

УДК: 534.142:[678.046.9:621.3.035.221.642]

Шут М. І., Рокицька Г. В., Рокицький М. О., Шут А. М.

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна E-mail: maksal@bigmir.net*

Особливості теплового розширення системи пентапласт – AgI

Проведено дослідження теплового розширення полімерних композиційних матеріалів системи пентапласт – AgI. Проаналізовано температурні та концентраційні залежності відносного видовження та температурного коефіцієнта лінійного розширення композитів. Визначено параметри низькотемпературної та високотемпературної складових процесу склування полімерної матриці. Завдяки аномальній дилатометричній поведінці AgI одержано композити, що мають показники температурного коефіцієнта лінійного розширення близькі до нуля, а також до значень відповідного коефіцієнта для низькомолекулярних матеріалів.

Завдяки ряду властивостей, зокрема, стійкості до атмосферних впливів та агресивних середовищ, низької газо- та паропроникності полімерні матеріали широко використовуються в якості покриттів. Проте в атмосферних умовах зміни температур довговічність використання полімерних покриттів поверхонь виробів обмежується різницею температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) підкладки та покриття. Так, ТКЛР металів та полімерних матеріалів часто відрізняються більше ніж на порядок [1, 2].

Одним із напрямків розв'язання даної проблеми може бути наближення значень ТКЛР покриття та матеріалу поверхні підкладки, що може бути здійснено завдяки використанню в якості покриття полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з наповнювачами, які мають практично нульові або від'ємні ТКЛР та шляхом оптимального вибору режиму термообробки композиту.

Оптимальним наповнювачем для таких систем на наш погляд, може бути, йодид срібла (AgI), що характеризується від'ємним і стабільним значенням ТКЛР в широкому температурному інтервалі (86 ÷ 420 К) [1, 3]. В якості полімерної матриці, завдяки симетричному розташуванню вздовж основного ланцюга хлорметильних груп, які забезпечують високу стабільність та хімічну стійкість, найбільш доцільно використовувати пентапласт [4-7].

Отже, дана робота присвячена дослідженню особливостей теплового розширення ПКМ системи пентапласт - AgI та визначенню комплексу релаксаційних характеристик у цій системі дилатометричним методом.

Для приготування зразків композиту частинки пентапласту розмірами 40 ÷ 50 мкм і частинки йодиду срібла розмірами 1 ÷ 6 мкм попередньо механічно змішували за таким ($p - T - t$) режимом: нагрівання зі швидкістю 0.06 К/с, витримка при 483 К протягом 900 с під тиском 20 МПа та охолодження з розплаву зі швидкістю 0,008 К/с, що відповідає оптимальним технологічним умовам переробки композиту з урахуванням властивостей як наповнювача, так і

