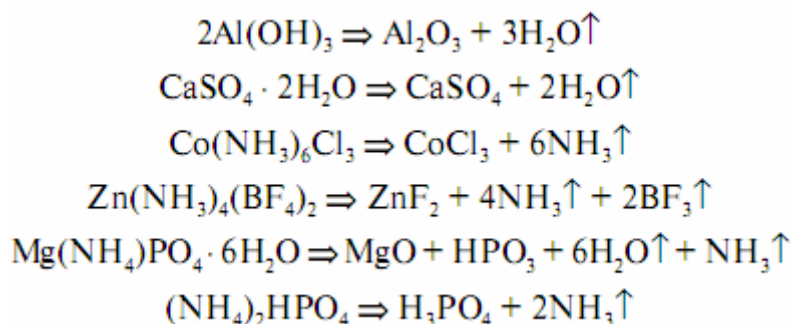
Анализ процесса горения, приведенный на схемах выше, позволяет понять и возможные пути снижения горючести полимерного материала. Следует отметить, что в большинстве случаев невозможно добиться того, чтобы органический полимер стал абсолютно негорючим материалом и не сгорал в интенсивном огне (пожаре). Однако большинство пожаров возникает от малокалорийных источников тепла и огня - сигарет, спичек, свечей, короткого замыкания. Поэтому очень важно понизить горючесть полимера, чтобы он медленнее загорался, медленнее распространялось пламя, а для загорания требовались бы более жесткие условия (более высокие значения температур, потока энергии и т.д.).

Снижение горючести полимерных материалов

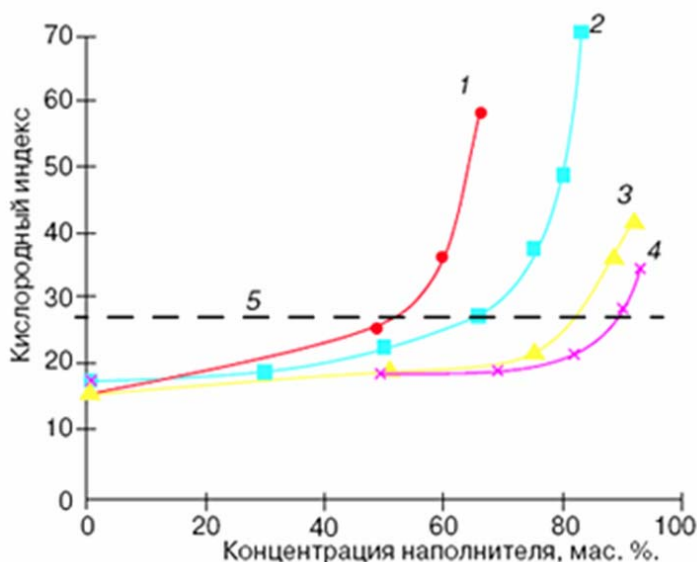
Все методы снижения горючести основаны на следующих принципах: 1) изменение теплового баланса пламени за счет увеличения различного рода теплопотерь; 2) снижение потока тепла от пламени на полимер за счет создания защитных слоев, например из образующегося кокса; 3) уменьшение скорости газификации полимера и 4) изменение соотношения горючих и негорючих продуктов разложения материала в пользу негорючих.

Наиболее простой способ изменения теплового баланса, увеличения потерь тепла - приклеивание полимера к поверхности теплопроводящего, например металлического, изделия. Если само изделие массивно, а толщина полимера невелика, горючесть конструкции может быть значительно ниже, чем самого полимера. Чем тоньше слой полимера, тем больше потери тепла через полимер в подложку и тем в более жестких условиях может происходить самостоятельное горение. Введение в полимер инертных наполнителей - еще один из способов снижения горючести полимерного материала. Под инертными наполнителями понимают такие, которые не оказывают существенного влияния на состав и количество продуктов пиролиза полимеров в газовой фазе и величину коксового остатка в условиях горения. Их можно разделить на две группы: 1) минеральные наполнители, устойчивые до температуры 1000 °С - оксиды металлов, фториды кальция и лития, силикаты, технический углерод, неорганическое стекло, порошкообразные металлы и т.п.; 2) вещества, разлагающиеся при температурах ниже

400 - 500 °С с поглощением тепла и обычно с выделением углекислого газа и/или паров воды, аммиака - гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты металлов, аммонийфосфаты и т.д. Некоторые примеры таких соединений и реакции их разложения приведены на схеме:



Дополнительное тепло при введении наполнителей первой группы тратится только на нагрев наполнителя от начальной температуры до температуры поверхности полимера. Однако в балансе тепла вклад такого нагрева невелик и изменение кислородного индекса при введении разумного количества наполнителя мало.



