



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2015.2.11>

УДК 669.017

ББК 22.36

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ/ДВУОКИСЬ ТИТАНА ¹

Микитаев Муслим Абдулахович

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Бербекова
I_dolbin@mail.ru
ул. Чернышевского, 175, 360004 г. Нальчик, Российская Федерация

Козлов Георгий Владимирович

Старший научный сотрудник кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Бербекова
I_dolbin@mail.ru
ул. Чернышевского, 175, 360004 г. Нальчик, Российская Федерация

Зайков Геннадий Ефремович

Доктор химических наук, профессор,
заведующий отделом биологической и химической физики полимеров,
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
chembio@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

Микитаев Абдулах Касбулатович

Доктор химических наук,
профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Бербекова
I_dolbin@mail.ru
ул. Чернышевского, 175, 360004 г. Нальчик, Российская Федерация

Аннотация. Предложена структурная трактовка процесса диффузии водных паров в дисперсно-наполненном композите поливинилацетат/двуокись титана. Показано, что коэффициент диффузии определяется суммарной долей трех плотноупакованных структурных компонент композита. Этот же структурный фактор контролирует температуру стеклования композита.

Ключевые слова: композит, структура, плотноупакованные области, коэффициент диффузии, температура стеклования.

Введение

Авторы работы [12] обнаружили зависимость коэффициента диффузии D водных паров от температуры стеклования T_c для дисперсно-наполненных композитов поливинилацетат/диоксид титана (ПВАц/ TiO_2), а именно снижение D по мере повышения T_c . Повышению T_c по мере роста содержания наполнителя авторы публикации [12] дали частное объяснение, предположив, что этот эффект обусловлен адсорбцией ацетатных радикалов на поверхности частиц наполнителя и разрушением межцепных водородных связей. Однако указанный эффект имеет общий характер и наблюдается не только для композитов, но и для ненаполненных полимеров. Так, в статье [2] обнаружено систематическое снижение D по мере роста T_c для ряда полимеров, которое объяснено увеличением кинетической жесткости цепи по мере повышения T_c . Авторы работы [10] аналогичный эффект объяснили изменением свободного объема полимеров. Целью настоящей работы является структурный анализ изменения коэффициента диффузии по мере повышения содержания наполнителя для композитов ПВАц/ TiO_2 .

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован сополимер поливинилхлорид-винилацетат (ПВАц), содержащий 87 % винилхлорида и 13 % винилацетата, со средневесовой молекулярной массой 10500. Он был поставлен фирмой «Union Carbide Chemicals Comp». В качестве наполнителя использована диоксид титана (TiO_2) с чистотой ~ 97 %. Размер исходных частиц варьировался в пределах 70–400 нм при средней величине 200 нм. Материал поставлен фирмой «du Pont de Nemours and Comp.» [12].

Пленочные образцы композитов ПВАц/ TiO_2 толщиной ~ 0,1 мм и с содержанием наполнителя 3,38–42,56 масс. % получены из раствора в смеси метилэтилкетона, метилизобутиленкетона и ксилена. Диффузионные характеристики рассчитывались по растворимости водных паров в исследуемых композитах на весах Макбейна – Бахра двумя способами. Температура стеклования композитов определена дилатометрическим методом [12].

Результаты и обсуждение

Авторы статьи [10] предложили следующее уравнение, описывающее зависимость коэффициента диффузии D от температуры стеклования T_c :

$$\lg D = -(3,44 + 0,013T_c). \quad (1)$$

Поскольку уравнение (1) является эмпирическим, то для его корректного применения к рассматриваемым композитам с учетом разных единиц для D , используемых в работах [12] и [10], постоянный коэффициент 3,44 в указанном уравнении был заменен на 1,38, и затем модифицированное таким образом соотношение было использовано для теоретической оценки коэффициента диффузии. На рисунке 1 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно модифицированному уравнению (1) зависимостей D от объемного содержания φ_n наполнителя для рассматриваемых композитов. Как можно видеть, получено хорошее как качественное (расчет согласно предложенному уравнению адекватно описывает экстремальный характер зависимости $D(\varphi_n)$), так и количественное (среднее расхождение теории и эксперимента составляет ~ 18 %, что типично для оценок коэффициента диффузии [3]) соответствие рассчитанных и экспериментальных результатов.

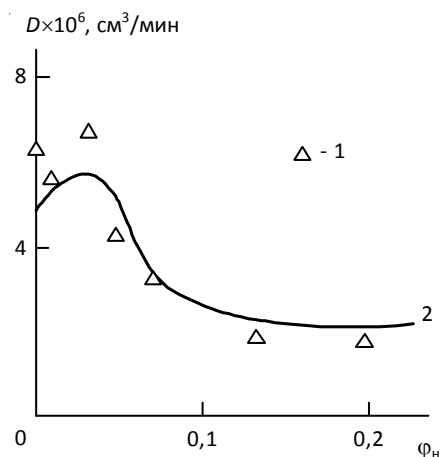


Рис. 1. Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанной согласно модифицированному уравнению (1) (2) зависимостей коэффициента диффузии водных паров D от объемного содержания наполнителя φ_n для композитов ПВАц/ TiO_2

Рассмотрим структурные основы изменения температуры стеклования и, следовательно, коэффициента диффузии для исследуемых композитов. В работе [4] было показано, что повышение относительной доли плотноупакованных областей структуры полимерных материалов приводит к линейному росту температуры стеклования. В случае композитов относительная доля плотноупакованных областей $\varphi_{пл}$ определяется следующим образом [5]:

$$\varphi_{пл} = \varphi_{кл} + \varphi_{н} + \varphi_{мф}, \quad (2)$$

где $\varphi_{кл}$, $\varphi_{н}$ и $\varphi_{мф}$ – относительные доли областей локального порядка (нанокластеров) в полимерной матрице, наполнителя и межфазных областей соответственно.

Величина $\varphi_{кл}$ рассчитана согласно следующему перколяционному соотношению [4]:

$$\varphi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (3)$$

где T – температура испытаний, принятая равной 293 К.

Суммарная величина $(\varphi_{н} + \varphi_{мф})$ определяется следующим образом [6]:

$$(\varphi_{н} + \varphi_{мф}) = \varphi_{н}(1 + cb_{\alpha}), \quad (4)$$

где c – постоянный коэффициент, равный $\sim 1,2$ для дисперсных частиц; b_{α} – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии, полимерная матрица-наполнитель, который определяется с помощью уравнения [8]:

$$\bar{b}_{\kappa} = \bar{b}_{\kappa}^{cm} - b_{\alpha}(\bar{b}_{\kappa}^{cm} - \bar{b}_{\kappa}^T), \quad (5)$$

где \bar{b}_{κ} , \bar{b}_{κ}^{cm} и \bar{b}_{κ}^T – коэффициенты теплового линейного расширения композита, определенные экспериментально и рассчитанные согласно правилу смесей и уравнению Тернера соответственно.

Величина \bar{b}_{κ}^{cm} определяется следующим образом [8]:

$$\bar{b}_{\kappa}^{cm} = \bar{b}_{\kappa}(1 - \alpha_n) + \bar{b}_{\kappa}\alpha_n, \quad (6)$$

где α_m и α_n – коэффициенты теплового линейного расширения матричного полимера и наполнителя соответственно: $\alpha_m = 6,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_n = 0,27 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [12].

Правило (6) справедливо только для идеального случая, когда каждая фаза полимерного композита расширяется независимо друг от друга. Уравнение Тернера имеет следующий вид [8]:

$$\bar{b}_{\kappa}^T = \frac{\bar{b}_m(1 - \alpha_n)K_m + \bar{b}_n\alpha_nK_n}{(1 - \alpha_n)K_m + \alpha_nK_n}, \quad (7)$$

где K_m и K_n – объемные модули полимерной матрицы и наполнителя соответственно.

При замене величин K_m и K_n в уравнении (7) на соответствующие значения модуля Юнга E_m и E_n указанное уравнение дает предельные значения α_{κ} , которые соответствуют совершенной адгезии по Кернеру [8]. Параметр b_{α} позволяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии в полимерных композитах. Так, условие $\bar{b}_{\kappa} = \bar{b}_{\kappa}^{cm}$, то есть независимое тепловое расширение фаз полимерного композита, возможно только при отсутствии адгезии между ними, реализуется при $b_{\alpha} = 0$. Условие $\bar{b}_{\kappa} = \bar{b}_{\kappa}^T$, или совершенная адгезия по Кернеру, реализуется при $b_{\alpha} = 1,0$. И, наконец, критерий $b_{\alpha} > 1,0$ определяет реализацию эффекта наноадгезии [6].

На рисунке 2 приведена зависимость $T_c(\varphi_{пл})$ для рассматриваемых композитов, которая показала линейный рост T_c по мере увеличения $\varphi_{пл}$ и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$T_c = 100\varphi_{пл} + 293, \text{ K}. \quad (8)$$

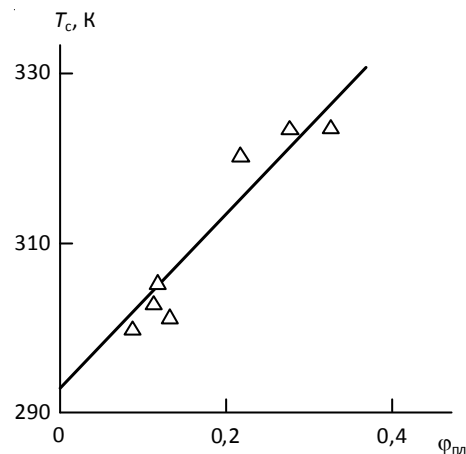


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования T_c от относительной доли плотноупакованных областей структуры $\varphi_{пл}$ для композитов ПВАц/ TiO_2

Такое же уравнение для оценки величины T_c получили авторы работы [5] в случае дисперсно-наполненных композитов полигидроксиэфир/графит. Это обстоятельство подтверждает общность уравнения (8) и позво-

ляет сделать вывод, что максимальное повышение температуры стеклования, по крайней мере, для дисперсно-наполненных полимерных композитов, не может превышать 100 К при $\varphi_{пл} = 1,0$.

Сравнение уравнений (1) и (8) демонстрирует, что изменение коэффициента диффузии композитов ПВАц/ TiO_2 обусловлено ростом содержания плотноупакованных областей их структуры. Этот постулат полностью соответствует выводам работ [2; 10]. Так, известно [4], что весь свободный объем полимерного материала концентрируется в рыхлоупакованных областях его структуры, относительную долю которых $\varphi_{р.м}$ можно определить следующим образом [4]:

$$\varphi_{р.м} = 1 - \varphi_{пл}. \quad (9)$$

Увеличение $\varphi_{пл}$ приводит к снижению $\varphi_{р.м}$ и, соответственно, к уменьшению относительной доли свободного объема. Кинетическую жесткость полимерной цепи можно охарактеризовать фрактальной размерностью $D_{ц}$ участка этой цепи между точками ее фиксации, которая определяется с помощью уравнения [6]:

$$\frac{2}{D_{ц}} = C_{\infty}^{D_{ц}}, \quad (10)$$

где C_{∞} – характеристическое отношение.

Из уравнения (10) следует, что при $C_{\infty} = \text{const}$ увеличение $\varphi_{пл}$ приведет к снижению $D_{ц}$ или повышению кинетической жесткости полимерной цепи.

И в заключение оценим минимальную величину коэффициента диффузии $D_{мин}$ для рассматриваемых композитов. Из уравнения (8) при $\varphi_{пл} = 1,0$ получим $T_c = 393$ К и, согласно модифицированному уравнению (1), $D_{мин} = 0,324$ см²/мин, что на порядок ниже значения D для матричного полимера.

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали зависимость коэффициента диффузии полимерных композитов от их температуры стеклования. В свою очередь, указанная температура и, следовательно, коэффициент диффузии определяются

относительной долей плотноупакованных областей структуры полимерного композита, что согласуется с предложенными ранее концепциями. Рассмотренная модель позволяет оценить предельные значения как температуры стеклования, так и коэффициента диффузии композитов поливинилацетат/диоксида титана.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства при участии российского высшего учебного заведения, Договор ООО «Таннета» с Министерством образования и науки Российской Федерации от 12 февраля 2013 г. № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барон, А. А. Удельная энергия пластической деформации как мера трещиностойкости конструкционных материалов / А. А. Барон, Д. С. Гевлич, Ю. С. Бахрачева // *Металлы*. – 2002. – № 6. – С. 85–90.
2. Диффузия и сорбция углеводородов в поливинилтриметилсилане и селективность проницаемости / В. В. Волков, Н. С. Наметкин, Д. Г. Новицкий, С. Г. Дургарьян // *Высокомолекулярные соединения*, А. – 1979. – Т. 21, № 4. – С. 920–926.
3. Козлов, Г. В. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения / Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков, А. К. Микитаев. – М.: Наука, 2009. – 199 с.
4. Козлов, Г. В. Структура аморфного состояния полимеров / Г. В. Козлов, Е. Н. Овчаренко, А. К. Микитаев. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
5. Козлов, Г. В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ / Г. В. Козлов, Ю. Г. Яновский, Ю. Н. Карнет. – М.: Альянстрансатом, 2008. – 363 с.
6. Микитаев, А. К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А. К. Микитаев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 2009. – 278 с.
7. Семенова, Л. М. О самоподобии структур, формирующихся при термоциклическом воздействии / Л. М. Семенова, Ю. С. Бахрачева, С. В. Семенов // *Вестник Волгоградского государственного университета*. Серия 10, Инновационная деятельность. – 2011. – № 5. – С. 90–95.

8. Холлидей, Л. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов / Л. Холлидей, Дж. Робинсон // Промышленные полимерные композиционные материалы / ред. М. Ричардсон. – М.: Химия, 1980. – С. 241–283.

9. Шапочкин, В. И. Нитроцементация в условиях периодического изменения состава атмосферы / В. И. Шапочкин, Л. М. Семенова, Ю. С. Бахрacheва // Материаловедение. – 2010. – № 8. – С. 52–58.

10. Ямпольский, Ю. П. Коэффициенты поступательной и вращательной диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах с различными температурами стеклования / Ю. П. Ямпольский, С. Г. Дургарьян, Н. С. Наметкин // Высокомолекулярные соединения, А. – 1982. – Т. 24, № 3. – С. 536–541.

11. Baron, A. A. Fracture Toughness Estimation by Means of Indentation Test / A. A. Baron, Yu. S. Bakhracheva, A. Osipenko // *Mechanika*. – 2007. – Vol. 67, № 5. – P. 33–36.

12. Kumins, C. A. Effect of Solid Polymer Interaction on Transition Temperature and Diffusion Coefficients / C. A. Kumins, J. Roteman // *J. Polymer Sci.: Part A*. – 1963. – Vol. 1, № 3. – P. 527–540.

REFERENCES

1. Baron A.A., Gevlich D.S., Bakhracheva Yu.S. Udelnaya energiya plasticheskoy deformatsii kak mera treshchinostoykosti konstruktsionnykh materialov [The Specific Energy of Plastic Deformation as a Measure of Crack Resistance of Structural Materials]. *Metally*, 2002, no. 6, pp. 85–90.

2. Volkov V.V., Nametkin N.S., Novitskiy D.G., Durgaryan S.G. Diffuziya i sorbtziya uglevodorodov v poliviniltrimetilsilane i selektivnost pronitsaemosti [Diffusion and Sorption of Hydrocarbons in Polyphenylmethylsiloxane and Selectivity Permeability]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, A*, 1979, vol. 21, no. 4, pp. 920–926.

3. Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. *Fraktalnyy analiz protsessa gazoperenosa v polimerakh: teoriya i prakticheskie primeneniya* [Fractal Analysis of the Process of Transfer in Polymers: Theory and Practical Application]. Moscow, Nauka Publ., 2009. 199 p.

4. Kozlov G.V., Ovcharenko E.N., Mikitaev A.K. *Struktura amorfnoego sostoyaniya polimerov* [The Structure of the Amorphous State of Polymers].

Moscow, Izd-vo RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2009. 392 p.

5. Kozlov G.V., Yanovskiy Yu.G., Karnet Yu.N. *Struktura i svoystva dispersno-napolnennykh polimernykh kompozitov: fraktalnyy analiz* [Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis]. Moscow, Alyanstransatom Publ., 2008. 363 p.

6. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Polimernye nanokompozity: mnogoobrazie strukturnykh form i prilozheniy* [Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications]. Moscow, Nauka Publ., 2009. 278 p.

7. Semenova L.M., Bakhracheva Yu.S., Semenov S.V. O samopodobii struktur, formiruyushchikhsya pri termotsiklicheskom vozdeystvii [On Self-Similarity of the Structures Formed During Thermal Exposure]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10, Innovatsionnaya deyatelnost* [Science Journal of Volgograd State University. Technology and Innovations], 2011, no. 5, pp. 90–95.

8. Hollidey L., Robinson Dzh. Teplovoe rasshirenie polimernykh kompozitsionnykh materialov [Thermal Expansion of Polymer Composites]. Richardson M., ed. *Promyshlennyye polimernyye kompozitsionnyye materialy* [Industrial Polymer Compositional Materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1980, pp. 241–283.

9. Shapochkin V.I., Semenova L.M., Bakhracheva Yu.S. Nitrotsementatsiya v usloviyakh periodicheskogo izmeneniya sostava atmosfery [Nitrocarburizing in Terms of Periodic Changes in Atmospheric Composition]. *Materialovedenie*, 2010, no. 8, pp. 52–58.

10. Yampolskiy Yu.P., Durgaryan S.G., Nametkin N.S. Koeffitsienty postupatelnoy i vrashchatelnoy diffuzii nizkomolekulyarnykh veshchestv v polimerakh s razlichnymi temperaturami steklovaniya [The Coefficients of Translational and Rotational Diffusion of Low-Molecular Substances in Polymers With Different Glass Transition Temperatures]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, A*, 1982, vol. 24, no. 3, pp. 536–541.

11. Baron A.A., Bakhracheva Yu.S., Osipenko A. Fracture Toughness Estimation by Means of Indentation Test. *Mechanika*, 2007, vol. 67, no. 5, pp. 33–36.

12. Kumins C.A., Roteman J. Effect of Solid Polymer Interaction on Transition Temperature and Diffusion Coefficients. *J. Polymer Sci.: Part A*, 1963, vol. 1, no. 3, pp. 527–540.

**THE DEPENDENCE OF DIFFUSIVITY ON GLASS TRANSITION
TEMPERATURE FOR COMPOSITES
OF POLY(VINYL ACETATE)/TITANIUM DIOXIDE**

Mikitaev Muslim Abdulakhovich

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher,
Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds,
Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov
I_dolbin@mail.ru
Chernyshevskogo St., 175, 360004 Nalchik, Russian Federation

Kozlov Georgiy Vladimirovich

Senior Researcher,
Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds,
Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov
I_dolbin@mail.ru
Chernyshevskogo St., 175, 360004 Nalchik, Russian Federation

Zaikov Gennadiy Efremovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of Department of Biological and Chemical Physics of Polymers,
Institute of Biochemical Physics named after N. M. Emanuel, RAS
chembio@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Mikitaev Abdulakh Kasbulatovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds,
Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov
I_dolbin@mail.ru
Chernyshevskogo St., 175, 360004 Nalchik, Russian Federation

Abstract. The aim of this work is the structural analysis of the change of the diffusion coefficient with increasing filler content for composites based on TiO_2 .

The structural treatment of diffusion process of water vapors in particulate-filled composite poly(vinyl acetate)/titanium dioxide has been proposed. It has been shown that the diffusivity is defined by total fraction of three densely-packed structural components of composite. The same structural factor controls glass transition temperature of composite.

Thus, the results of this work demonstrated the dependence of the diffusion coefficient of polymer composites from their glass transition temperature. In turn, this temperature and, consequently, the diffusion coefficient is determined by the relative proportion of dense regions of polymer composite structure that is consistent with the proposed concepts. The considered model allows us to estimate the limiting value of the glass transition temperature and diffusion coefficient of composites of polyvinyl acetate/titanium dioxide.

Key words: composite, structure, densely-packed regions, diffusivity, glass transition temperature.