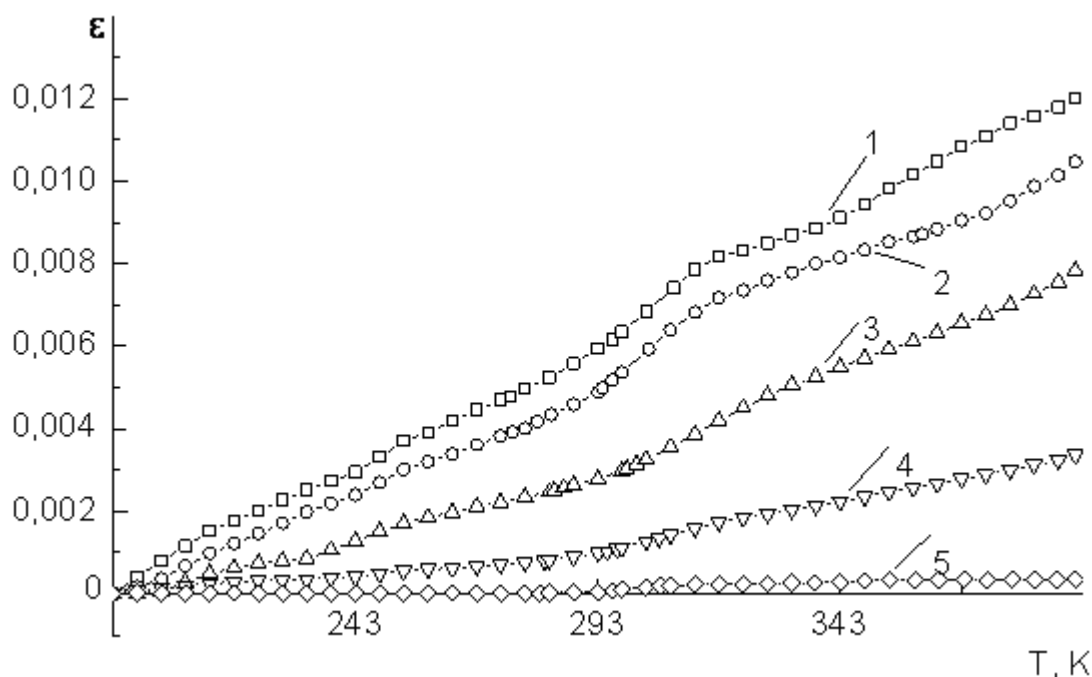


Рис. 1. Температурні залежності відносного видовження композитів системи пентапласт – AgI:
 1 – 0 %, 2 – 17 %, 3 – 42 %, 4 – 58 %, 5 – 69 % вмісту йодиду срібла

полімерної матриці. Для визначення ТКЛР (α) було використано прилад, що являє собою поєднання модифікованого лінійного дилатометра індукційного типу. В якості еталону було використано сплав інвар. Теплове розширення ПКМ системи пентапласт - AgI досліджували в інтервалі температур 193 ÷ 493 К.

Для композитів із вмістом наповнювача $0 \leq \varphi < 100$ % (об.) поблизу температури 283 К спостерігається чотири злами на кривій відносного видовження. Перші два пов'язані із низькотемпературною складовою процесу склування, а інші два – з високотемпературною. Окремі температурні залежності відносного видовження композитів системи показано на рис. 1.

Аналіз температурних залежностей відносного видовження композитів (рис. 1) дає змогу встановити температури початку – T_1 і кінця – T_2 низькотемпературної складової процесу склування полімерної матриці та побудувати їх концентраційні залежності $T_1 = f(\varphi)$ і $T_2 = f(\varphi)$ (рис. 2).

В роботі [8] досліджувались температурні залежності питомої теплоємності ПКМ системи пентапласт – AgI в околі температури склування полімерної матриці методом диференціальної скануючої калориметрії, що також дозволило встановити температури початку – T_1' і кінця – T_2' низькотемпературної складової процесу склування полімерної матриці (рис. 2).

Із рис. 2 видно, що характер залежностей температур початку T_1 і кінця T_2 релаксацийних процесів від вмісту наповнювача, що отримані калориметричним та дилатометричним методами, співпадають, що свідчить, зокрема, про інформативність використаних методів.

За характером зміни температури залежності $T_1 = f(\varphi)$ і $T_2 = f(\varphi)$ можна уявно поділити на три ділянки, 0 - 8 %; 8 - 42 %; > 42 %. На першій ділянці, з

