УДК 544.2

Н.А. Бордюк,

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Ровенского государственного гуманитарного университета (Украина);

Т.Н. Шевчук,

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Ровенского государственного гуманитарного университета (Украина)

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ НА ФРАКТАЛЬНОСТЬ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЙ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Вседение. Развитие современной нау-ки о полимерах дает возможность создавать разнообразные полимерные системы [1-2]. Одним из наиболее перспективных подходов является их наполнение. Наполнение полимеров - наиболее универсальный способ создания полимерных композиционных материалов с характерными физическими и химическими свойствами, которые определяются макро- и микрогетерогенностью системы и фазовыми взаимодействиями на границе раздела полимер-наполнитель [3-5]. Вследствие того, что наполненные полимерные системы являются термодинамически неуравновешенными структурами и их структурообразование происходит за счет неравновесных процессов, то для исследования их свойств используют фрактальный анализ и принципы синергетики [6-8].

В настоящей работе изучается влияние температурного поля на фрактальные размерности структурообразований наполненных полимеров и параметры кластерной модели.

Объекты и методы исследований. Исследовали композиции на основе поливинилхлорида (ПВХ) с молекулярной массой 1,4 · 10⁵ и константой Фикентчера 65, полученного суспензионной полимеризацией и очищенного переосаждением из раствора. В качестве наполнителей ПВХ использовали синтетический фосфогипс (ФГ), который является отходами производства минеральных удобрений и фосфорной кислоты. Среднестатистические размеры частиц наполнителя составляют (1-4) · 10⁻⁵ м. Образцы ПВХкомпозиций готовили методом механического смешения, с последующим прессованием в Т-р режиме при давлении 10⁷ Па и температуре 403 К.

Акустические и вязкоупругие свойства композиций исследовали на частоте 0,4 МГц импульсным методом с проходящим сигналом

совместно с методом вращающейся пластины при продольной и сдвиговой деформации в широкой области температур [9]. Использование ультразвуковой установки [10] позволяет определить скорость распространения продольных (υ_i) и поперечных (υ_i) волн, соответствующим им коэффициентов поглощения (α_i , α_i), а также рассчитывать действительные и мнимые части модулей продольной (E', E''), сдвиговой (μ' , μ'') и объемной (k', k'') деформаций.

Концентрационную и температурную зависимость плотности (р), удельной теплоемкости (С) определяли согласно работе [11].

Результаты и их обсуждение. В системах ПВХ + ФГ исследовалось влияние наполнителя на макросвойства [12–13] и структурные параметры (микросвойства) [14-15]. Эти исследования показали, что процессы структурообразования в таких системах можно анализировать в рамках кластерной модели аморфного состояния полимеров [16], согласно которой локальный порядок существует в кластерах (областях локального порядка), а сами кластеры образуют узлы сетки макромолекулярных зацеплений. Кластеры в такой модели рассматриваются как структурные дефекты, нарушающие полный беспорядок, а сегмент, входящий в кластер, – как линейный дефект. Для таких систем, согласно синергетическому подходу, фрактальная (Хаусдорфова) размерность структурообразований определяется как [17]:

$$d_{f} = (d-1)(1+v), \tag{1}$$

где *d* – эвклидова размерность пространства, v – коэффициент Пуассона. Коэффициент Пуассона рассчитывается по значению скоростей υ, и υ,:

$$v = \frac{2 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2}{2\left(1 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2\right)}.$$
 (2)

Исходя из идентичности потенциалов межатомного и межмолекулярного взаимодействия структурных элементов макромолекул ПВХ между v и решеточным параметром Грюнайзена существует взаимосвязь, которая выражается соотношением

$$\gamma_L = \frac{1+\nu}{1-2\nu}.$$
 (3)

Учитывая ангармонизм колебаний структурных элементов макромолекул, который выражается параметром γ_L , и исходя из соотношения (1) и (3), получаем:

$$d_f = \frac{3\gamma_L(d-1)}{1+2\gamma_L}.$$
 (4)

Зная температурную зависимость плотности (ρ) и скоростей υ_ρ, υ_t, решеточный параметр Грюнайзена определяется как:

$$\gamma_L = \frac{d(\ln \vec{\upsilon})}{d(\ln V)} + \frac{1}{2},\tag{5}$$

где $\vec{\upsilon} = \left(\frac{3\upsilon_l^3 \cdot \upsilon_t^3}{\upsilon_t^3 + 2\upsilon_l^3}\right)^{\frac{1}{3}}$ – средняя скорость фоно-

нов в системе; $V = \frac{1}{\rho}$ – удельный объем.