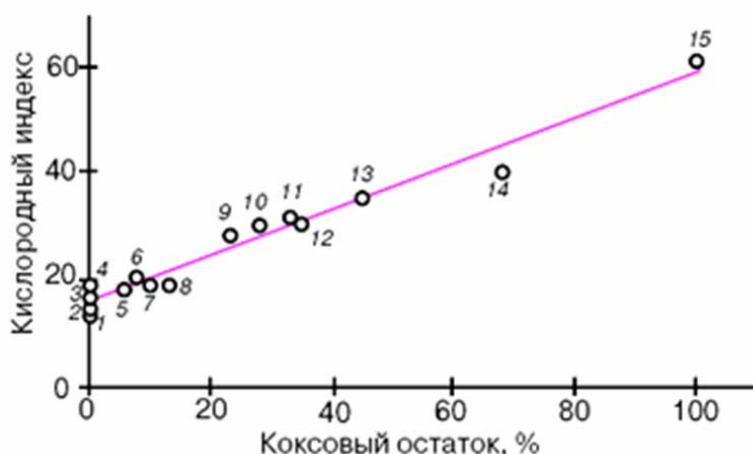
Зависимость горючести (КИ) полиоксиметилена (1, 3) и полиэтилена (2, 4) от концентрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1, 2) и Al_2O_3 (3, 4). Прямая 5 соответствует так называемому "самозатухающему" материалу (КИ=27)

На рисунке приведено изменение кислородного индекса при введении в полиэтилен и полиоксиметилена (полиформальдегид, полиацеталь) окиси алюминия (кривые 3 и 4 соответственно); штриховой линией (5) обозначен кислородный индекс материала, который может применяться в различных областях, например в строительстве, удовлетворяя международным стандартам по горючести (КИ = 27). Как видно, такая величина кислородного индекса достигается при степени наполнения 85 - 90 мас. %. Однако при таких степенях наполнения материал становится слишком хрупким, его физико-механические свойства ухудшаются. Исключения могут составить некоторые материалы строительного назначения, получаемые прессованием и спеканием. Для

переработки экструзией или литьем под давлением такие материалы обычно непригодны из-за высокой вязкости расплава.

Другой способ увеличения потерь тепла и снижения температуры пламени - увеличение инфракрасного излучения. Если в наиболее горячей области пламени не содержится твердых частиц, то вблизи предела горения ($T_{пл} = 1000 - 1100^{\circ}\text{C}$) потери на излучение ничтожны. Однако при введении некоторых соединений, например бромсодержащих и фосфорсодержащих соединений, трехокси сурьмы вместе с галоидуглеводородами, светимость пламени значительно возрастает за счет образования сажи и появления других твердых частиц.

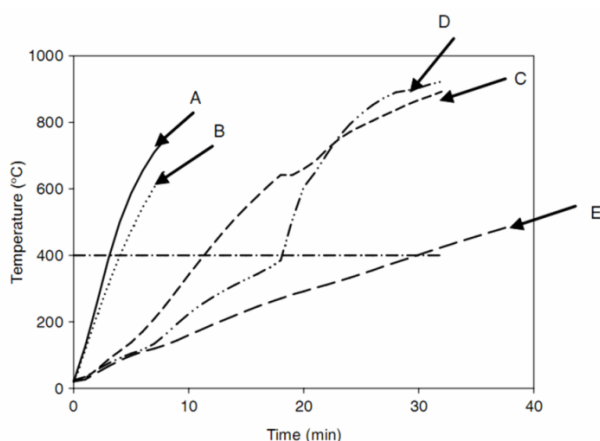
Важным обстоятельством, влияющим на все стадии горения полимеров, является образование кокса при горении. Первое важное следствие образования кокса - это снижение выхода горючих продуктов в газовую фазу, уменьшение потока горючих газов к пламени. Действительно, углерод, остающийся в твердой фазе, мог бы попасть в пламя и окислиться до CO_2 с большим тепловым эффектом. Образование коксовой шапки на поверхности полимера между пламенем и пиролизующимся материалом экранирует последний от теплового потока, изменяет тепловой баланс в сторону увеличения теплопотерь, например, теплопотерь излучением от поверхности кокса, которая оказывается нагретой до значительно больших температур, чем поверхность полимера, или конвективных теплопотерь и т.д.