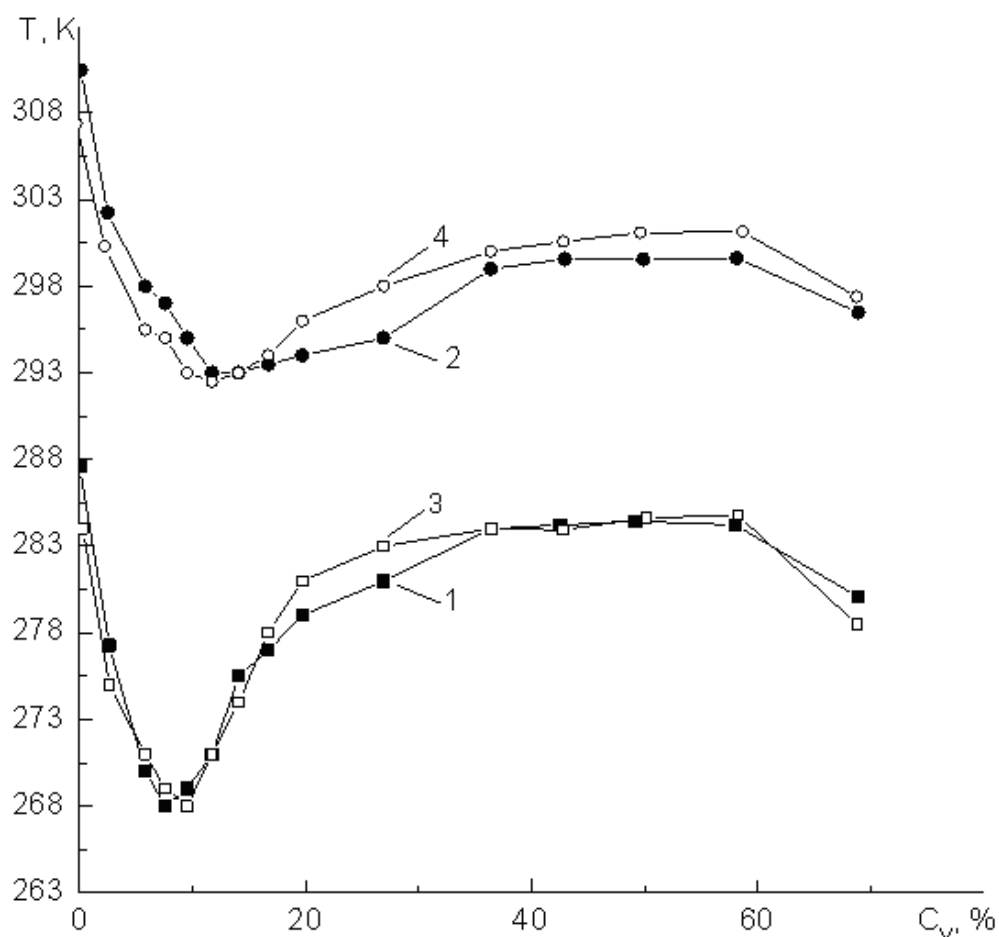


Рис. 2. Концентраційні залежності температур початку та кінця низькотемпературної складової процесу склування з калориметричних (1 – T_1' і 2 – T_2') та дилатометричних досліджень (3 – T_1 і 4 – T_2)

концентраціями від 0 до 8 % із збільшенням вмісту дисперсного AgI спостерігається деяке пониження температури початку процесу склування, що викликано структурною активністю наповнювача. Як показали рентгеноструктурні дослідження [9] в цій області концентрацій спостерігається зниження загального ступеня кристалічності пентапласту. Це спричиняє підвищення рухливості кінетичних одиниць полімерних ланцюгів та сприяє їх більш інтенсивному тепловому руху. На другій ділянці, при збільшенні концентрації від 8 до 42 % наповнювача, AgI може виступати у ролі зародків структуроутворення, тому обмежує рухливість окремих ланок макромолекул поблизу своєї поверхні і тому температура початку процесу склування підвищується. Подальше збільшення вмісту наповнювача ($\phi > 42$ %) призводить до прояву його гальмуючої дії на процесі кристалоутворення у полімерній матриці, а отже, до зниження утворення центрів кристалізації, і, відповідно, до зниження ступеня кристалічності та температури T_1 (третя ділянка).

Характер концентраційної залежності температури закінчення релаксацийного процесу T_2 є подібним до відповідної залежності температури початку процесу T_1 . Незначне зміщення температурного мінімуму T_2 у бік вищих кон-

центрацій пояснюється зростанням сегментальної рухливості макромолекул пентапласта внаслідок підвищення температури.

Для ізотропного полімеру коефіцієнт об'ємного розширення у певному наблизенні можна прийняти як $\beta = 3\alpha$, тому, на основі теорії Симхи - Бойєра [10], це дає можливість обчислити значення ТКЛР розрахувати коефіцієнти K_1 та K_2 :

$$K_1 = (\beta_2 - \beta_1) \cdot T_c, \quad (1)$$

$$K_2 = \beta_2 \cdot T_c, \quad (2)$$

де β_1, β_2 – коефіцієнти теплового об'ємного розширення вище та нижче температури склування.

Коефіцієнт K_1 (згідно теорії вільного об'єму) є часткою вільного об'єму у склоподібному стані і для аморфних полімерів наближено рівний 0.113. Відповідно до уявлень Фокса і Флорі [11], температурі склування усіх аморфних полімерів має відповідати одне і те саме значення вільного об'єму.