В таблице 1 представлена концентрационная зависимость *d*, системы ПВХ + ФГ.

Анализ процессов структурообразования в наполненном ПВХ проводили сравнивая значение фрактальных размерностей систем с фрактальными размерностями исходного полимера ($d_{f \cap BX} = 2,746$) и наполнителя – ФГ ($d'_f = 2,950$). Как следует из данных, представленных в таблице 1, в области концентраций наполнителя 0,1 об. % – 0,5 об. % значение d_f систем больше соответствующих значений фрактальной размерности ПВХ. В рамках концепции влияния незначительного количества наполнителя на процессы структурообразования наполненных систем объясняется такая зависимость формирования граничного слоя между наполнителем и полимерной матрицей (свойства которой не изменяются по сравнению с исходным ПВХ). При φ ≤ 2,0 об.% ФГ содержания граничного слоя в трехкомпонентной системе увеличивается от 8,7 об.% при φ = 0,1 об.% ФГ до 28,2 об.% при φ = 2,0 об.% ФГ [12–13]. Если рассматривать граничный слой как сложное структурообразование, состоящее из упорядоченных и областей беспорядка, то при содержании наполнителя 0,1 ÷ 0,5 об.% на границе неорганический наполнитель-полимер образуется уплотненный слой со значительной степенью упорядочения структурных элементов макромолекул ПВХ. В этой области концентраций наполнителя вследствие интенсивности движения структурных элементов макромолекул ПВХ образуются незначительные области разрыхления граничного слоя. При концентрации наполнителя 1,0 ÷ 2,0 об.% фрактальные размерности системы ПВХ+ФГ близки к фрактальным размерностям исходного ПВХ. В рамках кластерной модели это объясняется тем, что концентрации кластеров в граничном слое и полимерной матрице близки. Упорядочение структурных элементов макромолекул, которые взаимодействуют с поверхностью наполнителя, приводит к тому, что на линии раздела граничный слой – полимерная матрица образуются разрыхленные области, в которых уменьшается концентрация кластеров по сравнению с исходным ПВХ и уплотненными областями граничного слоя.

Таблица 1 – Концентрационная зависимость υ_p υ_p ν, γ₁ и d_f систем ПВХ + ΦΓ при T = 293 К

φ, οδ. %	υ _ι , м/с	υ _t , M/c	v	$\gamma_{\rm L}$	d _f	$\mathbf{d'_f} - \mathbf{d_f}$	d _{fmax} -d _f	β	v ₀	t
0,1	2350	1070	0,369	5,235	2,738	0,212	0,008	0,365	0,730	1,461
0,3	2390	1005	0,393	6,483	2,785	0,165	-0,039	0,359	0,718	1,436
0,5	2400	1025	0,388	6,224	2,776	0,174	-0,030	0,360	0,720	1,441
1,0	2390	1085	0,370	5,278	2,740	0,210	0,006	0,365	0,730	1,460
2,0	2370	1080	0,369	5,223	2,738	0,212	0,008	0,365	0,731	1,461
3,0	2320	1120	0,348	4,436	2,696	0,254	0,050	0,371	0,742	1,484
5,0	2300	1095	0,353	4,618	2,707	0,243	0,039	0,369	0,739	1,478
10,0	2270	1170	0,319	3,646	2,638	0,312	0,110	0,379	0,758	1,516
20,0	2460	1290	0,310	3,454	2,621	0,329	0,125	0,382	0,763	1,526

Увеличение концентрации наполнителя до 20 об.% ФГ приводит к значительным расхождениям между фрактальными размерностями системы и исходного ПВХ, что объясняется в рамках концепции «конкурирующих» эффектов частиц наполнителя. Такие эффекты сопровождаются увеличением разрыхленных областей в граничном слое и хаотичной ориентацией структурных элементов макромолекул ПВХ в них.

Концентрационная зависимость ($d'_f - d_f$) близка к зависимости ($d_{fmax} - d_f$), которая также указывает на процессы структурообразования в граничном слое поверхности силового поля наполнителя. При концентрации ингредиентов 0,1–2,0 об. % за счет взаимодействия структурных элементов макромолекул ПВХ с активными центрами поверхности наполнителя образуются уплотненные шары полимера значительной концентрации, а возрастание содержания наполнителя приводит к увеличению объема граничного слоя и к увеличению концентрации областей «беспорядка» в нем.

