

УДК: 536.42:[678.046.9:621.3.035.221.642]

**Шут М. І., Рокицька Г. В., Розанович В. Ю., Челнокова С. М.,
Рокицький М. О.**

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна
E-mail: maksal@bigmir.net*

Аналіз релаксаційних характеристик системи пентапласт – AgI

У даній роботі проведено аналіз мультиплетної залежності dC_p/dT композитів системи пентапласт – AgI в температурному інтервалі склування, форма якої спричинена присутністю структурно-активних частинок йодиду срібла та визначено комплекс їх релаксаційних характеристик. Показано, що калориметричний метод аналізу релаксаційних процесів може бути застосований і до полімерних композиційних матеріалів до складу яких входять полімери здатні до кристалізації, а саме високомолекулярні полієфіри та дисперсні наповнювачі.

Аналіз зміни теплоємності в залежності від вмісту наповнювача (φ ; %, об.) дає змогу отримати інформацію про тепловий рух молекул та міжмолекулярну взаємодію. Найбільш просто за результатами вимірювань теплоємності визначаються температура плавлення, питома теплота плавлення та температура склування, тобто процеси в яких одночасно приймає участь велика кількість макромолекул і які пов'язані з кооперативним рухом молекул полімеру. Визначення температурної залежності теплоємності дозволяє вивчати також і процеси, при яких зміни характеру молекулярного руху не пов'язані з фазовими переходами, наприклад при переході молекули на вищий (нижчий) енергетичний рівень відбувається поглинання (виділення) кількості теплоти, що легко фіксується експериментально. Прикладом таких процесів може бути, зокрема перехід із однієї кристалічної модифікації в іншу.

Визначенню параметрів процесу склування полімерних матеріалів із вимірювань теплоємності присвячено ряд робіт [1, 2], в яких детально розглянуто сукупність факторів, які визначають вплив структури та хімічного складу на параметри склування полімерних матеріалів. Недоліками цих робіт є неспроможність детального опису впливу дисперсних наповнювачів на полімерну матрицю композиції у складі полімерних композиційних матеріалів, що набувають все ширшого застосування.

Подолати вищезгадані утруднення є можливим з урахуванням мікрогетерогенності полімерної матриці в складі полімерної композиції, тобто наявності поблизу твердої поверхні частинок дисперсного наповнювача поверхневих шарів полімеру, що дозволяє якісно пояснити характер зміни абсолютних значень теплоємності та стрибка теплоємності при температурі склування композитів.

Незважаючи на дещо нижчу точність визначення параметрів процесу склування з теплофізичних досліджень у порівнянні з іншими методами, такі вимірювання вигідно відрізняються тим, що окрім термодинамічних аспектів дозволяють аналізувати також і релаксаційний характер молекулярних процесів.

Останній факт дозволяє визначати комплекс релаксаційних характеристик полімерних матеріалів, а також композитів на їх основі за даними теплофізичних досліджень без проведення додаткових вимірювань методами механічної, діелектричної, ядерної магнітної релаксації тощо.

Не дивлячись на явні переваги методу, кількість робіт, присвячених визначенню комплексу релаксаційних характеристик - енергії активації α -процесу релаксації U_{α} , передекспоненціального множника B_{α} , температури склування T_{α} , напівширини температурного інтервалу релаксаційного переходу C_0 , рівня кооперативності процесу склування W , енергія активації α -процесу релаксації кооперативу сегментів $U_{\alpha \text{ кооп}}$, незначна.

Аналіз літературних даних [1, 2] показує, що на сьогоднішній день практично відсутні роботи, присвячені визначенню комплексу релаксаційних характеристик полімерів, які здатні до кристалізації і, зокрема, високомолекулярних поліефірів теплофізичними методами. Тому проведення теплофізичних досліджень полімерних композиційних матеріалів на основі пентапласту є актуальним.

Наведені вище міркування застосовні для аморфних полімерів, що не містять наповнювачі, пластифікатори, отверджувачі тощо. При наявності подібного роду домішок процес склування набуває більш складного характеру і теорія визначення комплексу релаксаційних характеристик за результатами аналізу температурних залежностей питомої теплосмості вимагає уточнень та доповнень.

Так, при наповненні полімерів дисперсними частинками процес склування може розділятися на декілька окремих процесів, пов'язаних, наприклад, з низькотемпературним і високотемпературним процесами склування, поява яких викликана різною дією модифікаторів на молекулярну рухливість різних кінетичних одиниць полімерної матриці [3, 4]. У чистому полімері вплив області із різною сегментальною рухливістю може і не викликати помітної мультиплетності релаксаційних максимумів на експериментальних залежностях інтенсивності зміни питомої теплосмості dC_p/dT , тоді як при модифікуванні полімеру під впливом структурно активних домішок поблизу поверхні розділу полімер – модифікатор у багатьох випадках спостерігається роздвоєння піків відповідних переходів як результат, наприклад, зміни інтенсивності молекулярної рухливості кінетичних одиниць.

Такий підхід дозволяє фізично обґрунтовано виконати розділення процесу склування на два окремих процеси, що виникли внаслідок наповнення полімера дисперсними частинками, і дає можливість також окремо визначити комплекс їх релаксаційних характеристик. Для цього достатнім є використання подвійного набору фітінг - параметрів, що є індивідуальними для кожного композиційного матеріалу та відповідних кінетичних одиниць [5, 6].

Залежність параметрів склування, а саме температури початку T_{11} та температури T_{12} кінця низькотемпературної, та температур початку T_{21} та кінця T_{22} високотемпературної складових процесу склування від концентрації дисперсного наповнювача яскраво свідчить про суттєвий вплив присутності наповнювача на структуру полімерної матриці.

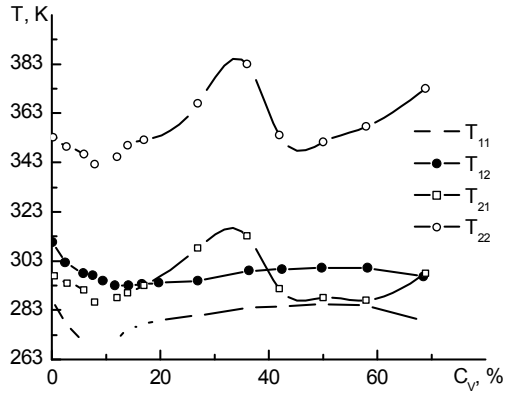


Рис.1. Концентраційні залежності температур початку T_{11} та кінця T_{12} низькотемпературної і початку T_{21} та кінця T_{22} високотемпературної складових процесу склування композитів системи пентапласт – AgI: 1 – T_{11} ; 2 – T_{12} ; 3 – T_{21} ; 4 – T_{22}

Аналіз концентраційних залежностей температур початку та кінця низькотемпературної складової процесу склування у системі пентапласт – йодид срібла показує, що за характером зміни температур концентраційну область можна умовно поділити на чотири ділянки [7].

Перша, обмежена концентраціями φ від 0 до 8 %, при збільшенні вмісту дисперсного AgI, характеризується деяким пониженням температури початку процесу склування. Така поведінка T_1 , на нашу думку, викликана структурною активністю наповнювача.

Як показали рентгенографічні дослідження в цій області концентрацій спостерігається пониження загального ступеня кристалічності композитів, яке веде до підвищення рухливості кінетичних одиниць полімерних ланцюгів і сприяє їх більш інтенсивному тепловому руху.

На другій ділянці, при збільшенні концентрації до 36 %, наповнювач AgI, виступаючи у ролі зародків структуроутворення, обмежує рухливість сегментів макромолекул поблизу поверхні наповнювача а, отже, і підвищує температуру початку процесу склування, оскільки пониження рухливості сегментів, які приймають участь у релаксаційному процесі, веде до підвищення його енергії активації.

Третя область концентрацій – $36 < \varphi \leq 58$ % характерна перебуванням полімеру у стані граничних шарів. Зменшення радіальних напруг на межі поділу пентапласт – йодид срібла, приводить до незначного підвищення ступеня кристалічності пентапласту в стані граничних шарів, які, очевидно, мають більш впорядковану по відношенню до полімеру в об'ємі, структуру.

У четвертій області при $\varphi \geq 69$ %, внаслідок нестачі полімерного зв'язуючого виникають розриви пристінного шару полімеру, що веде до част-

кової аморфізації полімерних залишків та зумовлює підвищення інтенсивності теплового руху сегментів макромолекул і, як наслідок, пониження температури T_l .

Характер концентраційної залежності температури кінця T_{l2} низькотемпературної складової процесу склування є практично аналогічним до відповідної залежності T_{l1} з однією відмінністю, що полягає у незначному зміщенні температурного мінімуму у бік вищих концентрацій і може бути пояснене зростанням сегментальної рухливості, а також поступовим зростанням частки α -модифікації пентапласту внаслідок підвищення температури.

Розглядаючи високотемпературну складову склування слід звернути увагу на більшу, по відношенню до низькотемпературної, чутливість полімерної матриці до впливу дисперсного наповнювача – йодиду срібла.

Для більш глибокого розуміння модифікуючого впливу дисперсного наповнювача на полімер, зокрема на поведінку температурної залежності питомої теплоємності в області склування, необхідним є розрахунок комплексу релаксаційних характеристик для композитів системи пентапласт – AgI .