Враховуючи мультиплетність процесу склування, слід визначати коефіцієнти β та K окремо для початку та кінця низькотемпературної (β_{11}, β_{12} та K_{11}, K_{12}) та високотемпературної (β_{21}, β_{22} та K_{21}, K_{22}) складових. Результати обчислення коефіцієнтів $\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{21}, \beta_{22}$ та $K_{11}, K_{12}, K_{21}, K_{22}$ ПКМ системи пентапласт – AgI подано у таблиці 1.

Як видно з таблиці, розрахункові значення коефіцієнтів K_{11}, K_{12}, K_{21} та K_{22} отримані нами, значно менші за відповідні літературні значення. Це найбільш вірогідно, пов'язано з відмінним від нуля ступенем кристалічності полімерної матриці, а також із наявністю додаткових, окрім вільного об'єму, факторів, що впливають на молекулярну рухливість макромолекул пентапласту. Зменшення значень коефіцієнтів K_{11}, K_{12}, K_{21} та K_{22} із збільшенням вмісту наповнювача може бути пов'язано з переважаючим внеском у загальне теплове розширення композитів системи від'ємного коефіцієнту лінійного розширення йодиду срібла.

Близькість значень коефіцієнтів теплового об'ємного розширення вище низькотемпературної та нижче високотемпературної складових процесу склування – β_{12} та β_{21} пояснюється слабкою залежністю лінійного теплового розширення системи пентапласт - AgI при нагріванні в околі температури процесу склування, а отже і відносно малим кутом нахилу за якими було проведено розрахунки.

Важливу інформацію про особливості теплового розширення ПКМ пентапласт – AgI можна одержати із аналізу температурних та концентраційних залежностей ТКЛР (рис. 3 та 4).

Із врахуванням особливостей використаної експериментальної установки із дослідження теплового розширення ПКМ, розрахунки ТКЛР (α) проводились з використанням співвідношення

$$\alpha_{ict} = \alpha_{вим} + \alpha^*, \quad (3)$$

де $\alpha^* = \frac{0.016}{260l_{zp}}$, де l_{zp} – довжина зразка, виміряна в мм.

Таблиця 1 Результати дилатометричних досліджень процесу склування ПКМ системи пентапласт – AgI

$\varphi, \%$	T_{c1}, K	T_{c2}, K	$\beta_{11} \cdot 10^{-3}$	$\beta_{12} \cdot 10^{-3}$	$\beta_{21} \cdot 10^{-3}$	$\beta_{22} \cdot 10^{-3}$	K_{11}	K_{12}	K_{21}	K_{22}
0	296	341	0,165	0,225	0,229	0,270	0,018	0,067	0,014	0,078
3	290	337	0,162	0,219	0,226	0,246	0,017	0,063	0,007	0,076
6	286	332	0,159	0,210	0,216	0,231	0,015	0,060	0,005	0,072
8	284	328	0,158	0,204	0,209	0,222	0,013	0,058	0,004	0,069
10	282	326	0,153	0,198	0,201	0,216	0,013	0,056	0,005	0,066
12	282	337	0,150	0,195	0,201	0,216	0,013	0,055	0,005	0,068
14	282	342	0,147	0,192	0,195	0,213	0,013	0,054	0,006	0,067
17	284	343	0,147	0,190	0,195	0,206	0,012	0,054	0,004	0,067
20	285	347	0,144	0,187	0,189	0,201	0,012	0,053	0,004	0,065
27	288	362	0,105	0,141	0,142	0,144	0,010	0,041	0,001	0,051
36	292	369	0,054	0,063	0,066	0,069	0,003	0,018	0,001	0,024
42	292	352	0,021	0,027	0,030	0,039	0,002	0,008	0,003	0,011
50	290	347	0,017	0,021	0,022	0,027	0,001	0,006	0,002	0,008
58	289	350	0,008	0,011	0,011	0,012	0,001	0,003	0,001	0,004
69	287	364	0,003	0,005	0,006	0,007	0,001	0,002	0,001	0,002

