Шифр "Ультразвук"

Фізико-механічні властивості полімерних нанокомпозитів поліхлортрифторетилен - діоксид олова

## **3MICT**

ВСТУП	3
1. Фізико-механічні властивості полімерних матеріалів	4
2. Акустичні методи дослідження фізико-механічних властивостей.	9
3. Фізико-механічні властивості полімерних нанокомпозитів ПХТФ	E -
діоксид олова	14
ВИСНОВКИ	27
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	
АНОТАЦІЯ	

#### ВСТУП

Завдяки унікальним фізико-механічним властивостям та широкому прикладному використанню полімерні нанокомпозити є постійними об'єктами дослідження провідних лабораторій світу.

Серед таких композитів, які мають високі потенційні можливості для розв'язання завдань створення матеріалів з високими показниками захисних та поглинальних властивостей мають полімерні нанокомпозити з активними компонентами. Змінювати параметри таких систем можна в широких межах, зокрема засобами модифікації поверхонь взаємодіючих компонентів, зміни їх вмісту, розмірів та дисперсності.

Загальновизнаним є факт активного впливу міжфазного шару на межі поділу полімер - оксидний нанонаповнювач на формування властивостей полімерних нанокомпозитів, причому при малих концентраціях наповнювача основні зміни композиту відбуваються за рахунок зміни структури полімеру саме у міжфазному та пристінному до частинок наповнювача шарах. При досягненні середніх концентрацій до формування властивостей композиту додається вплив наповнювача, а при великих концентраціях вплив наповнювача стає переважаючим. При використанні у якості наповнювача нанорозмірних частинок, значний ефект від наповнення досягається вже при невеликому вмісті домішок. У зв'язку із цим, розробка нових нанокомпозитів на основі оксидних наповнювачів є перспективним.

З точки зору функціональних властивостей, на особливу увагу заслуговують нанокомпозити на основі високо стабільного та хімічно стійкого полярного полімеру поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) та діоксиду олова (SnO<sub>2</sub>).

Дана робота присвячена дослідженню фізико-механічних властивостей полімерних нанокомпозитів системи ПХТФЕ – SnO<sub>2</sub> та з'ясуванню особливостей взаємовпливу полімерної та дисперсної складових композитів.

### 1. Фізико-механічні властивості полімерних матеріалів

Великого поширення набула концепція, яка полягає в тому, що основні фізичні властивості полімерів (в тому числі і механічні) залежать не тільки від хімічної будови, але і від надмолекулярної організації. При цьому вважають, що визначальний вплив на фізичні властивості полімерів надає їх хімічна будова, проте цей вплив здійснюється через фізичну структуру. Уявлення про вплив надмолекулярної організації на механічні властивості полімерів лежить в основі так званої "структурної механіки полімерів".

Достовірної інформації про фізичну структуру полімерів не так вже й багато. Пов'язано це з різними уявленнями про джерела впливу на фізико-механічні властивості полімерів.

Безперечним є те, що всі полімери можна розділити на дві групи. До першої групи належать полімери, які можуть бути отримані в кристалічному стані; до другої - аморфні полімери. Критерієм для поділу є результат дифракції рентгенівський променів (або дифракції електронів). Якщо він являє собою чітко визначений набір рефлексів (точок, плям або ліній на рентгенограмі або максимумів на дифракційних кривих), то полімер має кристалічну структуру. При рентгеноструктурному аналізі спостерігається аморфне гало.

Для полімерів, імовірно, характерна велика кількість проміжних стадій впорядкованого розташування ланцюгів, тобто існування різних рівнів надмолекулярної організації, які укладені між кристалічним і повністю аморфним (безструктурним) станом.

Найважливішою особливістю полімерів, що знаходяться в кристалічному стані, є те, що, як правило, вони не складаються тільки з одних кристалітів, але мають аморфні області. Різкий кордон між кристалітами та аморфними областями, як правило, відсутній. Це пов'язано з тим, що одна і та ж макромолекула може знаходиться в декількох кристалітах, проходячи при цьому через кілька аморфних

областей. Існування таких прохідних ланцюгів є характерною рисою кристалічних полімерів. Саме прохідні ланцюги в кінцевому рахунку відповідальні за міцність полімеру, вони у першу чергу приймають на себе основне навантаження при деформуванні полімеру. Тому термін "кристалічний полімер" означає, що насправді полімер є лише частково кристалічним.

