

Динамика гетерогенной полимерной системы, полученной в результате взрыва проводника

Т.Г. Ляшук, Б.Б. Колупаев

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина, e-mail: nightquestg@rambler.ru*

Проведенные исследования позволили с помощью взрыва проводника в диэлектрике получить композит с регулируемым при $\varphi \geq 0,0606\% \text{Cu}$ структурообразованием и направленным изменением электрофизических свойств.

УДК 541.678

ВВЕДЕНИЕ

Исследования особенностей развития электрического взрыва проводника показали [1], что в незначительном объеме среды выделяется энергия электрического поля [2] при очень большой концентрации мощности [3]. При этом образуются наночастицы металла [4], которые внедряются в полимер, выступающий в роли диэлектрика электрического кабеля [5]. Установлено [6], что существует внешняя аналогия нарастания механических напряжений в теле при взрыве взрывчатого вещества [7] и проводника под действием электрического поля [8]. В обоих случаях возникает импульс давления, создающий напряжение в теле и способствующий перемещению частиц высокодисперсного металла, образованного в результате взрыва проводника, в полимерную матрицу. В конечном итоге выделенная энергия из электрической цепи в виде наночастиц металла [9], ударной ионизации электронов [10], различных видов излучения приводит к образованию гетерогенной полимерной системы (ГПС). При этом остается открытым вопрос, касающийся ее дальнейших динамических свойств. Поэтому цель работы заключается в исследовании влияния наночастиц металла, полученных в результате электрического взрыва проводника и внедренных в полимерную матрицу, на динамику структуры образованной гетерогенной системы.

Под динамикой структуры понимают [11] изменение положения и/или формы структурных элементов тела в случае действия внешних факторов [12]. Соответственно основная задача динамики состоит в том, чтобы за известными силами, которые действуют на структурный элемент, определить закон его движения в пространстве и во времени. При этом предполагают [13], что в аморфных полимерах и их системах существует локальный порядок, который вызывает изменение плотности аморфной фазы и сегментного объема. Одним из перспективных направлений исследования локального порядка в гибкоцепных полимерах является рассмотрение их как диссипативных структур [14]. Поскольку аморфные полимеры представляют собой структурно-неоднородные системы, возникает необходимость исследовать их поведение в однородном электрическом поле при постоянном напряжении. Однако расчет напряженностей поля для плотностей тока проводимости, зарядного и разрядного токов в таких ГПС можно получить, зная распределение в них структурных неоднородностей. Следует отметить, что в данном случае полимерный нанокомпозит представляет собой полимерную матрицу, содержащую частицы высокодисперсного металла, внедренного в нее в результате взрыва проводника. При этом содержание наполнителя в ГПС может изменяться, равно как и напряжение источника питания, в широких пределах [15]. Характерно, что в ГПС возникает ток поляризации, исследование которого позволяет определить электрофизические характеристики материала с учетом его структурных особенностей. Прежде всего, представляет значительный научно-прикладной интерес исследование зависимости величины электрической проводимости σ , диэлектрической проницаемости ϵ , времени релаксации τ , добавочной емкости ΔC , а также геометрических факторов от структуры ГПС и характеристик внешнего электрического поля. Для решения поставленных задач рассмотрим и проанализируем модель наполненного гибкоцепного полимера с учетом наличия границы раздела фаз полимер-наполнитель [16].

МОДЕЛЬ

Используя физико-химические аспекты механизма взаимодействия полимера с дисперсным наполнителем [17], схематически структуру наполненного полимера представим в виде частиц высокодисперсного наполнителя (Н), граничного слоя (ГС) и полимера в объеме (П) с неизменными свой-

ствами. Такие ГПС при содержании наполнителя ϕ менее критического $\phi_{кр}$ рассматривают как неупорядоченные, в которых частицы разделены между собой полимерной матрицей различной толщины d_2 , а на частице наполнителя адсорбируется граничный слой эффективной толщиной d_1 . Соответственно

$$d_2 = \bar{L} - 2d_1, \quad (1)$$

где \bar{L} – величина эффективного расстояния между i и $(i+1)$ частицей наполнителя. При этом значения диэлектрической проницаемости граничного слоя, полимера в объеме, а также их удельные электропроводности составляют величины ϵ_1, ϵ_2 и σ_1, σ_2 . Установлено [18], что:

$$d_1 = \frac{D}{2} \left[\sqrt[3]{1 + \frac{(\rho_c - \rho_n \phi) \left(1 - \frac{\Delta C_c}{\Delta C_0}\right)}{\rho_0 \phi \left(1 + (1 - \phi) \left(1 - \frac{\Delta C_c}{\Delta C_0}\right) \exp \frac{\Delta W}{kT}\right)} - 1} \right], \quad (2)$$