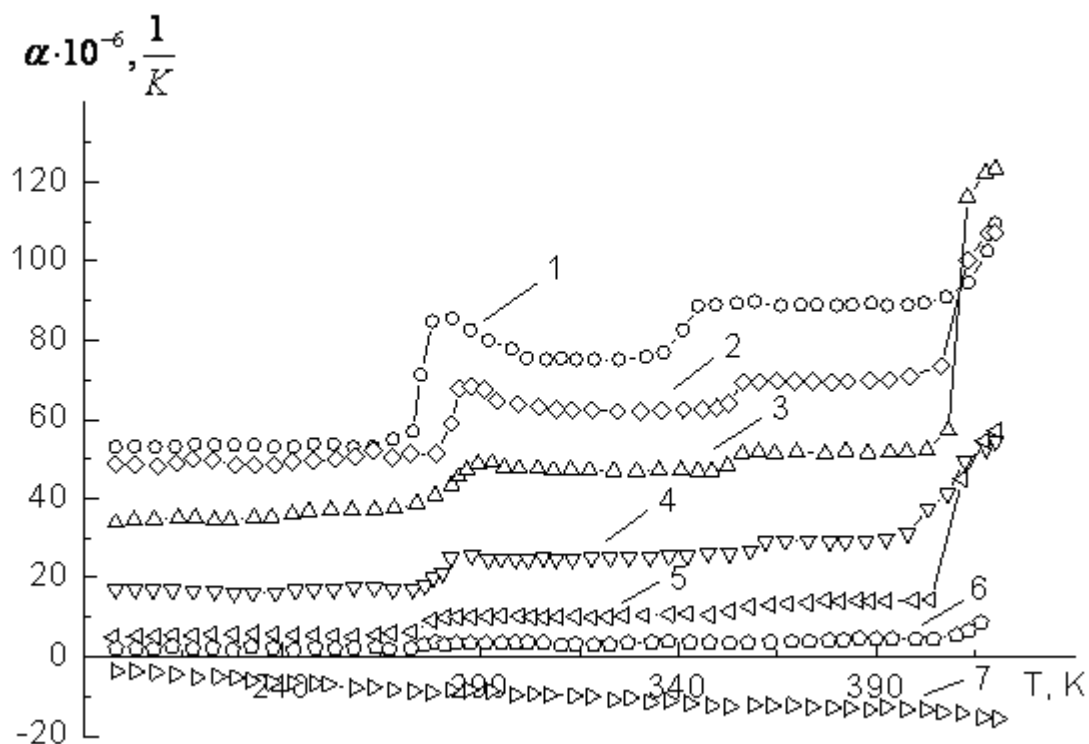


Рис. 3. Температурна залежність ТКЛР системи пентапласт – AgI; 1 – 0 %, 2 – 20 %, 3 – 27 %, 4 – 36 %, 5 – 42 %, 6 – 58 %, 7 – 100 %

На температурних залежностях ТКЛР композитів системи (рис. 3) для вмісту наповнювача від 0 по 42 % включно, спостерігаються три стрибки значень ТКЛР. Перший стрибок величини α пов'язаний із низькотемпературною складовою склування полімерної матриці, другий – із високотемпературною складовою процесу склування, і третій, при температурі $T > 403$ К – із процесами передплавлення полімерної матриці. Починаючи від концентрацій 58 % і вище останні два процеси не спостерігаються внаслідок зменшення у композитах частки полімерної матриці.

Деяке пониження значення ТКЛР для композитів із концентраціями від 0 по 36 % включно викликано збільшенням у полімерних композитах системи частки α -модифікації пентапласту за рахунок зменшення частки β -модифікації, відповідно і нижчим по відношенню до β -модифікації, значенням ТКЛР α -модифікації [9]. Пониження значень коефіцієнта α , властиве всім композитам системи. Із збільшенням вмісту дисперсного наповнювача, на наш погляд, це можна пояснити переважаючим внеском ТКЛР наповнювача у загальний ТКЛР композитів. Така залежність дозволяє керувати значенням ТКЛР композитів у широких межах і при концентраціях AgI $58 \leq \varphi < 100$ % дозволяє отримати композиційні матеріали з практично нульовим ТКЛР.