Аналіз значень передекспоненти $B_a \approx 5 \cdot 10^{-12}$ с дозволяє впевнитись у можливості застосування методики визначення комплексу релаксаційних характеристик із калориметричних досліджень для ненаповнених і наповнених високомолекулярних поліефірів, а саме пентапласту та композитів на його основі.

Експериментальні дані свідчать, що звуження напівширини інтервалу низькотемпературної складової процесу склування C_{01} при збільшенні концентрації дисперсного наповнювача до 27 % свідчить найбільш імовірно про зменшення ширини розподілу кінетичних одиниць за розмірами, що беруть участь у релаксаційному процесі.

Подальша сталість параметру C_{01} при $27 < \varphi < 69$ % вказує на очевидну гомогенність полімеру, що перебуває у стані граничних шарів. Останнє також підтверджується практичною сталістю величини енергії активації процесу.

Деяке зростання напівширини інтервалу високотемпературної складової склування C_{01} сукупно із ростом енергії активації при $20 < \varphi < 42$ % може свідчити про існування значного розподілу за розмірами структурних елементів, які утворилися внаслідок механічного диспергування, таких як кінці обірваних ланцюгів, ланцюги з одним вільним кінцем тощо. Числові значення параметру кооперативності w_1 та w_2 вказують на сукупну участь у релаксаційних процесах відповідно п'яти та шести кінетичних одиниць для низькотемпературної та високотемпературної складових, відповідно.

Таким чином дослідження температурної залежності теплоємності композитів системи в області склування полімерної матриці пентапласту виявили мультиплетний характер процесу склування та дозволили фізично обґрунтовано виконати розділення спостережуваного під час склування теплового ефекту на два окремих процеси, що викликані наповненням полімеру дисперсними частинками, та окремо визначити комплекс їх релаксаційних характеристик.

Література:

1. Янчевский Л. К., Шут Н. И., Лазоренко М. В., Левандовский В. В. Определение параметров релаксационного перехода по данным теплофизических измерений // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1990. – Т. 32, №2. – С.307-309.
2. Yanchevsky L. K., Levandovsky V. V. Determination of the parameters of the relaxation spectrum of polymers from the results of calorimetric measurements // Acta Polymer. – 1993. – V.44. – P.29-30.
3. Бартнев Г. М., Бартнева В. Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. – 384 с.
4. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. – Новосибирск, 1986. – 238 с.
5. Січкара Т. Г., Янчевський Л. К., Горциунов О. В., Шут М. І. Калориметричний спосіб визначення комплексу релаксацийних характеристик епоксидних полімерів // Вопросы химии и химической технологии. – 2004, №1. – С. 227–230.
6. Горциунов О. В., Шут М. І., Січкара Т. Г., Рокицький М. О. Вплив мікророзмірних наповнювачів на теплофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів // Тези доповідей Всеукраїнського з'їзду “Фізика в Україні”, Одеса: Астропринт. – 2005. – С. 92.
7. Рокицька Г. В., Шут М. І., Рокицький М. О., Січкара Т. Г., Борбіч Ю. О. Особливості процесу склування полімерного композиційного матеріалу пентапласт - AgI // Тезиси докладов ХХVІ Міжнародної научної конференції “Дисперсні системи”. – Одеса: Астропринт. – 2014. – С.152-154.

**Шут Н.И., Рокицкая Г.В., Розанович В.Ю., Челнокова С.Н.,
Рокицкий М.А.**

Анализ релаксационных характеристик системы пентапласт – AgI

АННОТАЦИЯ

В данной работе проведен анализ мультиплетной зависимости dC_p/dT композитов системы пентапласт - AgI в температурном интервале стеклования, форма которой вызвана присутствием структурно-активных частиц йодида серебра, и определен комплекс их релаксационных характеристик. Показано, что калориметрический метод анализа релаксационных процессов может быть применен и к полимерным композиционным материалам, в состав которых входят полимеры, способные к кристаллизации, а именно высокомолекулярные полиэфиры и дисперсные наполнители.

**Shut M.I., Rokytka H.V., Rozanovych V.Yu., Chelnokova S.M.,
Rokytский M.O.**

Analysis of relaxation characteristics of penton - AgI

SUMMARY

In this study the composites dC_p/dT multiplet dependence has been analyzed in glass transition temperature, the relaxation characteristics have been determined. The form of this dependence is due to the presence of structure-active silver iodide particles. It is shown that calorimetric method of relaxation processes analysis can be used also to polymer composite materials which contain crystallizable polymers, namely, high-molecular polyesters and disperse fillers.