Зависимость кислородного индекса полимеров от выхода коксового остатка при пиролизе. 1 - полиформальдегид, 2 - полиэтилен, полипропилен, 3 - полистирол, полиизопрен, 4 - полиамид, 5 - целлюлоза, 6 - поливиниловый спирт, 7 - полиэтилентерефталат, 8 - полиакрилонитрил, 9 - полифениленоксид огнезащищенный, 10 - поликарбонат, 11 - номекс огнезащищенный, 12 - полисульфон, 13 - кинол (фенолформальдегидный полимер), 14 - полиимид, 15 – углерод. Коксовая шапка на поверхности полимерных КМ после испытания на КИ.

Перспективны так называемые вспучивающиеся (интумесцентные) покрытия. Эти покрытия при горении образуют пористый пенокок, увеличивая свою толщину в десятки раз. Кокс имеет низкую теплопроводность и какое-то время защищает основной материал или конструкцию от теплового потока. Вспучивающиеся покрытия представляют собой сложные композиции, состоящие из полимерного связующего и целого ряда добавок для обеспечения вспенивания, необходимой вязкости и быстрой карбонизации при нагреве.

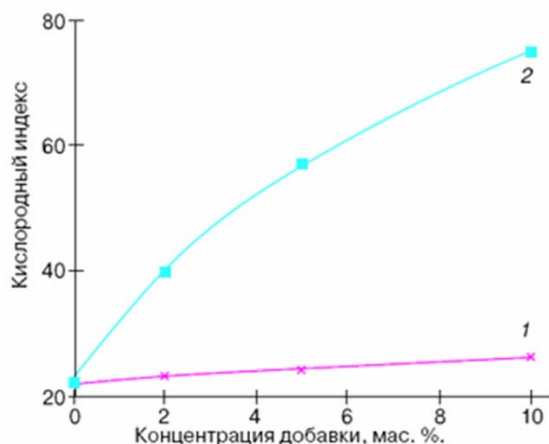
На рисунке показан эффект от наличия интумесцентного покрытия на поверхности стальной пластины.



Изменение температуры во времени на обратной стороне стальной пластины, на которую нанесен слой интумесцентного покрытия:

А, исходная пластина; В, отвержденная эпоксидная смола; С, эпоксидная смола с добавкой полифосфата аммония; D, эпоксидная смола с добавкой борной кислоты; Е, эпоксидная смола с добавкой полифосфата аммония и борной кислоты.

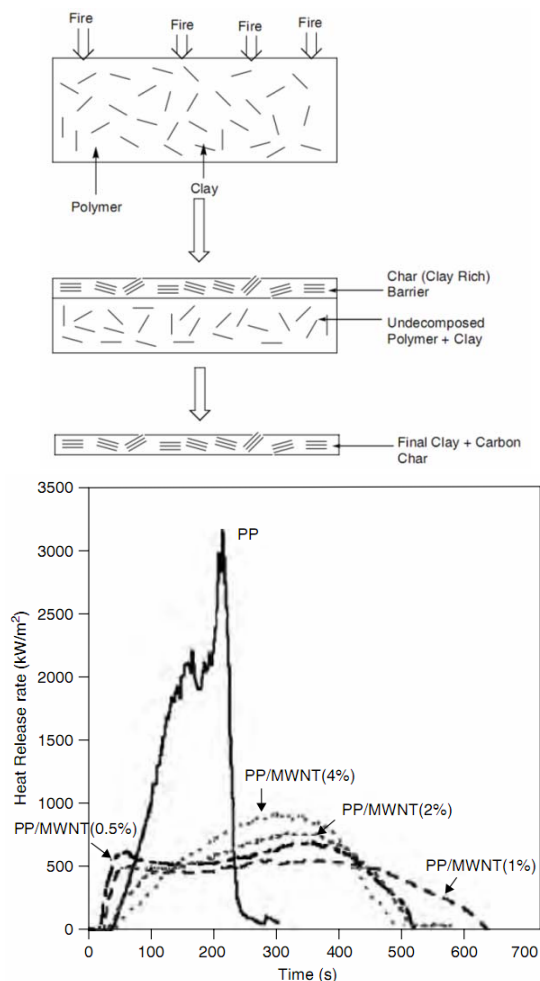
Большие перспективы имеет введение антипиренов в полимерные композиции в виде микрокапсул. Оболочка капсулы изготовлена из полимера, например из желатина, поливинилового спирта, размеры ее составляют десятки или сотни микрон. Антипирены, используемые для этих целей, можно разделить на две группы: высококипящие, температура кипения которых выше температуры вскрытия микрокапсул, и низкокипящие, температура кипения которых значительно ниже температуры вскрытия микрокапсул. К первой группе относятся, например, трихлорэтилфосфат и трисдибромпропилфосфат. Новый и эффективный механизм действия обнаружен для соединений второй группы, таких как, четыреххлористый углерод, тетрафтордибромэтан и другие фреоны - галоидуглеводороды. Эти соединения в микрокапсулированном виде намного эффективнее снижают горючесть КМ, чем введенные в чистом виде.