На рис. 4 представлено концентраційні залежності ТКЛР ПКМ системи пентапласт - AgI при температурах, які відповідають різним станам композиту. При температурі 198 К полімерна матриця перебуває в склоподібному стані; значення ТКЛР при температурі 298 К дають можливість проаналізувати поведінку ТКЛР ПКМ під час процесу склування. Характер зміни ТКЛР при темпе-

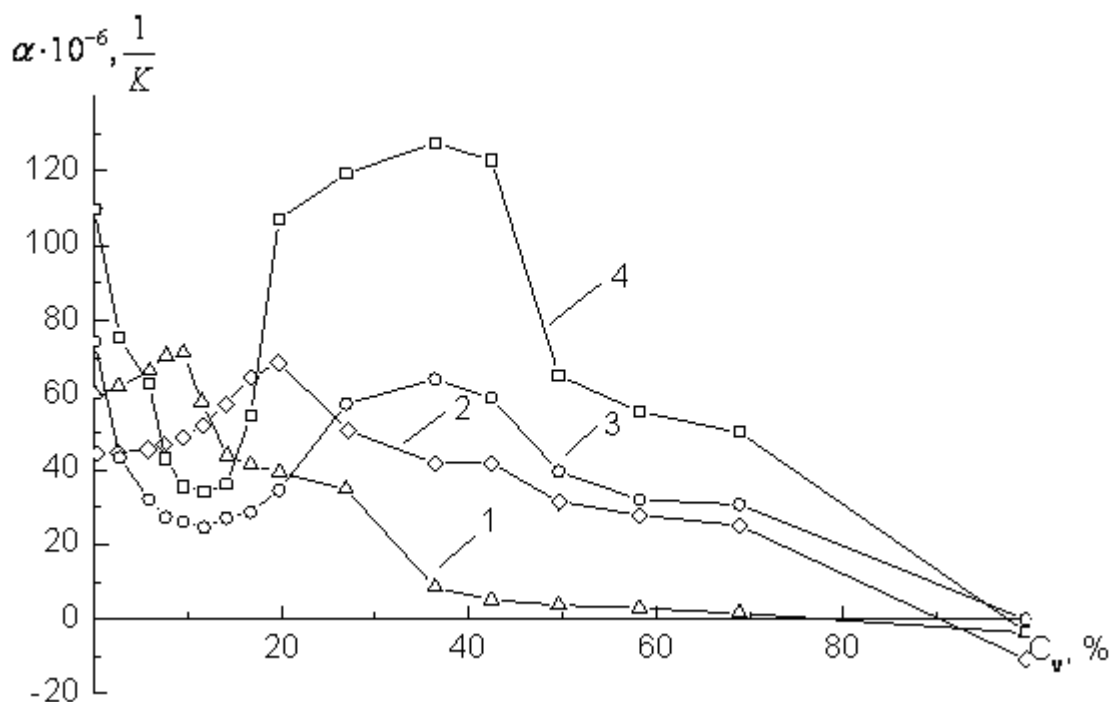


Рис. 4. Концентраційна залежність ТКЛР системи пентапласт – AgI; 1 – 198 К, 2 – 298 К, 3 – 398 К, 4 – 418 К

ратурі 398 К дає змогу проаналізувати поведінку ТКЛР ПКМ за умови перебування пентапласту в високоеластичному стані. Значення ТКЛР при температурі 418 К ілюструє вплив процесів передплавлення пентапласту на температурне розширення композиту безпосередньо перед фазовим перетворенням йодиду срібла.

Характер концентраційної залежності ТКЛР ПКМ при кімнатній температурі ($T = 298$ К) цілком узгоджується з концентраційною залежністю ступеня кристалічності [9]. Зростання значення ТКЛР при збільшенні концентрації AgI від 0 до 20 % пояснюється пониженням ступеня кристалічності, викликаним дією структурно-активного наповнювача, що супроводжується зростанням частки кінетичних угруповань макромолекул, більш здатних до теплових коливань рухів. При збільшенні концентрації наповнювача до 42 %, за умови підвищення ступеня кристалічності, зменшується відносна кількість більш рухливих сегментів макромолекул, яке веде до пониження рухливості кінетичних одиниць макромолекул а, отже, і до пониження здатності системи до розширення. При вмістах наповнювача від 42 до 100 % відбувається подальше пониження сумарного ТКЛР, що викликане переважаючим внеском теплового розширення дисперсного йодиду срібла з від'ємним значенням коефіцієнта α .

При 198 К екстремальний максимум на залежності $\alpha = f(\varphi)$ спостерігається при концентрації $\varphi = 9$ %, тобто раніше ніж при 298 К, що зумовлено перебуванням полімерної матриці в склоподібному стані та вищим, ніж у високоеластичному стані, ступенем кристалічності.

