Взаимосвязь структуры и термических свойств композитов на основе полиарилата

Долбин И.В., Буря А.И., Козлов Г.В.
Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН
Днепропетровский государственный аграрный университет

В настоящее время известно большое число кинетических уравнений для описания данных термогравиметрического анализа (ТГА). Однако все указанные модели не учитывают структуру полимерного расплава и характер протекающих в ходе термоокислительной деструкции диффузионных процессов. Последние важны в том отношении, что они контролируют доступ оксиданта (например, кислорода) к реакционноспособным центрам полимерных макромолекул. Как правило, температура начала термодеструкции в испытаниях ТГА (например, температура 20 %-ной потери массы образца $T_{20\%}$) находится выше температуры так называемого перехода «жидкость 1 – жидкость 2» T_{ll}, которая может быть оценена следующим образом [1]:

$$T_{ll} \approx (1{,}20 \pm 0{,}05)T_c\,, \qquad (1)$$

где T_c – температура стеклования полимера.

При T_{ll} происходит переход полимерного расплава от «жидкости с фиксированной структурой» (где наблюдается остаточная структурная упорядоченность) к истинно жидкому состоянию или «бесструктурной жидкости». Тем не менее, «бесструктурность» расплава при $T>T_{ll}$ относится к отсутствию надмолекулярной структуры, но структура макромолекулярного клубка в расплаве остается важным структурным фактором (по существу, единственным при $T>T_{ll}$).

Наиболее точно структуру макромолекулярного клубка, который является фрактальным объектом, можно охарактеризовать с помощью его фрактальной (хаусдорфовой) размерности Δ_f, описывающей распределение элементов клубка в пространстве. Оценить величину Δ_f можно, считая ее равной фрактальной размерности d_f структуры твердофазной полимерной матрицы, которая в свою очередь определяется так [2]:

$$d_f = 2(1+\nu)\,, \qquad (2)$$

где ν - коэффициент Пуассона, который определяется по результатам механических испытаний согласно соотношению:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{(1-2\nu)}{6(1+\nu)}\,, \qquad (3)$$

где σ_T – предел текучести, E – модуль упругости.

Как известно [3], в рамках странной (аномальной) диффузии на фрактальных объектах можно выделить два ее основных типа: медленная и быстрая диффузия. В основу такого деления положена зависимость смещения подвижного реагента s от времени t [3]:

$$s \sim t^{\beta}\,, \qquad (4)$$

где для классического случая β=1/2, для медленной диффузии β<1/2 и для быстрой - β>1/2.

Ранее в рамках теории дробного дифференцирования была показана взаимосвязь Δ_f и β, которая аналитически выражается следующим образом:

$$\beta = \frac{\Delta_f - 1}{4} \qquad (5)$$

для медленной диффузии и

$$\beta = \frac{\Delta_f - 1}{\Delta_f} \qquad (6)$$

для быстрой.

Ранее для определения величины $T_{20\%}$ в рамках фрактального анализа было предложено следующее уравнение:

$$\Delta_f = C(T_{20\%} - T_c)^{\beta}\,, \qquad (7)$$

где C – константа, равная 0,045. Отметим, что поскольку величина Δ_f для исследуемых композитов относительно невелика (Δ_f=2,37-2,50, см. табл. 1), то показатель β определен для медленной диффузии (уравнение (5)).

В качестве экспериментальных данных использованы результаты ТГА, а именно, значения $T_{20\%}^{эксп}$, для трех серий композитов на основе полиарилата (ПАр) марки ДВ-102 с содержанием углена, терлона и вниивлона в виде коротких волокон 5, 15, 25 и 35 масс. %. Композиты готовили «сухим» способом, включающим смешение композитов во вращающемся электромагнитном поле с помощью неравновесных ферромагнитных частиц [4].

В табл. 1 приведено сравнение экспериментальных ($T_{20\%}^{эксп}$) и рассчитанных по уравнению (7) ($T_{20\%}^{теор}$) значений температуры 20 %-ной потери массы образца для указанных композитов. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение Δ составляет ~ 2,7%). Все полученные значения $T_{20\%}^{теор}$ ложатся в интервал экспериментально определенных температур протекания термоокислительной деструкции – 673-763 К [4]. Как показали измерения ТГА для композитов на основе фенилона, изменение Δ_f в пределах 2,29-2,57 приводит к вариации $T_{20\%}^{эксп}$ примерно на 85 К.

Таким образом, полученные результаты показали зависимость $T_{20\%}$ от структуры расплава, характеризуемой размерностью Δ_f. Увеличение T_c и снижение Δ_f приводит к росту $T_{20\%}$.

Таблица 1.

Сравнение экспериментальных и теоретических характеристик ТГА.

Армирующее волокно		$T_{20\%}^{эксп}$, К	T_c, К	Δ_f	β	$T_{20\%}^{теор}$	Δ, %
Тип	Содержание, масс. %						
Углен	5	713	453	2,47	0,368	713	0
	15	718	458	2,45	0,363	719	0,14
	25	723	463	2,42	0,355	732	1,2
	35	728	473	2,39	0,348	744	2,16
Терлон	5	713	463	2,45	0,363	724	1,5
	15	718	463	2,43	0,358	728	1,2
	25	723	473	2,40	0,350	745	2,3
	35	728	488	2,40	0,350	760	4,2
Вниивлон	5	703	459	2,50	0,375	716	1,8
	15	708	461	2,50	0,375	718	1,4
	25	710	463	2,50	0,375	720	1,4
	35	713	473	2,50	0,375	730	2,3

Список литературы

1. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., Химия, 1990, 256 с.
2. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М., Изд-во Министерства обороны СССР, 1991, 404 с.
3. Шогенов В.Х., Ахкубеков А.А., Ахкубеков Р.А. Метод дробного дифференцирования в теории броуновского движения. Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион, 2004, № 1, с. 46-50.
4. Буря А.И., Чигвинцева О.П., Сучилина-Соколенко С.П. Полиарилаты. Синтез, свойства, композиционные материалы. Днепропетровск, Наука и образование, 2001, 152 с.