В таблицах 2–3 представлена температурная зависимость вязкоупругих свойств, структурных параметров и фрактальных размерностей для исходного ПВХ и системы ПВХ + 3 об. % ФГ.

Анализ температурной зависимости v_{i} , v_{i} , d_{f} и сопоставленные фрактальные размерности при рассматриваемой температуре с соответствующими значениями $d'_{p} d_{fDBX}$ и значениями фрактальной размерности систем ПВХ, ПВХ+ 3 об. % ФГ с фрактальной размерностью, определенной при T = 293 К (d_{f293}), указывает на то, что существенные изменения этих величин наблюдаются при переходе систем из стеклообразного в высокоэластическое состояние, то есть в температурном диапазоне стеклования (T_{a}).

Т, К	ບ _ເ , M/C	υ _t , м/с	v	$\gamma_{\rm L}$	d _f	$d'_f - d_f$	$d_{f293} - d_{f}$	β	v ₀	t
293	2310	1040	0,373	5,400	2,746	0,204	0,000	0,364	0,728	1,457
303	2210	1030	0,361	4,906	2,723	0,227	0,023	0,367	0,735	1,469
313	2100	1010	0,350	4,485	2,6 <mark>9</mark> 9	0,251	0,047	0,371	0,741	1,482
323	2010	960	0,352	4,576	2,704	0,246	0,039	0,370	0,740	1,479
333	1920	910	0,355	4,677	2,710	0,240	0,036	0,369	0,738	1,476
343	1880	900	0,351	4,545	2,703	0,247	0,043	0,370	0,740	1,480
353	1750	850	0,346	4,358	2,691	0,259	0,055	0,372	0,743	1,486

Таблица 2 – Температурная зависимость v_{ρ} , v_{τ} , v, γ_{L} и d_{r} ПВХ

Таблица 3 – Температурная зависимость v_p, v_t, v, γ_L и d_f ПВХ + 3 об.%. ФГ

T, K	ບ _ເ , M/c	υ _t , M/C	v	$\gamma_{\rm L}$	d _f	$d_{f}^{\prime} - d_{f}$	$d_{f\Pi BX} - d_{f}$	$d_{f_{293}} - d_{f_{f_{1293}}}$	β	V ₀	t
293	2320	1120	0,348	4,436	2,696	0,254	0,050	0,000	0,371	0,742	1,484
303	2190	1080	0,339	4,168	2,679	0,271	0,044	0,017	0,373	0,747	1,493
313	2060	1030	0,333	4,000	2,667	0,283	0,002	0,029	0,375	0,750	1,500
323	1910	1010	0,306	3,364	2,612	0,338	0,092	0,084	0,383	0,766	1,532
333	1800	970	0,295	3,165	2,591	0,359	0,119	0,105	0,386	0,772	1,544
343	1680	920	0,286	3,002	2,572	0,378	0,131	0,124	0,389	0,778	1,555
353	1570	860	0,286	2,999	2,571	0,379	0,120	0,125	0,389	0,778	1,556

На температурных зависимостях этих величин можно выделить две переходные области. Для исходного ПВХ изменения характера температурных зависимостей наблюдаются в области температур 313 К и 343-353 К. Такой характер зависимости этих характеристик от Т объясняется существованием в этих областях температур релаксационных β- и α-переходов [12-13]. Изменения фрактальных размерностей систем ПВХ, ПВХ + 3 об. % ФГ в области 313-323 К связаны с увеличением интенсивности колебательного движения полярных боковых групп макромолекул полимера и участием в этом процессе фрагментов основной цепи. Такой характер движения структурных элементов макромолекул ПВХ приводит к динамическому изменению структурной упорядоченности надмолекулярных образований полимерных систем. Можно полагать, что изменения фрактальных размерностей в области 313 ÷ 333 К обусловлены размораживанием сегментальной подвижности макромолекул, находящихся в конформации статического клубка, то есть в межкластерных областях.

Увеличение температуры (Т > 350К) приводит к возрастанию интенсивности движения сегментов макромолекул не только на границе раздела областей беспорядок – локальный порядок, но и в областях локального порядка, играющих роль физической сетки макромолекулярных зацеплений.

Для подтверждения таких рассуждений в рамках кластерной модели исследовали изменения концентраций кластеров

$$\varphi_{\kappa \eta} = 0.03 (T_{\alpha} - T)^{0.55}.$$
 (6)

Температуры стеклования ПВХ, ПВХ-систем определяли исходя из температурной зависимости С_п по скачку теплоемкости.