Концентраційні залежності ТКЛР композитів системи пентапласт - AgI при температурах 398 та 418 К мають подібний характер. Пониження сумарного ТКЛР ПКМ при збільшенні концентрації AgI від 0 до 12 % пов'язане із збі-

льшенням частки α -модифікації, що очевидно має нижчий температурний коефіцієнт лінійного розширення. Подальше ж підвищення значень ТКЛР при збільшенні концентрації до 36 % спричинюється переважаючими процесами передплавлення пентапласту, що при концентраціях $36 \leq \varphi < 100$ % змінюється достатньо різким спадом ТКЛР, пов'язаним із збільшенням вмісту AgI.

Зростання значень ТКЛР із збільшенням температури зрїзу пояснюється зростанням інтенсивності та амплітуди теплових коливань кінетичних одиниць макромолекулярних ланцюгів.

Як виявилось, зменшення значення температурного коефіцієнта лінійного розширення композиту при збільшенні концентрації наповнювача відбувається не за адитивним законом. Зменшення ТКЛР композитів за нашими уявленнями визначається рядом причин, які можна класифікувати за джерелом їх виникнення наступним чином: умови формування композиту; особливості будови полімерної матриці; особливості структурно-геометричних характеристик дисперсного наповнювача; характер взаємодії на межі розділу компонентів композиту.

Особливої уваги потребує аналіз взаємодії компонентів на межі розділу фаз. Так, активна взаємодія компонентів може призводити до зміни ступеня кристалічності полімерної матриці; зміни співвідношення α -, β -кристалографічних модифікацій полімерної матриці пентапласта; виникнення в процесі формування структури напруг нормальних до поверхні розділу полімер-наповнювач внаслідок різності ТКЛР компонентів. Останнє пояснюється тим, що при охолодженні з розплаву в околі температури $\beta \rightarrow \alpha$ переходу AgI ($T = 420$ К) структурна перебудова кристалічної ґратки йодиду срібла супроводжується збільшенням об'єму на 5.4 % [1]. Одночасно полімерна матриця перебуває в стані стиснення. При цьому в результаті аномального ТКЛР наповнювача спостерігається виникнення внутрішньої силової протидії з боку полімерної матриці. Така взаємодія у вигляді нормально напрямлених до межі поверхні розділу напруг взаємного стиснення впливає на умови формування надмолекулярних структур граничних шарів пентапласту і, в першу чергу, поверхневих шарів. Зауважимо, що оскільки температура максимуму швидкості кристалізації пентапласту $T_{max.kr} \approx 396$ К нижче температури фазового переходу AgI, формування як аморфних, так кристалічних областей пентапласту відбувається під дією вищезгаданих факторів.

Характер температурних та концентраційних залежностей ТКЛР композитів системи пентапласт - AgI добре пояснюється на основі вищевикладених міркувань та запропонованих нами модельних уявлень [12].

На особливу увагу заслуговують властивості ПКМ, до складу яких у якості наповнювача входить йодид срібла, в околі температури фазового перетворення AgI [1, 3]. Раніше було показано, що у таких композитах збуджуються термічно стимульовані коливання лінійних розмірів. Так, у роботах [13-15] наведено результати досліджень цього явища у системах ПХТФЕ – AgI та пентапласт – AgI.

Таким чином, завдяки аномальному від'ємному значенню ТКЛР AgI ПКМ на його основі мають показники ТКЛР, близькі до значень відповідного

коефіцієнта для низькомолекулярних матеріалів. У поєднанні з унікальною теплопровідністю [16] та високою хімічною і антифрикційною стійкістю пентапласту, це дозволяє вирішити завдання довговічності покриттів із композитів системи на основі пентапласту та йодиду срібла. Окрім того, композити системи пентапласт - AgI характеризуються високою поглинальною здатністю ультразвукового та електромагнітного випромінювання [12, 17], що дозволяє використовувати матеріали системи в якості захисних покриттів від високочастотного електромагнітного та ультразвукового випромінювання і суттєво розширює область їх застосування.