Основним елементом структури кристалічного полімеру є кристаліт. У результаті своєрідної "збірки" яких можуть бути отримані більш складні надмолекулярні утворення. Для кристалічних полімерів характерне велике різноманіття морфологічних форм.

Стан аморфних областей в кристалічному полімері відрізняється від стану повністю аморфного зразка того ж самого полімеру. Так як один і той же полімерний ланцюг може входити як в кристаліти, так і в аморфні ділянки, розташовані між ними, то природно, що прохідні ланцюги в частково кристалічному полімері зазвичай знаходяться в дещо напруженому стані. Збільшення ступеня кристалічності, як правило, призводить до збільшення механічної напруги, що діє на аморфні ділянки. З іншого боку, напружені елементи полімерних ланцюгів, що знаходяться в аморфних областях, здійснюють механічний вплив на кристаліти, у які ці ланцюги входять. У той же час орієнтуючий вплив кристалітів на елементи ланцюгів, що знаходяться в аморфних областях, може призводити до підвищення температури склування аморфної частини полімеру. Таким чином, стан кристалічних областей до певної міри залежить від стану аморфних областей, і навпаки.

Теплові характеристики полімерів вивчені мало. Більшість експериментальних даних про питому теплоємність полімерів ставитися до інтервалу температур, нижня межа якого відповідає температурі рідкого водню (~ 20 К), а верхня - температурі плавлення. Цей інтервал виявляється достатнім, щоб за виміряним значенням питомої теплоємності розрахувати основні термодинамічні

параметри полімерів (ентальпію, ентропію), що мають важливе технічне значення. Разом із тим, щоб з'ясувати механізм теплоємності полімерів, важливішими вважають вимірювання, проведені при більш низьких температурах. Вимірювання теплоємності полімерів в інтервалі температур від 1 до 20 К являє найбільший інтерес для зіставлення експериментальних даних з теоретичними розрахунками, обчислень відмінних рис полімерів.

Порівняно мала кількість наявних експериментальних даних про питому теплоємність полімерів пов'язана зі значними труднощами при теоретичній інтерпретації отриманих результатів. У першому наближенні можна вважати, що теплоємність полімерів, що знаходяться в твердому стані, дорівнює:

$$C = C_1 + C_2 + C_3$$
,

де  $C_1$  - теплоємність, обумовлена коливаннями решітки;  $C_2$  - теплоємність, обумовлена характеристичними коливаннями, в тому числі незалежним рухом окремих груп у повторюваній ланці полімеру;  $C_3$  - теплоємність, обумовлена наявністю дефектів. З'ясування ролі цих вкладів в теплоємність полімерів навіть в області низьких температур, де ситуація істотно спрощується, становить значні труднощі.

Температурна залежність теплоємності полімерів має певну специфіку. Дуже істотним є те, що теплоємності аморфних і кристалічних полімерів значно різняться. Теплоємність аморфних полімерів, як правило, вище, ніж теплоємність частково кристалічних полімерів. Особливістю лінійних полімерів є практично лінійна залежність теплоємності від температури, принаймні в інтервалі від 20 К до температури склування.

Полімери можуть знаходиться в трьох фізичних станах: в'язкотекучому, високоеластичному та склоподібному.

В'язкотекучий стан полімерів характерно тим, що в ньому можливий інтенсивний тепловий рух окремих ланок, великих фрагментів полімерного

ланцюга - сегментів і переміщення молекул як єдиного цілого. Цей стан типовий для більшості рідин. Найважливіша особливість полімерів, що знаходяться в цьому стані, - здатність текти під дією прикладеної напруги, текучість. Текучість характеризує в'язкість, яка як фізичне явище відноситься до процесів переносу і за своєю суттю має релаксаційний характер. При зниженні температури рідина закристалізується або перейде в склоподібний стан, в якому можуть перебувати переохолоджені сильно в'язкі рідини. Перехід в склоподібний стан можливий як для низькомолекулярних речовин, так і для полімерів. У цьому стані в полімерів відсутній сегментальний рух. Типовим є коливальний рух, можливі крутильні коливання невеликих ланок в основному ланцюзі, а також атомних груп, що складають бокові ділянки. Полімери, що мають досить високу молекулярну масу при зниженні температури, як правило, з в'якотекучого стану переходять спочатку в високоеластичний стан.

Високоеластичний стан характерний лише для полімерів. У цьому стані відбувається інтенсивний тепловий рух окремих ланок, атомних груп і сегментів, проте рух макромолекул як окремих кінетичних одиниць неможливий. Полімери в високоеластичному стані мають унікальні механічні властивості. Вони здатні відчувати величезні оборотні деформації, що іноді досягають кілька сотень відсотків. Сутність цього явища полягає в розпрямленні згорнутих гнучких довгих ланцюгів під впливом прикладеного навантаження і в їх поверненні в результаті теплового руху до первісної форми після зняття навантаження. Розглядається воно позицій молекулярно-кінетичної теорії та термодинаміки. Мелекулярно-3 кінетичний підхід, заснований на законах статистичної фізики, дозволяє найбільш повно пояснити взаємозв'язок між макроскопічними, термодинамічними величинами і поведінкою молекул полімеру. Вивчення високоеластичного стану пов'язувалося спочатку з наявністю різноманітних типів руху гнучких ниткоподібних макромолекул. Згідно кінетичної теорії високоеластичний полімер

розглядається не як сукупність окремих ланцюгів, а у вигляді рідкої сітки, що складається з гнучких складових частин, безперервно змінює свою форму внаслідок теплового руху. Високотемпературним кордоном високоеластичного стану є температура текучості (вище якої полімер перебуває у в'язкотекучий стані), низькотемпературним кордоном - температура склування (нижче якої полімер знаходиться в склоподібного стані) [1].

Діелектрична проникність полімерів визначається їх хімічною будовою, структурою і складом. Параметри, що характеризують діелектричні втрати, залежать від особливостей молекулярного руху в полімерах, а отже, від їх хімічної будови і структури.

Найбільш "прямими" методами дослідження структури полімерів є: рентгеноструктурний аналіз, електронна і оптична мікроскопія.

#### 2. Акустичні методи дослідження фізико-механічних властивостей

Визначення швидкості поширення та коефіцієнта поглинання ультразвуку пружних твердих тіл з відносно низьким коефіцієнтом поглинання проводять найбільш поширеним, ехо-імпульсним методом (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Блок-схема досліду для визначення швидкості та поглинання ультразвуку ехо-імпульсним методом.

Генератор імпульсів збудження 1 подає електромагнітні імпульси на випромінювач ультразвукових коливань 2, що працює за принципом оберненого п'єзоефекту – перетворює імпульси електромагнітних коливань в ультразвукові коливання. Ультразвуковий імпульс, збуджений джерелом 2, поширюється в досліджуваному зразку 3, відбивається від його задньої грані і знову потрапляє на випромінювач 2, який, працюючи в даному разі як приймач імпульсів за принципом прямого п'єзоефекту, перетворює ультразвукові імпульси в електромагнітні. Далі сигнал потрапляє на попередній підсилювач 5, а потім на індикаторний блок 6 та обчислювальний блок 7. На цьому процес не завершується: як перший, так і кожний наступний ехо-імпульси знову попадають на зразок, проходять його і відбиваються від задньої грані. В результаті на екрані індикаторного блоку спостерігається серія відбитих імпульсів до повного їх затухання (рис. 2.2).



**Рис. 2.2.** Картина затухаючих імпульсів при визначенні швидкості та поглинання ультразвуку ехо-імпульсним методом.

Якщо *t* – час пробігу ультразвуковою хвилею відстані 2*h*, де *h* – товщина досліджуваного зразка, то швидкість поширення ультразвуку визначатиметься співвідношенням:

$$C = \frac{2h}{t}$$

Характер зміни амплітуди ехо-імпульсів несе інформацію про коефіцієнт поглинання:

$$A = A_0 e^{-ax}.$$

Якщо в плоскій ультразвуковій хвилі відомі значення амплітуд ехо-імпульсів  $A_1$  і  $A_0$  в точках з координатами x і  $x_0$  відповідно, то коефіцієнт затухання:

$$a = \frac{1}{2(h_1 - h_0)} \cdot \ln \frac{A_0}{A_1}$$

де  $2(h_1 - h_0) = 2h$  – відстань, яку пройшов ультразвуковий імпульс в середовищі.

