

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина, Boris_Kolupaev@ukr.net*

Введение

В случае гетерогенных полимерных систем (ГПС) установлено [1], что в результате адсорбционного взаимодействия с поверхностью частиц наполнителя происходит ограничение возможных конформаций макромолекул, обеспечивающих изменение релаксационных свойств композита. При этом в адсорбционном слое отдельные сегменты макромолекул непосредственно взаимодействуют с поверхностью, образуя адсорбционные последовательности [2]. В него же входят принадлежащие данной молекуле, но адсорбционно не связанные с поверхностью образования сегментов в виде петель и хвостов, а также сегменты адсорбированного макромолекулярного клубка, непосредственно не взаимодействующего с поверхностью. Следовательно, адсорбционное взаимодействие полимерных молекул с твердой поверхностью наполнителя можно рассматривать как процесс, приводящий к перераспределению межмолекулярных сил в поверхностном слое и образованию дополнительных узлов физической структурной сетки вследствие контактов сегментов цепей с поверхностью. Характерно, что изменения молекулярной подвижности затрагивают не только адсорбционные, но и поверхностные слои, так как эффект поверхности сказывается на достаточно больших удалениях от поверхности [3]. При этом свойства полимерных слоев (ПС), образующихся на границе раздела фаз с твердыми телами, представляют большой практический интерес, особенно в случае полимерных систем с высокодисперсными наполнителями [1]. К переходным слоям применимы понятия эффективной толщины Δl , плотности ρ_1 и других свойств, по которым они оцениваются [3]. Однако при этом остается открытым вопрос, связанный не только с условиями формирования ПС, оценкой их характеристик, структуры, но и влияния на комплекс свойств ГПС. Соответственно цель исследования – определение эффективных характеристик ПС и их роль в формировании электрофизических свойств металлонаполненных гибкоцепных полимеров. Следует заметить, что в аморфных гибкоцепных полимерах могут существовать только флуктуационные (что не исключает дискретности их формы) структурные элементы с конечными временами жизни [4]. Вслед за [1] будем именовать их микроблоками (или суперсетками), а время жизни отдельных релаксаторов описывается соотношением Больцмана [5].

Модель

Предположим, следуя [3], что ГПС представляет собой совокупность частиц высокодисперсного наполнителя, ПС и полимера с неизменными свойствами. Такое модельное представление ГПС справедливо при условии, что содержание наполнителя ϕ меньше критического $\phi_{кр}$, то есть когда все полимерное связующее переходит в состояние ПС [4]. При введении определенного количества наполнителя в ГПС возникнут флуктуации плотности в виде ПС. При этом активные центры поверхности наполнителя выступают как источники потенциального поля, до известной степени эквивалентные внешнему давлению, поскольку реализуется взаимодействие на границе раздела фаз полимер-наполнитель [4]. Предположим, что потенциальные силы взаимодействия кинетических элементов структуры полимерной матрицы с активными центрами действуют радиально к поверхности наполнителя. Тогда с учетом статистического характера распределения связей, следуя [5], запишем

$$\rho_1 = \rho_0 \exp\left(-\frac{W(l)}{kT}\right), \quad (1)$$

где ρ_0 – среднее значение плотности полимерной матрицы; $W(l)$ – величина работы, которую необ-

ходимо затратить для того, чтобы приблизить структурную подсистему полимера на расстояние l к активному центру поверхности наполнителя (при $l = \infty$, $W=0$ и $\rho_1 = \rho_0$). Если учесть, что

$$W(l) = W_1(l) - W_2 + W_3(\Delta l), \quad (2)$$

где $W_1(l)$ – величина работы, которую необходимо выполнить для создания места структурной подсистеме в ПС; значение этой работы при $l = \infty$ соответствует W_2 ; $W_3(\Delta l)$ – работа потенциальных сил при переходе структурной подсистемы из $l = \infty$ в определенную точку 0 ПС, а также закон Больцмана [5], тогда

$$\frac{1 - P_1(l)}{1 - P_2(l)} = \exp \left\{ - \frac{[W_1(l) - W_2]}{kT} \right\}, \quad (3)$$

где $P_i(l)$ ($i=1, 2$) – вероятность того, что центр одной из $(N-2)$ структурных подсистем полимерной матрицы (кроме рассмотренных двух) лежит в точке 0. Используя соотношения (1) и (2), получаем:

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{1 - P_1(l)}{1 - P_2(l)} = \exp \left[- \frac{W_3(\Delta l)}{kT} \right], \quad (4)$$

где $P(l)$ – значение P при $l = \infty$.