Используя значения фрактальных размерностей и взаимосвязь их с гибкостью цепи макромолекулы [19], с учетом объемных эффектов определялся объем кластерных областей (V_{кп}):

$$I_{\kappa n} = \frac{(6, 44 \cdot 10^{-10})^2}{(3 - d_f)^2} I_0, \qquad (7)$$

где *I*₀ – межструктурное расстояние, которое для макромолекул ПВХ равно 1,54 · 10⁻¹⁰ м. Тогда объем кластера определяется как:

$$V_{\kappa n} = \frac{63,869}{\left(1 - d_f\right)^2} \cdot 10^{-30} \text{ (M}^3\text{)}.$$
 (8)

Если моделировать кластер как шаровое образование с эффективным диаметром dкл, то его размеры равны:

$$d_{\kappa \eta} = \frac{4,961}{(1-d_{f})^{2/3}} \cdot 10^{-10} \text{ (M}^{3}\text{)}.$$
(9)

Температурные зависимости $\phi_{\kappa n}$, $d_{\kappa n}$ для ПВХ и системы ПВХ + 3 об. % ФГ представлены на рисунках 1–2.



Рисунок 1 – Температурная зависимость φ_{кп}: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ + 3 об. % ФГ



Рисунок 2 – Температурная зависимость d_{un} : 1 – ПВХ; 2 – ПВХ + 3 об. % $\Phi \Gamma$

Как следует из данных, представленных на рисунке 1, концентрация кластеров уменьшается с ростом T более интенсивно для исходного ПВХ (кривая 1) и в области температуры стеклования равна нулю. Отличия $\phi_{\kappa n}$ для системы ПВХ + 3 об. % ФГ обусловлены возрастанием их концентрации в граничных слоях. В таких системах для перехода структурных элементов макромолекул из областей порядка в области беспорядка (межкластерные) необходимо затрачивать больше тепловой энергии (~kT). При температурах стеклования (~kTс) кластеры разрушаются и система переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Температурная зависимость d_{кл} для ПВХ указывает на то, что размеры кластеров практически не изменяются, а для системы ПВХ + 3 об. % ФГ наиболее существенные изменения линейных размеров областей порядка наблюдаются в температурном диапазоне стеклования. Такая температурная зависимость ф, d, указывает на то, что воздействие температурного поля способствует возрастанию интенсивности движения структурных элементов макромолекул в межкластерных областях, которые за счет межмолекулярного взаимодействия могут быть втянуты в кластеры. При температурах, соответствующих β-переходу, размеры кластеров практически не изменяются, но их концентрация уменьшается. Это свидетельствует о том, что интенсивность теплового движения структурных элементов возрастает в кластерах, а это способствует переходу таких единиц из областей порядка в области беспорядка и разрушению кластеров. Такая зависимость $\phi_{\kappa n}$, $d_{\kappa n}$ от температуры указывает на то, что кластеры являются динамическими системами, а в аморфных системах наблюдаются взаимосвязанные процессы перехода структурных элементов макромолекул из кластеров в межкластерные области и наоборот.

В рамках теории перколяции для кластерной модели рассматриваемых систем определяли критические индексы перколяции β и v₀, исходя из соотношений:

$$\beta = \frac{1}{d_f},\tag{10}$$

$$v_0 = \frac{2}{d_f}.$$
 (11)

Для процессов переноса (энергии, заряда), исходя из того, что перколяционный кластер порога протекания является фракталом, определяли критический индекс проводимости:

$$t = \frac{4}{d_f}.$$
 (12)

Как следует из данных, представленных в таблицах 2–3, температурная зависимость *t* характеризуется наиболее существенными изменениями в области температуры βи α-переходов. В этой же области температур наиболее существенно изменяется теплопроводность рассматриваемых систем [11–12].

Выводы. Использование фрактальных подходов позволяет проанализировать процессы структурообразования в линейных аморфных полимерах и их системах, охарактеризовать процессы подвижности структурных элементов макромолекул и влияние на них наполнителей и температурного поля. Кроме того, значение фрактальных размерно-

стей дает возможность определить линейные размеры кластеров в модели аморфного полимера и исследовать их динамику. Перспективным направлением исследований является изучение колебаний кластеров как структурообразований одномерного кристалла в разрыхленной матрице (межкластерной области) полимера и диффузионных процессов перехода структурных элементов макромолекул из кластеров в межкластерные области.

Питература

- 1. Волынский, А.А. Новый подход к созданию нанокомпозитов с полимерной матрицей / А.А. Волынский, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения. -2011. – T. 53(C). – № 7. – C. 1203–1216.
- 2. Родина, Е.В. Наноматериалы на основе пептидов / Е.В. Родина // Высокомолекулярные соединения. – 2012.– T. 54(C). – № 7. – C. 1056–1064.
- 3. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 260 c.
- 4. Колупаєв, Б.С. Частотний спектр структурних елементів наповненого полівінілхлориду / Б.С. Колупаєв, М.А. Бордюк, Ю.С. Ліпатов // Доповіді НАН України. – 1995. – № 8. – C. 112–114.
- 5. Kolupaev, B.S. The frequency spectrum of the structure elements of filled poly (vinylchloride) / B.S. Kolupaev, N.A. Bordjuk, O.M. Voloshin, Yu.S. Lipatov // J. Polym. Mater. – 1995. – № 12. – P. 143–149.
- 6. Яновский, Ю.Г. Наполненные композиты «полимер / органоглина». Фрактальный анализ структуры и механические свойства / Ю.Г. Яновский, Б.Ж. Джангуразов, Г.В. Козлов [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т. 15. – № 4. – C. 539–552.
- 7. Башаров, М.Т. Обобщенная синергетическая модель стеклования полимерных материалов / М.Т. Башаров, Г.В. Козлов, А.К. Микитаев // Прикладная физика. – 2009. – № 6. – C. 39–43.
- 8. Колупаєв, Б.С. Фрактальний підхід до визначення сумісності полівінілхлорид-полівінілбутиральних систем / Б.С. Колупаєв, М.А. Бордюк // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. - 2004. - Вип. 10. -C. 75-80.
- 9. Бордюк, Н.А. Исследования акустических свойств смесей полимеров / Н.А. Бордюк, С.М. Гусаковский, С.Н. Иванищук [и др.] // Акустический журнал. – 1998. – Т. 44. – № 1. – С. 21–24. 10. *Мащенко, В.А.* Експериментальна установка для
- вимірювання пружних параметрів гірських порід /

В.А. Мащенко, О.О. Панчук, І.О. Садовенко [та інш.] // Вісн. Інженерної Академії України. – 2012. – № 3–4. – C. 60-64.

- 11. Бордюк, М.А. Процеси перенесення теплової енергії в гетерогенних системах на основі лінійних аморфних полімерів / М.А. Бордюк, О.М. Волошин, Б.С. Колупаев [та інш.] // Український фізичний журнал. – 1996. – T. 41. – № 4. – C. 438–441.
- 12. Бордюк, Н.А. Теплофизические свойства модифицированного поливинилхлорида / Н.А. Бордюк, О.М. Волошин, Б.П. Демьянюк [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Т. 32(А). – № 6. – C. 1232–1237.
- 13. Бордюк, Н.А. Влияние фосфоргипса на акустические свойства поливинилхлоридных композиций / Н.А. Бордюк, Б.С. Колупаев, В.В. Левчук [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т. 38(А). – № 6. – C. 1006–1012.
- 14. Бордюк, Н.А. Влияние ангармонических эффектов на структурно-механические и теплофизические свойства наполненных полимерных систем / Н.А. Бордюк, В.И. Никитчук, О.М. Волошин [и др.] // Инженернофизический журнал. – Т. 68.– № 1. – С. 44–50.
- 15. Бордюк, Н.А. Определение структурных параметров полимерных композиций по результатам ультразвуковых исследований / Н.А. Бордюк, Б.С. Колупаев, В.В. Левчук [и др.] // Физика твердого тела. – 1996. – T. 38. – № 7. – C. 2270–2276.
- 16. Козлов, Г.В. Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г.В. Козлов, В.У. Новиков // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. – № 7. – С. 717–764.
- 17. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела / А.С. Баланкин. – М.: Изд-во МО СССР, 1991. – 404 с.
- 18. Kozlov, G.V. Fractal and structural aspects of adhesion in particulate - filled polymer composites / G.V. Kozlov, Yu.S. Lipatov // Composite Interfaces. - 2002. - Vol. 9, № 6. – P. 509–527.
- 19. Козлов, Г.В. Теория перколяции в физико-химии полимеров / Г.В. Козлов, В.З. Алоев. – Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2005. – 148 с.

SUMMARY

The research of viscoelastic properties of filled polymer systems revealed their fractal dimensions and parameters of amorphous polymers' cluster model. The influence of the filler and the temperature on the processes of structure formation and changes in clusters' sizes, concentration and critical index of percolation were examined.

Поступила в редакцию 18.03.2014 г.