У випадку, коли середовище має велике поглинання, може статися, що другий відбитий імпульс має настільки малу амплітуду, що практично не спостерігається на екрані. В цьому випадку вимірювання проводять імпульсним фазовим методом (рис. 2.3).



**Рис. 2.3.** Схема досліду для визначення швидкості та поглинання ультразвуку імпульсним фазовим методом.

Генератор імпульсів збудження 1 подає електромагнітні імпульси на випромінювач 2, що працює за принципом прямого п'єзоефекту. Ультразвуковий імпульс, збуджений джерелом 2, поширюється в зразок 3, потім в приймач 4, що працює за принципом зворотного п'єзоефекту і перетворює ультразвуковий імпульс в електромагнітний. На підсилювач 5 подається імпульс збудження від генератора 1 та імпульс, що пройшов через зразок (рис. 2.4).



**Рис. 2.4.** Картина імпульсів на екрані індикаторного блоку при вимірюваннях імпульсним фазовим методом. В даному випадку амплітуда імпульсу А відповідає моменту збудження, а імпульсу Б – моменту підходу імпульсу збудження до приймача 4.

Тоді швидкість поширення ультразвуку в досліджуваному зразку визначається за співвідношенням:

$$C = \frac{h}{t},$$

де *h* – товщина зразка, *t* – часова відстань між імпульсами A і Б.

При ультразвукових вимірюваннях на похибки вимірювання в значній мірі впливають контактні явища прозвучуваного середовища.

При вимірюваннях ехо-імпульсним та імпульсним фазовим методами акустичний контакт посилюється за допомогою спеціальних контактних мастил, якими змащується поверхня зразка, випромінювача та джерела звуку. Але навіть в такому разі досягти надійного контакту вдається важко. Щоб запобігти згаданому недоліку іноді використовують водоімерсійний метод як різновидність ехоімпульсного методу. Різниця полягає в тому, що при використанні водоімерсійного методу простір між випромінювачем 2 та зразком 3 заповнюється водою, яка виконує роль контактної рідини. В застосуванні до композиційних матеріалів цей метод не набув практичного використання. Перешкодою є сорбційні явища.

Разом з тим, при високій точності вимірювання, що забезпечується імпульсними методами, необхідно постійно приділяти увагу усуненню деяких систематичних похибок, пов'язаних з дифракційними явищами, впливом дисперсії, хвильових ефектів, неоднорідності розподілу температури в об'ємі зразка, впливу досліджуване середовище – ультразвуковий контактних явищ на межі перетворювач та ін. Крім того, при дослідженні виникають певні труднощі. При використанні ехо-імпульсного методу вони виникають у зв'язку з порівняно високим поглинанням ультразвукових коливань, при якому виключається відбивання, можливість одержання багаторазового ЩО точність знижує вимірювання. У випадку температурних вимірювань застосування методу стає

проблематичним. Використання імпульсного фазового методу передбачає вимірювання часу проходження імпульсу в зразку та в металевих або кварцових буферних стержнях. В цьому випадку проходження імпульсу в досліджуваному зразку складає лише деяку (іноді зовсім малу) частину від загальної вимірюваної величини, що знижує точність вимірювання. Для температурних вимірювань швидкості поширення і поглинання ультразвуку з метою підвищення точності вимірювання запропоновано спосіб співставлення результатів вимірювання ехоімпульсним та імпульсно-фазовим методами.

# 3. Фізико-механічні властивості полімерних нанокомпозитів ПХТФЕ - діоксид олова

Завдяки унікальним фізико-механічним властивостям та широкому прикладному використанню полімерні нанокомпозити є постійними об'єктами дослідження провідних лабораторій світу.

Серед таких композитів, які мають високі потенційні можливості для розв'язання завдань створення матеріалів з високими показниками захисних та поглинальних властивостей мають полімерні нанокомпозити з активними компонентами. Змінювати параметри таких систем можна в широких межах, зокрема засобами модифікації поверхонь взаємодіючих компонентів, зміни їх вмісту, розмірів та дисперсності.