где D – диаметр наночастицы; ρ_c, ρ_n, ρ_0 – плотность ГПС, наполнителя, полимера в объеме соответственно; $\Delta C_c, \Delta C_0$ – инкремент теплоемкости ГПС и полимера в объеме; ΔW – изменение величины работы потенциальных сил, действующих на структурный элемент при его переходе из объема матрицы в граничный слой; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Расстояние между частицами наполнителя определим как [19]:

$$L = D \left[\left(\frac{\rho_n + \phi_n}{\rho_c} \right)^{1/3} \frac{1}{1,91\phi_n} - 1 \right], \quad (3)$$

где ϕ_n – массовая доля наполнителя в композите.

Используя модель механики сплошной среды [20], представим ГПС в виде параллельных слоев, заполнивших весь объем V плоского конденсатора, к пластинам которого приложено постоянное напряжение U . Пренебрегая сопротивлением подводящих проводов и учитывая распределение электрического поля внутри системы, приходим к выводу, что плотность полного тока в ГПС

$$j = \frac{(\epsilon_2 \sigma_1 - \epsilon_1 \sigma_2)^2 d_1 d_2}{(\epsilon_2 d_1 + \epsilon_1 d_2)^2 (\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1)} U e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} U, \quad (4)$$

где t – время; τ – постоянная времени для процесса перераспределения электрического тока в системе.

Следовательно, согласно соотношению (4) полный ток в гетерогенной системе представляет собой абсорбционную [21] составляющую (первое слагаемое) и остаточный ток [22] (второе слагаемое), который обусловлен сквозной проводимостью композита. При $t = 0$ начальное значение плотности тока согласно (4) будет наибольшим:

$$j_0 = \frac{\epsilon_1^2 \sigma_2 d_2 + \epsilon_2^2 \sigma_1 d_1}{(\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1)^2} U, \quad (5)$$

а при $t \rightarrow \infty$ в цепи существует остаточный ток плотностью

$$j_{oc} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} U, \quad (6)$$

отвечающий активному сопротивлению цепи

$$R = \frac{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}{\sigma_1 \sigma_2 S}, \quad (7)$$

где S – площадь пластины конденсатора.

С помощью соотношения (7) определим удельную проводимость граничного слоя как

$$\delta_1 = \frac{1}{\rho_1} = \frac{\delta_2 d_1}{S \delta_2 R - d_2}. \quad (8)$$

Зная величину плотности полного тока (соотношение (4)), вычислим добавленный заряд q , который соответствует емкости ГПС ΔC :

$$q = \int_0^{\infty} |j| dt$$

или

$$\Delta C = \frac{\tau}{R}, \quad (9)$$

где τ – постоянная времени:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}. \quad (10)$$

С учетом того, что при $\varepsilon_n \rightarrow \infty$, величину ε_1 рассчитывали согласно соотношению [23]:

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon \varepsilon_2 \varphi_1}{\varepsilon_2 - (1 - \varphi_1) \varepsilon}, \quad (11)$$

где φ_1 – объемное содержание граничного слоя; ε – диэлектрическая проницаемость ГПС.

На основании полученных соотношений проанализируем роль граничного слоя и структурообразований ГПС в динамике формирования ее электрофизических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного полимера для проведения исследований был выбран ПВХ марки С-65 с $MM = 1,4 \cdot 10^5$ и $T_c = 354K$ (Каустик, Башкортостан).

Наночастицы меди вводили в ПВХ с помощью взрыва проводника [24], который предварительно закорачивали на батарею конденсаторов емкостью 50 мкФ при напряжении 10 кВ. Преимущественный размер частиц наполнителя составляет 13 нм, а его содержание в ПВХ варьировали в диапазоне (0–0,1)об%.

Измерение электрофизических свойств ПВХ–систем проводили методом вольт-амперной характеристики [25] с использованием усилителя постоянного тока (У5–9) в температурном интервале (293–373)К и при скорости нагрева образца 3 К/мин. Измерения выполнены на образцах толщиной 150 мкм в области слабых электрических полей, напряженность электрического поля $E \leq 7 \cdot 10^5$ В/м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, при $T = 298$ К по мере увеличения содержания нанодисперсного порошка меди в ПВХ величина удельной объемной электропроводности системы (кривая 1) нелинейно возрастает. Особенно интенсивный рост наблюдается при $\varphi \geq 0,06$ об%. На рис. 1 (кривая 2) представлены также результаты концентрационной зависимости величины удельной проводимости σ_1 граничного слоя. Во всем диапазоне содержания нанодисперсного наполнителя по мере увеличения его концентрации в системе величина σ_1 нелинейно возрастает, оставаясь значительно меньше, чем проводимость системы и/или полимера в объеме.

На рис. 2 представлены результаты расчета, выполненные согласно соотношению (9), величине емкости ΔC ГПС, обусловленной добавочным зарядом q , который возникает в композите в ре-

зультате изменения плотности полного тока при включении источника питания U . Характерной особенностью зависимости $\Delta C = f(\varphi)|_T$ является существование минимума величины добавочной емкости при $\varphi = 0,0606\%$ наполнителя. На рис. 2 приведены также результаты концентрационной зависимости постоянной времени τ для процесса перераспределения электрического поля в ГПС (соотношение (10)). Оказалось, что зависимость $\tau = f(\varphi)|_T$ носит нелинейный характер.

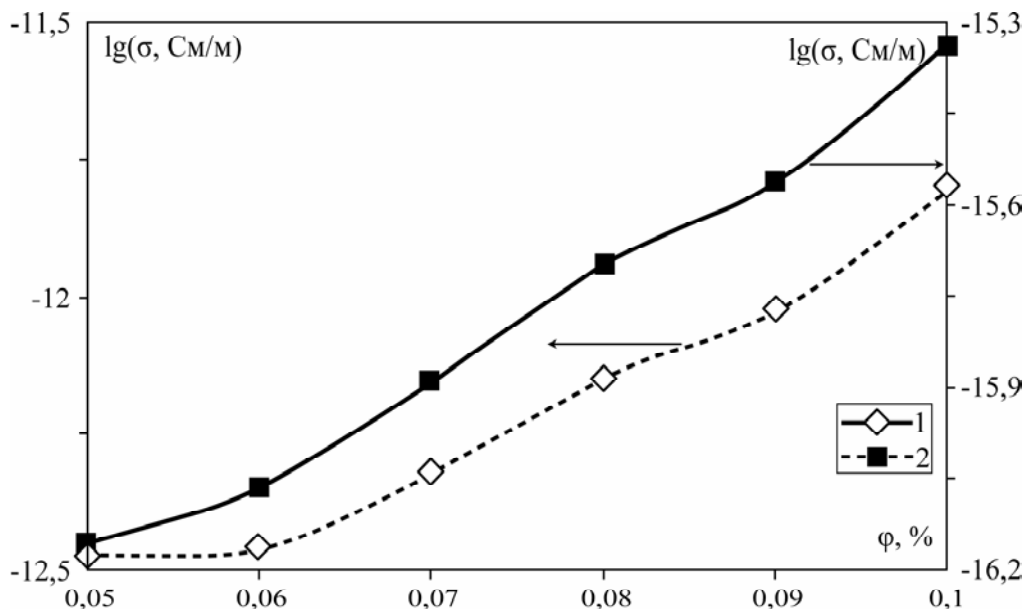


Рис. 1. Концентрационная зависимость величины логарифма удельной объемной электрической проводимости ПКМ (ПВХ + Cu) (1) и граничного слоя (2) при $T = 298\text{K}$.

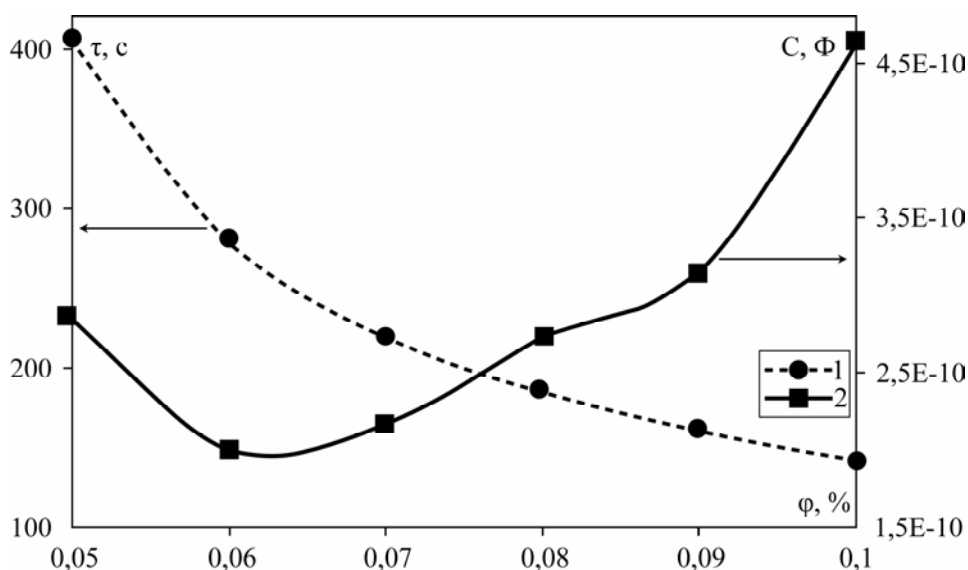


Рис. 2. Концентрационная зависимость величины добавочной емкости ΔC (2) и постоянной времени τ (1) ГПС ПКМ (ПВХ + Cu) при $T = 298\text{K}$.

Поскольку в формировании комплекса свойств ГПС участвуют граничный слой, а также топология [26] фазы частиц наполнителя, согласно соотношениям (1)–(3) определим концентрационную зависимость геометрических характеристик системы от содержания нанонаполнителя в композите. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость эффективной толщины ГС d_1 , расстояния между частицами наполнителя L и величины полимерной прослойки d_2 ГПС.

Как следует из приведенных результатов (рис. 3), при $0,07 \geq \varphi \geq 0,0506\% \text{Cu}$ в ГПС наблюдается наиболее интенсивное увеличение эффективной толщины граничного слоя, при этом толщина поли-

мерной прослойки между частицами металла нелинейно уменьшается, равно как и величина L . Это свидетельствует о том, что под действием поверхности высокодисперсного наполнителя полимер из объема переходит в состояние межфазного слоя, вырождаясь из трехфазного в двухфазное состояние: наполнитель–граничный слой. При этом неупорядоченная система при $d_2 = 0$ становится упорядоченной с определенной топологией наночастиц Cu [26].

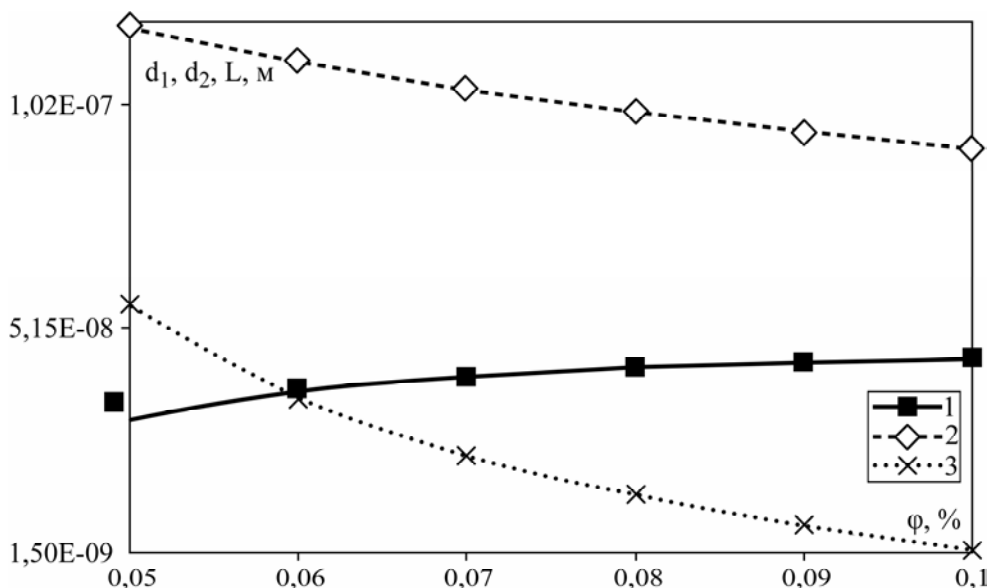


Рис. 3. Концентрационная зависимость $d_1(1)$; $L(2)$ и $d_2(3)$ систем ПВХ+Cu при $T = 298\text{K}$.

Из условия, что $\frac{\langle R_q \rangle}{D} = \left(\frac{\phi_m}{\phi_{кр}} \right)^{1/3} - 1$, (где $\langle R_q \rangle$ – радиус инерции макромолекулярного клубка,

ϕ_m – предельное содержание дисперсной фазы в системе (0,63 при статистической упаковке равновесных сфер)), оценим величину критического содержания наполнителя в ПВХ–системе. Исходя из

условия, что $\frac{\langle R_q^2 \rangle}{M} = 10^{-16} \text{ м}^2$, следует – $\phi_{кр} = 0,0606\%$. Таким образом, при $\phi \geq 0,0606\%$ происходит формирование топологии фазы частиц высокодисперсного металла в полимерной матрице, что находит свое проявление в наблюдаемых зависимостях электрофизических свойств (рис. 1, 2) композита.