Література:

1. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 292с.
2. Справочник по пластическим массам. Т.1 / Под ред. М.И. Гарбара, М.С. Акутина, Н.М. Егорова. – М.: Химия, 1967. – 462 с.
3. Mellander B.E., Bowling J.E., Baranowski B. Phase Diagram of Silver Iodide in the Pressure Range 2.5 – 10 kbar and the Temperature Range 4 – 330 °C // Physica Scripta. – 1980. – V.22. – P.541-544.
4. Enomoto S., Opaskar C.G., Krimm S. Infrared Spectrum and Structure of Poly [3,3-bis(chloromethyl)окасуцлобутане] // Journal of Polymer Science. Part C. – 1967, №16. – P. 2263–2276.
5. Мулин Ю.А., Ярцев И.К. Пентапласт. – Л.: Химия, 1975. – 120 с.
6. Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Баитовий В.І., Борбіч Ю.О. Полімерні композиційні матеріали на основі пентапласту // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки, Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2014. – № 16. – С. 6-23.
7. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – С. 88–94.
8. Shut M.I., Rokitskiy M.A., Shut A.M., Rokitskaya G.V. Determination of relaxation characteristics complex for penton – AgI matrix – disperse system // Functional Materials. – 2013. – Vol. 20, № 2. – С.221-226.
9. Шут М.І., Рокицька Г.В., Рокицький М.О., Левандовський В.В., Оранська О.І. Рентгенографічні дослідження матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки, Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2011. – № 12. – С. 6-12.
10. Simha R., Boyer R.F. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – Vol.37, Issue.5. – P.1003-1007.
11. Fox T.G., Flory P.J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight // Journal of polymer science. – 1952. – Vol. 14, Issue 75. – P. 315-319.
12. Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Шут А.М., Левандовський В.В. Фізико-механічні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі пентапласту та дисперсного йодиду срібла // Фізика аеродисперсних систем. – 2013. – Вып. 50. – С. 23-32.
13. Гаркуша О.М., Горбик П.П., Левандовський В.В., Мазуренко Р.В., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Чуйко О.О. Термічно стимульовані коливання розмірів у системі

- поліхлортрифторетилен – дисперсний йодид срібла // Доповіді НАН України. – 2004. – №5. – С. 143-146.
14. *Рокицький М.О., Левандовський В.В., Малезжик П.М., Шут А.М., Рокицька Г.В.* Термічно стимульовані коливання лінійних розмірів у матрично-дисперсній системі пентапласт – AgI // Фізика аеродисперсних систем. – 2011. – Вып. 48. – С. 37-43.
15. *Мудрак І.М., Левандовський В.В., Горбик П.П., Янчевський Л.К.* Особливості поведінки температурного коефіцієнта лінійного розширення системи пентапласт / AgI // Доповіді національної академії наук України. – 2012. – № 12. – С. 81-88.
16. *Rokitskaya G.V., Shut M.I., Rokitskiy M.A., Sichkar T.G.* Heat conductivity of polymer composite material based on penton and silver iodide (AgI) // Proceedings of the 2nd CEEP Workshop on Polymer Science (October 24-25, 2014, Lasi, Romania). – 2014. – С. 215-219.
17. *Rokits'kyi M.A., Gorbyk P.P., Levandovs'kyi V.V., Makhno S.M., Kondratenko O.V., Shut N.I.* Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in SF-region // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, № 1. – P. 125-129.

Шут Н.И., Рокицкая Г.В., Рокицкий М.А., Шут А.Н.
Особенности теплового расширения системы пентапласт – AgI

АННОТАЦИЯ

Проведены исследования теплового расширения полимерных композиционных материалов системы пентапласт - AgI. Проанализированы температурные и концентрационные зависимости относительного удлинения и температурного коэффициента линейного расширения композитов. Определены параметры низкотемпературной и высокотемпературной составляющих процесса стеклования полимерной матрицы. Благодаря аномальному дилатометрическому поведению AgI получены композиты, имеющие показатели температурного коэффициента линейного расширения близкие к нулю, а также к значениям соответствующего коэффициента для низкомолекулярных материалов.

Shut M.I., Rokitskaya G.V., Rokitskiy M.A., Shut A.M.
Features of penton – AgI system thermal expansion

SUMMARY

Studies of penton - AgI system polymer composite materials thermal expansion are fulfilled. The temperature and concentration dependences of the relative elongation and the composites linear thermal expansion coefficient are analyzed. Parameters of the low-temperature and high-temperature components of polymer matrix glass transition process are determined. Due to abnormal dilatometric behavior of AgI the composites are produced with values of linear thermal expansion coefficient close to zero, and to the values of the corresponding coefficients for the low molecular weight materials.