Исходя из того, что источником изменения плотности ГПС кроме φ является взаимосвязанный с ним ПС, не ограничивая общности, следует $P_i \sim \varphi$. Действительно, чем выше объемное содержание высокодисперсного наполнителя в полимерной системе, тем больше вероятность нахождения кинетического элемента структуры в точке 0, поверхностного слоя полимера. В первом приближении считаем, что $W_2(\infty) = 0$, то есть $P_2(l) = 0$, и тогда:

$$\rho_1 = \rho_0 (1 - \varphi) \exp \left[- \frac{W_3(\Delta l)}{kT} \right], \quad (5)$$

где $0 < \varphi \leq \varphi_0$, φ_0 – предельное объемное содержание дисперсной фазы в ГПС (0,74 – при правильной и 0,63 – при статистической упаковке равновеликих сфер дисперсного наполнителя; 0,80 – в случае бинарной смеси сфер, различающихся размерами примерно на порядок) [3].

Если предположить, что на частице наполнителя радиуса R образуется ПС в виде шарового слоя эффективной толщины Δl и далее (при $0 < \varphi \leq \varphi_{кр}$) имеется полимер в объеме, тогда

$$M_c = M_n + N_i \int_R^{R+\Delta l} \rho_0 (1 - \varphi) e^{-W_3(\Delta l)/kT} 4\pi R^2 dR + M_n, \quad (6)$$

где M_c ; M_n ; M_n ; N_i – масса ГПС; полимера в объеме; наполнителя; количество частиц наполнителя соответственно.

В области $0 < \varphi \leq \varphi_{кр}$ по мере возрастания содержания наполнителя в ГПС величина M_n будет уменьшаться. Математически данную зависимость представим в виде уравнения Ленгмюра [2]:

$$dm = \alpha m dn, \quad (7)$$

где α – коэффициент, характеризующий активность наполнителя [4]. Учитывая, что масса полимерного связующего при введении N частиц наполнителя изменяется от M_n до величины M_{nc} (M_{nc} – масса ПС), после интегрирования соотношения (7) получим

$$M_{nc} = M_n [1 - \exp(-\alpha N_i)]. \quad (8)$$

Если предположить, что макромолекулы в ПС полностью исключены из процесса молекулярного движения, то их доля v составляет [3]:

$$v = 1 - \frac{\Delta C_1}{\Delta C_2}, \quad (9)$$

где ΔC_1 и ΔC_2 – значения инкремента теплоемкости для полимера, находящегося в состоянии ПС, и в объеме ГПС при $0 < \varphi \leq \varphi_{кр}$. Тогда из соотношений (8) и (9) следует

$$1 - \exp(-\alpha N_i) = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left(1 - \frac{\Delta C_1}{\Delta C_2} \right). \quad (10)$$

Следовательно, коэффициент α показывает, какая доля полимера из объема перешла в ПС при изменении количества частиц N_i высокодисперсного наполнителя на единицу.

Используя соотношения (6), (8) и (10), определим Δl ПС в области $0 < \varphi \leq \varphi_0$ из условия

$$R^3 \rho_n \left(\frac{\rho_c V_c}{\rho_n V_n} - 1 \right) = \rho_1 V_{nc} \frac{2 - \exp(-\alpha N_i)}{1 - \exp(-\alpha N_i)}, \quad (11)$$

где V_{nc} – эффективный объем ПС; ρ_n – плотность вещества наполнителя; V_c и V_n – объем ГПС и наполнителя соответственно. Оценим эффективную плотность ρ_1 ПС, с учетом соотношения (5) в предположении, что величина $W_3(\Delta l)$, согласно (2) и (9), а также вероятностному распределению активных центров поверхности и их взаимодействию с полимером, так:

$$W_3(\Delta l) = W_0 \beta v, \quad (12)$$

где W_0 характеризует энергию взаимодействия наполнитель-полимер, обусловленную межмолекулярным и межатомным взаимодействием различной природы [6]; β зависит от количества активных центров поверхности наполнителя [1]; v определяется величиной гибкости полимерной цепи [3].

На основании (5) и (12) соответственно находим:

$$\rho_1 = \rho_0 (1 - \varphi) \exp \left[-\frac{W_0 \beta}{kT} \left(1 - \frac{\Delta C_1}{\Delta C_2} \right) \right]. \quad (13)$$

Для определения величины Δl ПС необходимо решить уравнение (6) относительно Δl с учетом соотношений (11) и (13). Как показывают расчеты, значение Δl запишем так:

$$\Delta l = R \left\{ 1 + \frac{\left(\rho_c - \rho_n \varphi \right) \left(1 - \frac{\Delta C_n}{\Delta C_n} \right)}{\rho_0 \varphi \left[1 + (1 - \varphi) \left(1 - \frac{\Delta C_n}{\Delta C_n} \right) \exp(-W_3 / kT) \right]} \right\}^{1/3} - 1. \quad (14)$$

Таким образом, исходя из уравнения (14), эффективная толщина ПС при отсутствии коагуляционных структур частиц наполнителя зависит от их дисперсности, физико-химических характеристик и концентрации ингредиентов, условий формирования и эксплуатации композита.

Результаты и их обсуждение

На основании рассмотренных расчетов ρ_1 (13) и Δl (14), а также инкримента теплоемкости ΔC_i ($i = 1, 2$) оценим эффективную плотность и толщину ПС типичного представителя аморфных гибкоцепных полимеров – ПВХ (поливинилхлорида), содержащего высокодисперсный металлический наполнитель. В исследованиях использован суспензионный ПВХ марки С-6359-М, наполненный высокодисперсным порошком Си. Обезжировали наполнитель CCl_4 , а затем кипятили в метиловом спирте и высушивали в вакууме при $T = 393$ К до постоянного веса. Преимущественный размер частиц Си с коэффициентом формы ≈ 1 равен $12 \cdot 10^{-6}$ м. Образцы прессовали в Т-р режиме при $T = 403$ К и $p = 10,0$ МПа. Для ряда образцов проводили изотермический отжиг при $T = T_g$ (T_g – температура стеклования ГПС) в течение 1 часа. Плотность композиций определяли методом гидростатического взвешивания с погрешностью 0,03 % [4]. Молекулярную релаксацию ПВХ-систем исследовали диэлектрическим методом с помощью неуравновешенного моста Шеринга и Линча [4] в области $293 \leq T \leq 403$ К и частот $20 - 2 \cdot 10^5$ Гц. Как следует из результатов, полученных согласно соотношению (13) и представленных на рис. 1, для ПВХ-систем при $T = 300$ К наблюдается немонотонное изменение величины ρ_1 в зависимости от содержания высокодисперсного Си. При этом учтено, что для порошкообразных металлов кинетическое уравнение окисления имеет вид [1]:

$$\beta = \frac{m_t}{m_0} = 1 - \exp(-kt^n), \quad (15)$$

где $n \leq 2$; m_t , m_0 – масса окисленного и начального металла соответственно; t – время; k – const. При $t \leq 1$ час и $T = 403$ К толщина окисной пленки составляет величину порядка $15,0 \cdot 10^{-10}$ м, а окисление идет по схеме $Cu \rightarrow Cu_2O$. При этом считают, что на поверхности такого наполнителя существует (1–2)% координационно-ненасыщенных атомов металла, которые и вступают во взаимодействие с атомами ПВХ. В расчетах выбрана величина $\beta = 2\%$ с учетом, что для ПВХ характерны диполь-

дипольное, индукционное и дисперсионное взаимодействия [6]. Межмолекулярное взаимодействие составляет величину порядка $4 \cdot 10^{-20}$ Дж [1]. Характерно, что в исследованном диапазоне содержания наполнителя наблюдается разрыхление ПС по сравнению с исходным ПВХ. При этом в диапазоне $0 < \varphi \leq 1,13$ об. % градиент изменения плотности ПС составляет величину порядка 3,2 %, а по мере возрастания φ до 11,3 об. % он уменьшается до 1,1 %. На рис. 1 представлены также результаты изменения величины ΔI , определенные согласно соотношению (14), в зависимости от содержания дисперсной фазы. Оказалось, что эффективная толщина ПС нелинейно уменьшается во всем диапазоне наполнения ПВХ.

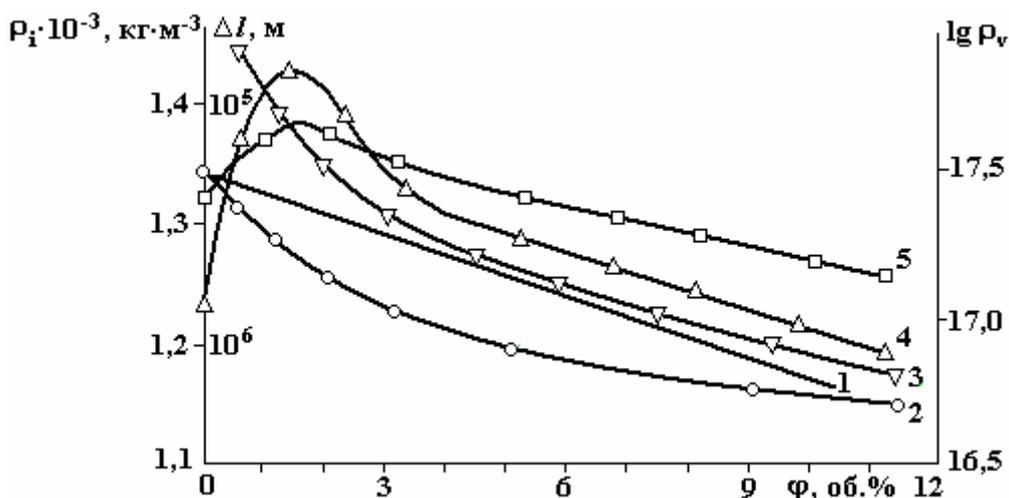


Рис. 1. Зависимость величины ρ_i (1; 2), ΔI (3) и $\lg \rho_v$ (4; 5) от содержания наполнителя исходя из: 1 – аддитивности; 2, 3 – соотношений (13) и (14) соответственно; 4 – отождествленные; 5 – неотожествленные образцы (разъяснения в тексте)

Исследуя транспорт заряда в ПВХ-системах, предполагают [4], что удельное объемное сопротивление ρ_v композиций быстро снижается при $\varphi \geq 10,0$ об. % Cu. Поэтому ГПС при $\varphi \leq 10,0$ об. % высокодисперсного металла, как правило, не рассматриваются. В то же время исследование зависимости $\lg \rho_v = f(\varphi)$ показало (рис. 1), что изменение величины $\lg \rho_v$ наступает уже при введении первых долей электропроводящего наполнителя. Характерно, что в случае композиций, которые не прошли предварительной термической обработки (рис. 1), введение ингрдиентов в области $0 < \varphi \leq 11,3$ об.% вносит менее существенный вклад в величину ρ_v . При этом просматривается корреляционная взаимосвязь между $\lg \rho_v$ и ρ_1 ($0,67 \leq \varphi \leq 11,3$) об.% при $I = \text{const}$ в виде

$$\lg \rho_v = A + B\rho_1, \quad (16)$$

где A и B – параметры линейной регрессии, рассчитанные по критерию Фишера [5], соответственно равны 4,18 и 9,15 (доверительный интервал коэффициентов корреляции $0,70 < |r| < 0,91$). На то, что проводимость данных систем зависит от состояния ПС, указывает также соотношение между плотностью тока j и ΔI (рис. 2). Обратно пропорциональная взаимосвязь между ними – непосредственное доказательство того, что носители тока возникают в объеме ГПС, а не инжектируются (при $E \leq 5 \cdot 10^4$ В·м⁻¹) из контактов и/или частиц наполнителя.

Установлено, что при неизменном напряжении с уменьшением эффективной толщины ПС в 10 раз вместо ожидаемого роста тока (во столько же раз) его плотность изменяется только в 1,3 раза. Надо заметить, что при длительном воздействии электрического поля ток в исследуемых системах при $U = \text{const}$ уменьшается во времени сначала быстро, затем медленнее, достигая стационарного значения (рис. 2). Для начальных промежутков времени (до минуты) ампер-временная характеристика удовлетворительно аппроксимируется экспонентной. После закорачивания исследуемого образца на $t > 3$ мин ампер-временное соотношение воспроизводится. Зави-

симось величины остаточного тока от Δl ПС при $U = \text{const}$ также представлена на рис. 2. Образцы выдерживали в электрическом поле в течение одного часа. Обнаружено, что при $U = 150$ В и уменьшении толщины ПС в 10 раз величина остаточного тока возрастает только в 1,1 раза. Учитывая значительную инерцию в установлении стационарного тока, исследовали его ампер-временную зависимость при различной толщине ПС для данной средней напряженности поля. Результаты опытов представлены на рис. 2, из которых следует, что с увеличением Δl в исследуемых пределах время релаксации тока возрастает от 2 до 16 мин.

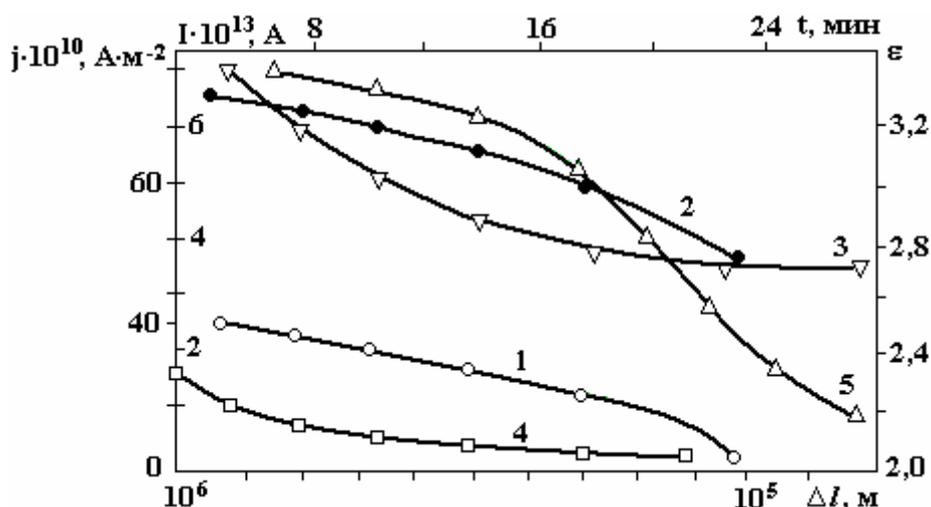


Рис. 2. Зависимость величины j (1; 2) от Δl при $U_1 = 70$ В, $U_2 = 150$ В. Ампер-временная зависимость при $E = 10^5$ В·м⁻¹ и Δl : 3 – 10^{-5} м; 4 – $2 \cdot 10^{-6}$ м; 5 – $\varepsilon = f(\Delta l)$ при $T = 310$ К и $f = 60$ Гц

На рис. 2 также представлены результаты зависимости диэлектрической проницаемости ε систем ПВХ+Cu от величины Δl ПС при T и $f = \text{const}$. Видно, что в результате возрастания величины Δl ε уменьшается. При этом чем выше частота f , тем эти изменения меньше. С учетом того, что ε является величиной прямо пропорциональной числу частиц, принимающих участие в поляризации, проведенные расчеты [3] указывают на увеличение их числа на 19% в случае отожженного ПВХ. Однако число частиц, принимающих участие в высокочастотных диэлектрических потерях отожженного ПВХ, оказывается уменьшенным на 10%. Это дает возможность утверждать [4], что вклады их в среднюю величину $\bar{\varepsilon}$ аддитивны. Поскольку $\varepsilon_{\text{Cu}} \rightarrow \infty$, можно привести формулы Вагнера [3] и Бруггемана [4] к виду

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 + 3\varphi\varepsilon_0, \quad (17)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{(1-\varphi)^3}, \quad (18)$$

где ε_0 – средняя диэлектрическая проницаемость среды, окружающей высокодисперсную металлическую частицу. Следовательно, здесь, хотя и в неявной форме, учтено влияние ПС на диэлектрические свойства композиции. Полученные зависимости (кривая 5, рис. 2) показывают, что при $2,0 \cdot 10^{-6} < \Delta l < 4,0 \cdot 10^{-5}$ м наблюдается наиболее интенсивное изменение величины $\bar{\varepsilon}$. Трудно допустить, что в данной области ингредиентов возможно агрегирование частиц Cu. Следовательно, интенсивное изменение $\bar{\varepsilon}$ в данной области Δl связано со структурными изменениями, имеющими место в ПС. По мере увеличения содержания Cu, видимо, начинает проявляться существование двух конкурирующих факторов – уменьшение ρ_1 ПС и увеличение $\bar{\varepsilon}$ за счет вклада наполнителя в диэлектрические свойства композиции.

Заключение

Установлено, что в формировании электрофизических свойств гетерогенных систем поверхностные слои выступают дополнительным модификатором полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 319 с.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
3. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. К.: Наукова думка, 1984. 243 с.
4. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Под ред. С.Я. Френкеля. Л.: Высшая школа, 1980. 201 с.
5. Больцман Л. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 589 с.
6. Колупаев Б.Б. Исследование вязкоупругих свойств металлонаполненного ПВХ на основе потенциала меж- и внутримолекулярного взаимодействия // ИФЖ. 2007. Т. 80. № 1. С. 178–186.

Поступила 22.10.07

Summary

It is investigated the role of polymer surface layers that occur on the metal surface of the high dispersed filler in PVC system electrophysical properties formation. It is shown that physicochemical polymer modification takes place under the surface active centers influence. Thus, the surface layer properties (density, geometrical characteristics) differ from PVC ones. The interrelation between electrophysical properties of PVC composite and surface layer in the area of high dispersed copper fraction (0–11.3) vol. % at $E \leq 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ and frequency response ($20\text{--}2 \cdot 10^5$) Hz is determined. The explanation of investigated relation is presented.