Таким образом, приведены результаты исследований динамики гетерогенной полимерной системы, полученной в результате взрыва проводника. Установлено, что по мере возрастания концентрации нанодисперсного наполнителя величина удельной объемной электропроводности ПКМ, равно как и граничного шара, нелинейно увеличивается. При этом минимум величины добавочной емкости образцов, а также постоянной времени τ соответствует 0,0606% содержания наполнителя в системе, обеспечивая ее структурное упорядочение.

ЛИТЕРАТУРА

- Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете. *Известия Томского политехнического университета*. 2003, **306**(1), 133–139.
- Колупаев Б.С. *Фізика основ електротехніки*. Рівне: РДГУ, 2007. 163 с.
- Канель Г.И., Фортов В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния. *УФН*. 2007, **177**(8), 809–830.
- Metal-polymer Nanocomposites*. Eds. L. Nicolais, G. Carotenuto. John Wiley & Sons. New Jersey. 2005.
- Слэтер Дж. *Диэлектрики, полупроводники, металлы*. М.: Мир, 1989. 216 с.
- Кускова Н.И., Бакларь В.Ю., Гордиенко В.И., Хайнацкий С.А. О получении ультрадисперсных порошков металлов при электрическом взрыве проводников в жидкости. Часть I. Особенности взрыва проводников в жидкости. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(1), 44–50.
- Орешкин В.И. Перегревные неустойчивости при электрическом взрыве проводников. *Письма в журнал технической физики*. 2009, **25**(1), 76–82.

8. *Электрические свойства полимеров*. Под ред. Б.И. Сажина. Третье изд. Л.: Химия, 1986. 224 с.
9. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000.
10. Прохоров Э.Д., Боцула О.В., Грищенко И.А. Умножение частоты при ударной ионизации в диодах с междолионным переносом электронов на основе *AlN*, *InN*. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Радіофізика і електроніка»*. 2009, 883(15), 30–34.
11. Ожиганов В.В., Курмаз С.В., Березин М.П. Структура и динамика полидиметакрилатов, полученных в присутствии полимеров линейного и разветвленного строения. *Структура и динамика молекулярных систем*. 2007, (1), 227–230.
12. Lyashuk T.G., Kolupaev V.B. The Influence of the Explosion of the Conductor of an Electric Cable on the Dielectric Properties of the Polymer Insulator. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, 46(4), 367–372.
13. Колупаев Б.С. *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем*. Под ред. С.Я. Френкеля. Л.: ЛГУ, 1980. 204 с.
14. Клепко В.В., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Лебедев Е.В. Диссипация энергии и дефект модуля в гетерогенных системах на основе гибкоцепных линейных полимеров. Фононная релаксация и внутреннее трение в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида. *Высокомолек. соед. Серия Б*. 2007, 49(1), 139–143.
15. Лущейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование электрических свойств. *Пластические массы*. 2008, (4), 45–51.
16. Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Рогов И.В., Никулин С.С. Определение закона движения границы раздела фаз в полимере. *Вестник ТГТУ*. 2009, 15(1), 120–126.
17. Липатов Ю.С. *Физико-химические основы наполнения полимеров*. М.: Химия, 1991. 260 с.
18. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. *Методы исследования структуры и свойств полимеров*. Учеб. пособие. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
19. Ван Кревелен Д.В. *Свойства и химическое строение полимеров*. М.: Химия, 1975. 414 с.
20. Чеботарев А.Ю. *Введение в механику сплошных сред*. Владивосток: ДВГУ, 2003. 25 с.
21. Холин К.В., Валитов М.И., Кадиоров М.К., Будникова Ю.Г. Парамагнитный мониторинг электрохимических превращений некоторых свободных радикалов и комплексов никеля. *Структура и динамика молекулярных систем*. 2007, (1), 627–630.
22. Блайт Э.Р., Блур Д. *Электрические свойства полимеров*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 378 с.
23. Ван Кревелен Д.В. *Свойства и химическое строение полимеров*. М.: Химия, 1975. 414 с.
24. Яворский Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: *Автореф. дисс. канд. техн. наук: 05.14.12*. Томский политехнический институт, 1982. 24 с.
25. Лущейкин Г.А. *Моделирование и оптимизация полимерных материалов*. М.: Колос, 2009. 190 с.
26. Lyashuk T.G., Kolupaev V.B. Effect of the PVC System's Topology on the Dielectric Losses in the Region of Strong Electric Fields. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, 47(2), 94–99.

Поступила 20.02.12

Summary

Due to electric explosion of a copper conductor in a dielectric the research carried out allowed obtaining a composite with a regulated structuring at $\varphi \geq 0,06 \text{ v} / \% \text{ Cu}$ and with directed changes in electrophysical properties.