Значения кислородного индекса отвержденной эпоксидной композиции, содержащей CCl₄ в свободном (1) и микрокапсулированном (2) состояниях.

Использование нанонаполнителей

В последнее время большой интерес вызывает использование в качестве антипиренов наноразмерных наполнителей, например, слоистых алюмосиликатов и углеродных нанотрубок. При горении таких композиций наполнитель способствует упрочнению и увеличению барьерных характеристик коксового слоя, образующегося на поверхности, в результате чего снижается горючесть КМ:



Влияние добавок многослойных углеродных нанотрубок в ПП на тепловыделение КМ.

Рекомендованная литература

1. *Энциклопедия полимеров*. М., Сов. Энциклопедия, 1972-1977, т. 1-3.
2. Бартенев Г.В., Зеленов Ю.В. *Физика полимеров*. М., Высшая школа, 1982, 280с.
1. Э.Р.Блайт, Д.Блур. *Электрические свойства полимеров*. Пер. с англ. – М.:Физматлит, 2008.-376 с.
2. Ю.К.Годовский. *Теплофизика полимеров*. Москва. Химия.1982.
3. Перепечко И.И. *Введение в физику полимеров*. Москва. ИЛ. 1980
4. Гуль.В.Е., Кулезнев В.Н. *Структура и механические свойства полимеров*. Москва. Изд. Лабиринт. 1994.
5. Френкель С.Я., Бартенев Б.М. *Физика полимеров*. Ленинград. Химия. 1990
6. Ал.Ал. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопан, *Принципы создания композиционных материалов*, М., Химия, 1990.
7. Сажин Б.И. и др. *Электрические свойства полимеров*. Л., Химия, 1970, 376с.
8. Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М., Химия, 1977.
9. *Промышленные полимерные композиционные материалы*. Пер. с англ., М., Химия, 1980, 472с.
10. Луццейкин Г.А. *Методы исследования электрических свойств полимеров*. М., Химия, 1988, 160с
11. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. *Горение полимерных материалов*. М.:Наука. - 1981. 280 с.
12. Ал.Ал. Берлин. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести. *Соросовский образовательный журнал*, 1996, №9, с. 57-63.

Литература для углубленного изучения

1. Гантмахер В. Ф. *Электроны в неупорядоченных средах*. — 2-е изд., испр. и доп. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 232 с. - ISBN 5-9221-0578-7.
2. *Основы импедансной спектроскопии композитов : курс лекций* /Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук. — Мн.: БГУ, 2005. — 130 с.
3. *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*. Edited by Vikos Mittol © 2010 WILEY-VCH VerlagGmbH & Co. KGaA, Weinheim.
4. Н.Н.Трофимов, М.З.Канович, Э.М.Карташов, В.И.Натрусов, А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко, В.И.Соколов, И.Д.Симонов-Емельянов. *Физика композиционных материалов*. М.: Мир, 2005, т.1,2.
5. Новиков С.И. *Тепловое расширение твёрдых тел*.-М.: Наука, 1974.-290 с.
6. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. *Теплопроводность смесей и композиционных материалов*.- Л.: Энергия, 1974.- 263 с.
7. Миснар А. *Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций*.- М.: Мир, 1968.- 464 с.

8. Kirkpatrick S. *Percolation and conduction* // Rev. Mod.Phys.- 1973.- 45, № 4.- P. 574-582.
9. *Polymer nanocomposites*. Edited by Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu. C Woodhead Publishing Limited. 2006
10. Тарасевич Юрий Юрьевич. *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: Учебное пособие*. М.: Едиториал УРСС 2002. — 112 с, илл.
11. Muhammad Sahimi. *Applications of Percolation Theory*. Taylor & Francis, 1994.
12. Anke Krueger, Ed. *Carbon Materials and Nanotechnology*. 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
13. Kao, Kwan Chi. *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. 2004, Elsevier, Inc.
14. *Fire Retardancy of Polymers. New Strategies and Mechanisms*. Edited by T Richard Hull, BaHinder K Kandola. Royal Society of Chemistry 2009
15. *Polymer Nanocomposites. Processing, Characterization, and Applications*. Joseph H. Koo, Ed. 2006 McGraw-Hill Companies, Inc.
16. *Functional Fillers for Plastics*. Edited by M. Xanthos. 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH.