

Напрявлене керування структурними особливостями гетерогенних полімерних систем на основі полівінілхлориду

В. В. Кривцов

(Рівненський державний гуманітарний університет)

АНОТАЦІЯ. Спектроскопічними методами досліджена реакція нанонаповнених полівінілхлоридних систем на дію зовнішніх полів різної природи: орієнтуючого постійного електричного поля, температурного поля, ультрафіолетового випромінювання та бета-радіації. Встановлені особливості поведінки елементів структури полівінілхлориду під впливом цих модифікуючих факторів та з'ясована роль нанонаповнення у формуванні комплексу властивостей композиту.

ABSTRACT. With the help of spectroscopic methods it is investigated the reaction of nanofilled polyvinyl chloride systems on external magnetic field influence of different origin such as stable electric field, temperature field, ultraviolet and beta radiation. Specific stretching of polyvinyl chloride structure elements under these modification factors is set. Fillers part in the formation of composite complex properties is studied.

Вступ

Стрімке зростання виробництва полімерних матеріалів і розширення сфер їх застосування викликало збільшення об'єму досліджень, проведених методами коливальної спектроскопії (комбінаційне розсіювання світла, інфрачервона спектроскопія), які останнім часом досягли значних успіхів як в експериментальному, так і в теоретичному аналізі результатів. Проте існує ряд невирішених проблем. Зокрема, не з'ясовано вплив дефектів структури полімеру на нормальні коливання структурних елементів молекул та їх надмолекулярних утворень. Залишаються не до кінця вивченими питання встановлення особливостей будови високомолекулярних речовин у кристалічній та аморфній фазах полімеру, з'ясування характеру та кількості дефектів макромолекули, виявлення в ній розгалужень і т.п. На вирішення цих завдань фізики полімерів направлені сучасні засоби коливальної спектроскопії [4].

При цьому значний інтерес становлять роботи, присвячені вивченню змін структури полімеру під дією зовнішніх факторів – механічного навантаження, електричних, магнітних, теплових, радіаційних та інших високоенергетичних полів, хімічно агресивних середовищ, впливу на структуру полімерної матриці модифікуючих компонентів (наповнювачів), які дають можливість змінювати фізико-хімічні характеристики композитних матеріалів. Причому, як правило, ефективність впливу наповнювачів обернено пропорційна їх геометричним розмірам [5]. Тому перехід до наповнювачів нанорозмірних масштабів становить значний теоретичний та прикладний інтерес.

У роботі використано один з перспективних напрямків зміни комплексу властивостей полімерних матеріалів – створення нанокомпозитних плівок, які як наповнювач містять нанорозмірні метали. Природа та механізми покращення стабільності електретного стану та збільшення дози радіаційного поглинання в таких полімерних матеріалах недостатньо вивчені, як і вплив інгредієнтів (їх тип, вміст, фізико-хімія поверхні, топологія).

Успішне розв'язання цих задач дасть можливість розкрити перспективи напрямленого регулювання структури і комплексу властивостей полімерних матеріалів.

Відповідно, метою цієї роботи є дослідження спектроскопічними методами впливу структурних елементів на формування властивостей металонанонаповних полімерних матеріалів, які зазнали дії зовнішніх модифікуючих факторів (ультрафіолетове та бета-опромінення, температура, орієнтація електричним полем).

1. ОПИС ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджували полівінілхлорид (ПВХ) суспензійної полімеризації марки KSR-67 (KARVINYL SR-67) виробництва ТОВ "Карпатнафтохім" (м.Калуш, Україна), що виготовляється за новою технологією фірми Vinnolit (Німеччина) і є однією з найпопулярніших марок ПВХ в Україні.

1.1. Методика приготування зразків

Зразки для досліджень готували у формі плівок товщиною $(0,2 \pm 0,02)$ мм і діаметром (29 ± 1) мм методом гарячого пресування при температурі 403 К та тиску 10,0 МПа і були наступних типів:

- з накладанням постійного електричного поля (ЕП) в процесі формування;
- без накладання ЕП в процесі формування, але з наступною витримкою під УФ- або бета-випромінюванням;
- без накладання ЕП в процесі формування та без подальшого опромінення;

з однаковим об'ємним вмістом наповнювача в системах.

У роботі використано спосіб одержання гетерогенних полімерних систем на основі нанодисперсних металевих наповнювачів з використанням методу електричного вибуху провідників [6]. Це дозволяє у полімер (порошкоподібний ПВХ) шляхом електричного вибуху вводити нанодисперсний метал (мідь) з розміром наночастинок металу від 20 до 80 нм.

Електричний вибух мідних провідників здійснювали у спеціальній кюветі безпосередньо у масі дисперсного ПВХ. ПВХ-композити з різним об'ємним вмістом нанодисперсних частинок міді одержали шляхом варіювання маси дисперсного полімеру та кількості здійснених вибухів провідників у ньому з наступним гарячим пресуванням одержаної консистенції у Т-р режимі.

Поляризацію зразків проводили в ЕП при сталій величині напруженості в діапазоні $(5,0 \cdot 10^5 \div 3,0 \cdot 10^6) \text{В} \cdot \text{м}^{-1}$ з кроком $5,0 \cdot 10^5 \text{В} \cdot \text{м}^{-1}$ протягом 5 хв. при температурі 383 К. Для досягнення надійного електричного контакту між електродами та зразком використовували двосторонню припресовку алюмінієвої фольги. Швидкість охолодження становила 3 К/хв., напрям вектора \vec{E} постійного ЕП при охолодженні залишався спрямованим по нормалі до площини основи зразка.

Як джерело УФ-випромінювання задіяли пальник ртутної лампи високого тиску типу ДРЛ 250 з найбільш інтенсивними смугами — 184.9499 нм, 253.6517 нм (жорсткий ультрафіолет, тип С) і 435.8328 нм (лінія «G», синя). Інтенсивність решти смуг залежить від режиму (параметрів) розряду.

Джерелом бета-випромінювання слугував препарат $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ типу BF 90SS-5M з максимальною енергією $W_{max} = 2,270 \text{ MeV}$, інтенсивністю вихідного потоку $I = 4678 \text{ імп/с}$ і періодом напіврозпаду $T_{1/2} = 28,7 \text{ року}$. Максимальна енергія пучка перед зразком становила 2,047 MeV. Пучок бета-променів від джерела проходить через свинцеву пластину з отвором 2 мм посередині (коліматор) і шар відповідного поглинача, який знаходиться у високому вакуумі, щоб звести до мінімуму струми, які виникають внаслідок іонізації повітря. Реєстрація бета-випромінювання проводилася за допомогою торцевого лічильника СБТ-11А і реєструючого пристрою ФПК-05.

1.2. Спектроскопічні методи дослідження

1.2.1. ІЧ-спектроскопія. ІЧ-спектри пропускання досліджуваних зразків були отримані на спектрофотометрі SPECORD 75 IR (Carl Zeiss, Німеччина), вихід якого “до ЕОМ” з'єднано з аналого-цифровим перетворювачем ПК. Запис спектрів проводився в інтервалі частот $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ з масштабом хвильового числа 30 мм/см^{-1} . Похибка відтворення хвильових чисел $< \pm 1 \text{ см}^{-1}$.

1.2.2. КР-спектроскопія. Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) збуджувалися Ar^+ лазером з довжиною хвилі 448,0 нм і реєструвалися за допомогою подвійного монохроматора ДФС-24 та охолоджуваного фотопомножувача ФЕП-136, що працював в режимі лічби фотонів. Геометрія експерименту „на відбивання”. Точність $0,5 \text{ см}^{-1}$.

Структурування систем досліджували за допомогою ІЧ- та КР-спектрів плівок методом базової лінії за змінами оптичної густини смуг поглинання.

Для отримання додаткової інформації про природу і швидкість перерозподілу конформаций, а також розміщення і взаємодію макромолекул в області як ближнього, так і дальнього порядку використано один з методів акустичної спектроскопії – метод вимушених резонансних коливань на звукових частотах та метод діелектричної релаксаційної спектроскопії – термостимульовану деполяризацію.

1.2.3. Метод вимушених резонансних коливань на звукових частотах призначений для експериментального дослідження в'язкопружних властивостей полімерних матеріалів і полягає у вимірюванні амплітуди коливань вільного кінця консольно-закріпленого в'язкопружного стрижня при зміні частоти вимушуючої сили, що прикладена до іншого, закріпленого кінця. За вимірами амплітуди $|A|$ поперечних коливань зразка при різних частотах будуються резонансні криві, параметри яких резонансна частота ν_p та ширина резонансної кривої $\Delta\nu$, взятої на рівні $|A_{max}|/\sqrt{2}$, дозволяють визначати динамічний модуль пружності E' і фактор механічних втрат $tg\delta = E''/E'$.

1.2.4. Термостимульована деполяризація (ТСД). Суть методу ТСД полягає у вимірюванні струму розрядки електрета при його нагріванні з постійною швидкістю. Зразок електрета затискали між електродами, які потім розташовували в термокамері. За допомогою програмуючого пристрою задавали потрібну швидкість підвищення температури (3 К/хв). Струм деполяризації вимірювали в часі, записували в залежності від температури (ЕРС термопари) та зберігали в ПК. Отримували термограми залежності струму ТСД від температури, які дозволяють розрахувати залишковий заряд електрета Q , його початкову поверхневу густину σ_{eff} , енергію активації E_a та мінімальний час релаксації в умовах експлуатації τ_e . Параметри електричної релаксації зразків полімерних електретів визначаються їх структурними факторами.

2. СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ МАКРОМОЛЕКУЛ ПВХ

Для визначення повного набору нормальних коливань (а відповідно, і положення коливних рівнів енергії) багатоатомної молекули, необхідно вивчити як ІЧ-, так і КР-спектри. Порівнюючи спектр КРС досліджуваного ПВХ (рис. 1) з його ІЧ-спектром (рис. 2), бачимо, що вони несуть ідентичну інформацію.

Всі смуги ІЧ-спектру ПВХ піддаються ідентифікації, причому діапазон $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ вважається найбільш чутливим до стереохімічних змін, оскільки він пов'язаний з регулярністю макромолекулярного ланцюга [7].

Встановлено, що у ПВХ на ділянці спектра $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ знаходяться характерні смуги валентних коливань С–Сl [8]. У цьому діапазоні спектра досліджуваного ПВХ KSR-67 також можна виділити смуги 615 , $635\text{--}640$, 693 см^{-1} (рис. 1).

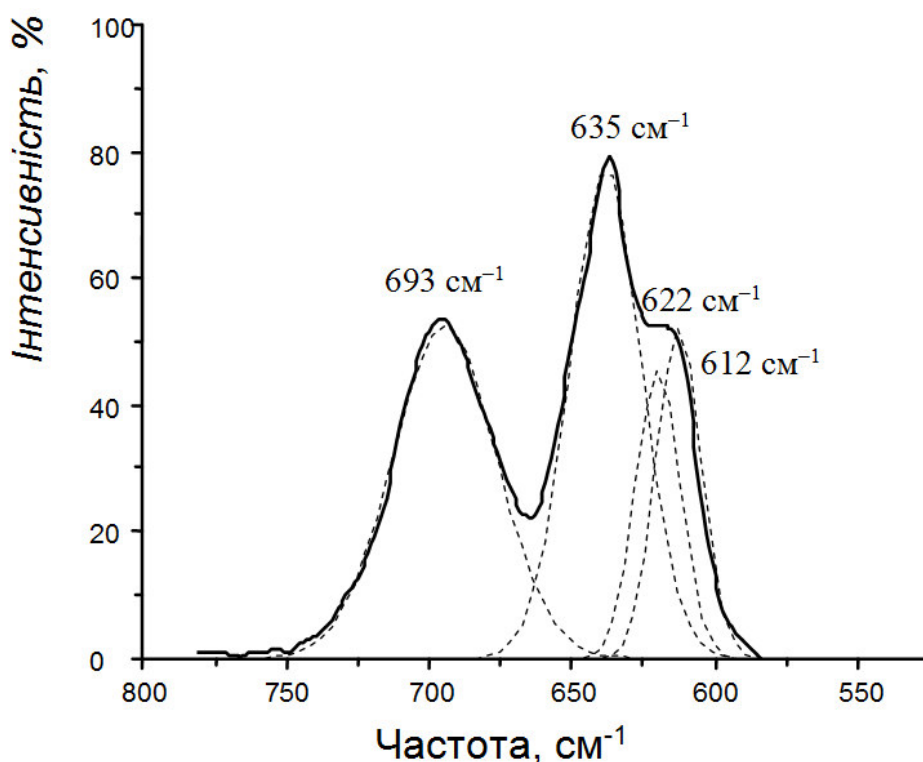


Рис. 1. Спектр КРС ПВХ KSR-67 (суцільна лінія) та гаусіани, на які розкладений цей спектр (штрихові лінії), в області валентних коливань С–Сl.

Роботами Кримма, Рубчика, Зербі, Шиманочі й Тасумі, а також Бойцова і Готліба [4, 7, 8] показано, що смуга 615 см^{-1} – це результат накладання двох смуг 612 см^{-1} та 622 см^{-1} . Смуга 612 см^{-1} відповідає ділянці з синдіотактичною структурою в неупорядкованих областях (короткі ТТ-последовності); смуга 622 см^{-1} –

ізотактичним ділянкам ланцюга (конформація TGTTG'T); смуга 635 cm^{-1} – ділянкам із зруйнованою ізотактичною спіраллю (конформація TGTG'TG (ізотактична), а також надзвичайно нестабільній „напруженій” синдіотактичній конформації TTTG.

Смуга 639 cm^{-1} відповідає довгим синдіотактичним ділянкам в трансконформації GTTTTT. Спіральна структура ізотактичних ділянок дає смугу 685 cm^{-1} (стабільна TGTGTG конформація). Згорнутій синдіотактичній конформації приписують коливання в області 693 cm^{-1} (конформація TTG'G', TTTG').

Частоти нормальних коливань синдіотактичного ПВХ (конформація ланцюга – плоский зигзаг та неплоска конформація ланцюга) та ізотактичного ПВХ (спіральна конформація ланцюга) з дефектами основної решітки представлені в табл. 1.

Індекс синдіотактичності ПВХ визначали як відношення оптичних густин смуг 635 cm^{-1} та 693 cm^{-1} , тобто D_{635}/D_{693} . Він виявився низьким, а так як індекс синдіотактичності ПВХ напряму пов'язаний із ступенем кристалічності ПВХ (кристалізуватися можуть тільки макромолекули ПВХ з синдіотактичними ділянками довжиною не менше 12 мономерних ланок [8]), то ПВХ KSR-67 можна вважати аморфним з рядом характерних дефектів, конформаційно та конфігураційно нерегулярним. Досліджуваний ПВХ можна розглядати як сополімер, який складається з ділянок ізотактичної будови, що чергуються. Разом з ізотактичною формою присутня також атактична форма, яка є перехідною від ізотактичної до синдіотактичної

Таблиця 1

Смуги валентних коливань у спектрі ПВХ

ν, cm^{-1}	Ізомерна структура	Конформація	Конфігурація
612	S_{HH}	TTTT	s
622	S_{HH}	TGTTG'T	i
635	S'_{HH}	TGTG'TG TTTG	i s
685	S_{HH}	TGTGTG	i
693	S_{HC}	TTG'G' TTTG'	s s

3. ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ РЕАКЦІЇ ПВХ-СИСТЕМ НА ДІЮ ЗОВНІШНІХ ПОЛІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Одним із методів модифікації структури і властивостей полімерних матеріалів є обробка їх ЕП [9]. У більшості полімерів дія достатньо сильних ЕП при підвищених

температурах викликає електретний стан, що характеризується наявністю поверхневих зарядів [10].

Відомо, що в залежності від температури в ЕП набувають можливості орієнтуватися окремі ділянки макромолекули, якщо вони мають дипольний момент. З підвищенням температури здатності до орієнтації набувають: бокові групи (радикали), потім 2 – 4 атоми відносно осі молекули, після цього сегмент довжиною 50 – 100 атомів (це відповідає температурі склування T_c) і, нарешті, вся макромолекула [11].

Вивчення впливу зовнішнього орієнтуючого поля на локальну рухливість полімерного ланцюга показало, що зовнішнє ЕП з $E \leq 2,5 \cdot 10^6 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ при $T \geq T_c$ не впливає на ІЧ-спектр досліджуваного ПВХ. Під дією ЕП з $E=3 \cdot 10^6 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ на ІЧ-спектрі ПВХ спостерігаються конформаційні зміни. В макромолекулах ПВХ зменшується число стабільних TGTTG ізотактичних діад за рахунок збільшення частки дефектів TGTTG'Т в згорнутих TG-конформаціях (рис. 2). Таким чином, термоелектретний ефект в ПВХ – полімері з орієнтаційною дипольною поляризацією – обумовлений рухом ділянок ланцюга як цілого під дією ЕП з $E \leq 2,5 \cdot 10^6 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$. При цьому $E=3 \cdot 10^6 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ викликає зміщення елементів ланцюга, що супроводжується їх розтягом вздовж поля та переорієнтацією в ЕП. Це пов'язано з подоланням потенціальних бар'єрів і обумовлено переходом кінетичних елементів структури полімеру з одного енергетичного стану в інший квазістабільний стан внаслідок конформаційної зміни сегментів макромолекули.

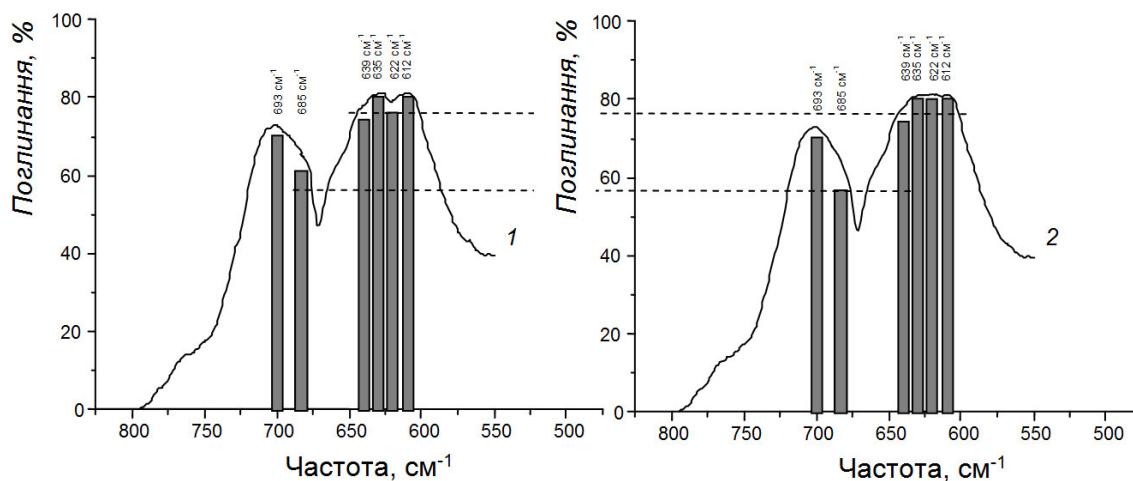


Рис. 2. ІЧ-спектри та густини коливних станів ПВХ KSR-67 для ділянки 550-800 см^{-1} : 1 – плівка сформована при відсутності зовнішнього ЕП; 2 – плівка сформована при наявності дії зовнішнього ЕП з $E=3 \cdot 10^6 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$.

У випадку наповнених зразків складу ПВХ+0,1 об.% наноCu такі конформаційні зміни спостерігаються при менших значеннях \vec{E} постійного ЕП (починаючи з $1,0 \cdot 10^6 \text{В} \cdot \text{м}^{-1}$). Такі відмінності у реакції ПВХ-систем на дію зовнішніх ЕП можна пояснити тим, що введення в полімер дисперсних електропровідних наповнювачів створює додаткові джерела ЕП при формуванні композита в Т-р режимі. Результати ТСД засвідчують, що електрети, які містять наповнювачі, мають більші значення початкової поверхневої густини заряду σ_{eff} ніж ПВХ-електрет без добавок. Так, досліджуваний електрет складу ПВХ+0,1 об.% нано Cu має σ_{eff} майже вдвічі більшу за σ_{eff} вихідного ПВХ та час релаксації заряду декілька років. Дослідження показали перевагу композитів, які містять нанодисперсні порошки Cu, у порівнянні з ненаповненими системами. При прикладанні ЕП до таких композитів на поверхні металевих наповнювачів індукується заряд певної величини і знаку [12]. Композити набувають електретного заряду, який залишається стабільним після зняття зовнішнього ЕП, оскільки рухливість сегментів полімеру в граничному шарі обмежена не лише стеричними, але і енергетичними ефектами.

Впливу зовнішнього ЕП та УФ-випромінювання на синдіотактичні ділянки полімерного ланцюга не виявлено.

Під дією УФ-випромінювання в ПВХ збільшується число стабільних TGTTG ізотактичних діад за рахунок зменшення частки дефектів TGTTG'T в згорнутих TG-конформаціях (рис. 3).

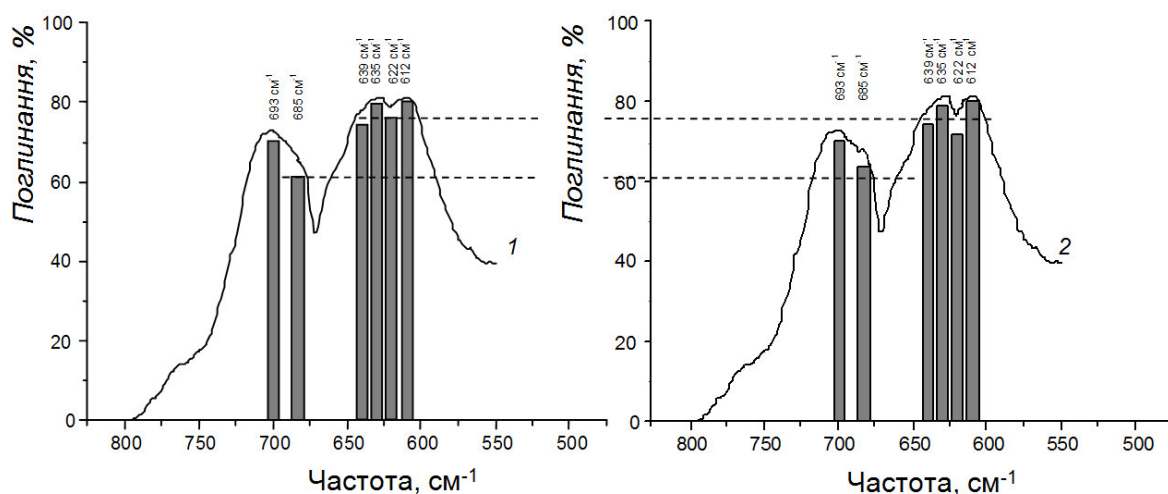


Рис. 3. ІЧ-спектри та густини коливних станів ПВХ KSR-67 для ділянки $550\text{-}800 \text{ см}^{-1}$: 1 – плівка, сформована при відсутності зовнішнього УФ-випромінювання; 2 – плівка, що зазнала дії зовнішнього УФ-випромінювання.

Подальше спектроскопічне дослідження конформаційної зміни ПВХ при збільшенні доз УФ-випромінювання засвідчує про інтенсивний перехід ізотактичних ланцюгів в конформацію регулярної спіралі (рис. 4, в).

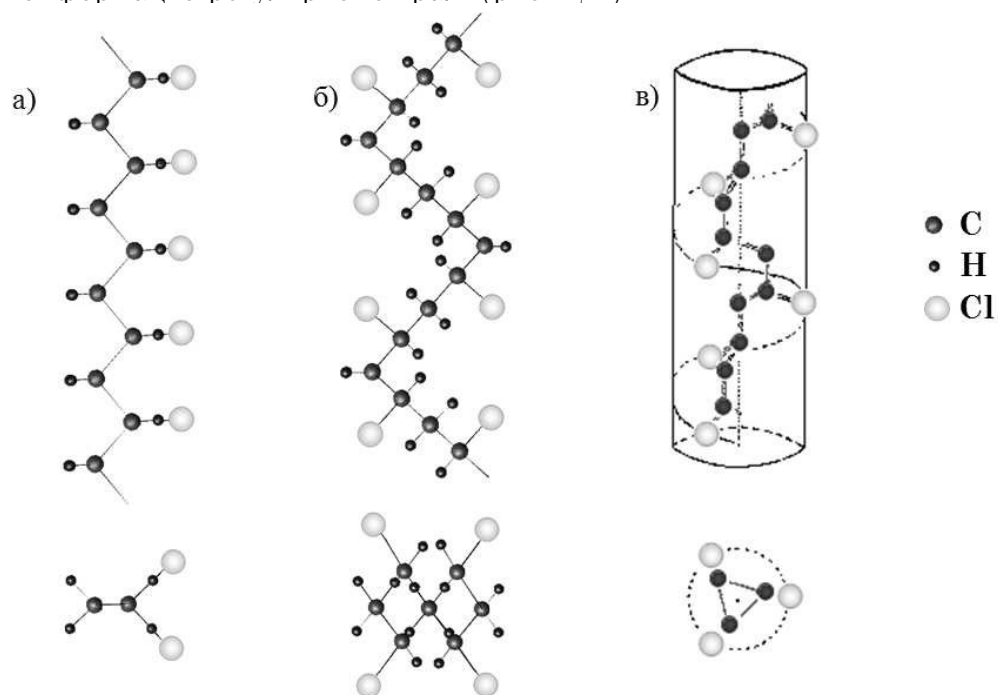


Рис. 4. Конформації ланцюга ПВХ: а – витягнута синдіотактична структура (-TTTT-); б – вигнута синдіотактична структура (-TTGG-); в – ізотактична спіральна структура (-TG TG-).

Схожу організацію ізотактичної спіралі ПВХ можна спостерігати на ІЧ-спектрах відпалених ПВХ-плівок. При нагріванні зразків до температури, що на 10-25% менша від T_c полімеру, з наступним повільним охолодженням ізотактичні ланцюги намагаються перейти у конформацію регулярної TG спіралі.

Експериментальне визначення в'язкопружних властивостей ПВХ-систем показало, що збільшення доз УФ-випромінювання робить їх більш жорсткими та крихкими матеріалами. Проте нанопоповнені та ненаповнені ПВХ-системи по-різному реагують на УФ-промені. Так, зразки ненаповненого ПВХ, витримавши УФ-опромінення тривалістю 360 с, збільшують свій динамічний модуль пружності E' на 60 %, в той час як для нанопоповнених ПВХ-систем при тій самій дозі УФ-випромінювання характерним є приріст на 20 % (рис. 5). Перебуваючи на початковій стадії УФ-опромінення і ще не зазнавши значної деструкції (дегідрохлорування, збільшення кількості C=C зв'язків, розщеплення молекул), макромолекули ПВХ за даними ІЧ-спектроскопії через певний час здатні повернутися у свій початковий релаксаційний стан. Зразки

ПВХ з наночастками металу мають менший час релаксації елементів структури та важче піддаються деструкції під дією УФ-випромінювання.

В рамках експерименту досліджене радіаційне поглинання ПВХ, наповненого наночастками міді. Виявилося, що в цьому випадку спостерігається значне збільшення дози поглинання бета-променів наноккомпозитом. Особливо інтенсивно даний ефект реалізується в області малого (0,01 ÷ 0,1) об.% вмісту високодисперсного металу при розмірах наповнювача (45 ± 5) нм.

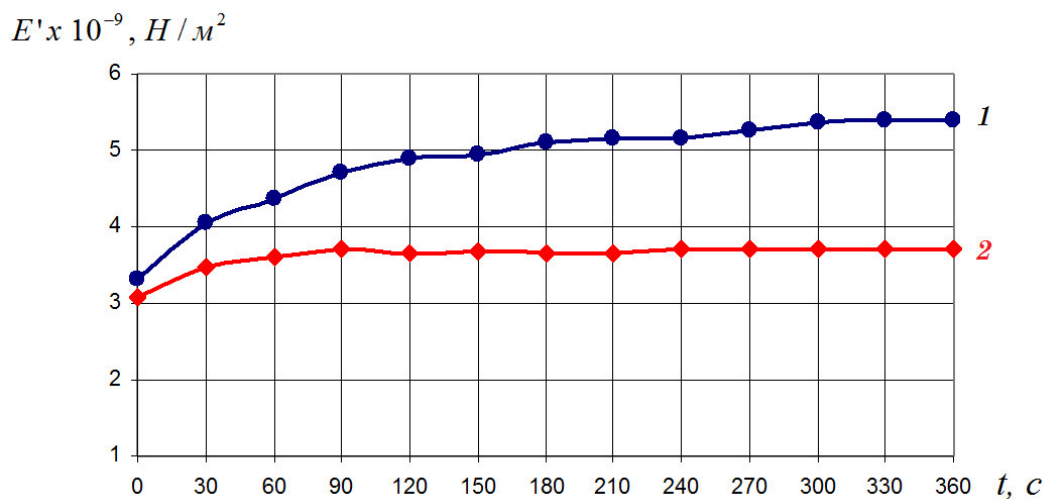


Рис. 5. Зміна величини динамічного модуля пружності E' ПВХ-композитів під впливом УФ-випромінювання: 1 – ПВХ без наповнювача, 2 – ПВХ + 0,06 об. % наноCu.

Як засвідчують дані ІЧ-спектроскопії металонаповнених ПВХ-наноккомпозитів, поглинання радіаційного випромінювання відбувається внаслідок дисипації енергії на межі структуроутворення полімер – високодисперсний метал. При цьому енергія радіаційного випромінювання не локалізується на інтер- та інтрамолекулярних зв'язках, а розсіюється внаслідок релаксаційних процесів по всій системі без пошкодження структури полімерного матеріалу.

Підвищення температури зразків, як і збільшення доз бета-опромінювання, сприяє появі великого набору менш вигідних конформацій та дефектів з одночасним зменшенням оптичної густини смуги поглинання енергетично більш вигідних конформацій, які переважають за нормальних умов.

Висновки

Використання взаємодоповнюючих спектроскопічних методів дослідження структурних особливостей полімерних систем на прикладі ПВХ дозволило з'ясувати вирішальну роль нанонаповнення у створенні полімерних композитних матеріалів з

прогнозованим комплексом властивостей та вивчити напрямки керування їх фізико-хімічними характеристиками зовнішніми полями різної природи.

Так, наявність наночасток металу в ПВХ-системі, що перебуває в зовнішньому ЕП, призводить до створення додаткових джерел поля всередині композиту, зміщуючи його в область більш високих напруженостей та спрощуючи процес переходу полімерного матеріалу в електретний стан.

Встановлено, що наночастинки металів у полімерних системах виконують роль фотостабілізаторів та антирадів, сповільнюючи процеси старіння і деструкції полімерного матеріалу при дії на нього УФ-світла, захищаючи від руйнування під впливом високоенергетичних випромінювань. Запропонований метод створення нанокомпозитних полімерних систем дозволяє виготовляти матеріали для захисту від радіоактивного випромінювання з підвищеною поглинаючою здатністю радіаційного поля.

Одержані результати можна використати: як наукове підґрунтя для створення нових полімерних композитних матеріалів; напрямленого регулювання їх структури та комплексу властивостей; для вдосконалення технологій отримання та застосування в різних областях науки і техніки.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] *Пейнтер П.* Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам / *П.Пейнтер, М.Коулмен, Дж.Кёниг.* — М.: Мир, 1986. — 580 с.
- [2] *Помогайло А.Д.* Наночастицы металлов в полимерах / *А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд.* — М.: Химия, 2000. — 672 с.
- [3] Пат. 80988 Україна. МПК(2006.01): С08К 3/22. Спосіб одержання гетерогенних полімерних систем на основі нанодисперсних металевих наповнювачів / *Б.С. Колупаєв, Б.Б. Колупаєв, О.М. Волошин, В.В. Левчук;* опубл. 10.06.2013, бюл. № 11/2013.
- [4] Инфракрасная спектроскопия полимеров / [*И. Дехант, Р. Дани, В. Киммер, Р. Шмольке*]. — М.:Химия, 1976. — 472 с.
- [5] *Зильберман Е.Н.* Получение и свойства поливинилхлорида / *Е.Н. Зильберман* — М.: Химия, 1968. — 432 с.
- [6] *Луццейкин Г.А.* Полимерные электреты / *Г.А. Луццейкин.* — М.: Химия, 1984. — 192 с.
- [7] Электреты / [*Г. Сесслер, Й. ван Тюрнхаут, Б. Гросс и др.*]. — М.: Мир, 1983. — 486 с.
- [8] *Луццейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров / *Г.А. Луццейкин.* — М.: Химия, 1988. — 160 с.
- [9] *Кривцов В.В.* Застосування методу термічно стимульованої деполаризації для вивчення структури полімерних композитів / *В.В. Кривцов, Б.С. Колупаєв, Є.В. Лебедев* // Український фізичний журнал. — 2006. — Т. 51, №8. — С.830– 835.