Загальновизнаним є факт активного впливу міжфазного шару на межі поділу полімер - оксидний нанонаповнювач на формування властивостей полімерних нанокомпозитів, причому при малих концентраціях наповнювача основні зміни композиту відбуваються за рахунок зміни структури полімеру саме у міжфазному та пристінному до частинок наповнювача шарах. При досягненні середніх концентрацій до формування властивостей композиту додається вплив наповнювача, а при великих концентраціях вплив наповнювача стає переважаючим. При використанні у якості наповнювача нанорозмірних частинок, значний ефект від наповнення досягається вже при невеликому вмісті домішок. У зв'язку із цим, розробка нових нанокомпозитів на основі оксидних наповнювачів є перспективним.

З точки зору функціональних властивостей, на особливу увагу заслуговують нанокомпозити на основі високо стабільного та хімічно стійкого полярного полімеру поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) та діоксиду олова (SnO<sub>2</sub>).

При кімнатній температурі ПХТФЕ не розчиняється ні в одному з відомих органічних розчинників, а його ступінь кристалічності може змінюватись від 0 до

80 % [2, 3]. Слід відмітити, що фізико-механічні властивості ПХТФЕ будучи дуже чутливими до змін надмолекулярної структури вивчені недостатньо.

Ізоструктурний діоксид олова характеризується тетрагональною кристалічною граткою з параметрами a = 4,73735 Å та c = 3,18640 Å [4] та є широкозонним напівпровідником п-типу з шириною забороненої зони 3,54 еВ (300 К) та питомим опором  $\rho = 3,4\cdot10^3$  Ом·см. SnO<sub>2</sub> прозорий для видимого світла і відбиває інфрачервоне випромінювання з довжиною хвилі більше 2 мкм.

Для синтезу наночастинок  $SnO_2$  нами було використано метод хімічного осадження [5], що має ряд переваг, оскільки дає можливість осаджувати  $SnO_2$  з водних розчинів на різні матриці, а саме на частинки полімерів.

При синтезі SnO<sub>2</sub> в дистильовану воду додавали полідиалілдиметиламонію хлорид (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NCl)<sub>n</sub>, після чого при неперервному перемішуванні до розчину додавали тетрахлорид олова SnCl<sub>4</sub>, а потім невеликими порціями 25%-ий водний розчин аміаку (NH<sub>4</sub>OH). Розчин набував вигляду білої маси. Для отримання гомогенної суміші його обробляли ультразвуковим диспергатором УЗДН-А, центрифугували та промивали дистильованою водою від продуктів реакції.



*Рис. 3.1. Рентгенограма* SnO<sub>2</sub>

Залишки води відмивали ацетоном та при кімнатній сушили спочатку температурі, а потім при 363 К у сушильній шафі. Після цього SnO<sub>2</sub> перетирали частинки та витримували у муфельній печі при 873 К протягом 2 годин.

Контроль якості та параметрів синтезованого дисперсного діоксиду олова здійснювався шляхом

отримання рентгенограм (рис. 3.1) з використанням дифрактометра ДРОН-4-07

(випромінюванням CuK<sub>α</sub> - лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Брегґом–Брентано).

Розмір кристалітів SnO<sub>2</sub>, що становив 7-8 нм, визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно рівняння Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{1}$$

де k = 0,9 – коефіцієнт, що залежить від форми кристалу;  $\lambda$  – довжина хвилі;  $\beta$  – розширення лінії у радіанах;  $\theta$  – брегівський кут у радіанах.

Розширення спектральної лінії  $\beta$  обраховували за формулою

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} , \qquad (2)$$

де *В* – виміряна напівширина лінії досліджуваної речовини; *b* – напівширина еталонної лінії.

Ідентифікація дифракційних максимумів показала наявність піків, що притаманні кристалічній структурі діоксиду олова, а розмите гало в діапазоні кутів 10-30 (2*θ*) – наявність також аморфної фази SnO<sub>2</sub>.

Для виготовлення композитів використано SnO<sub>2</sub> з розміром частинок 40 - 150 нм та типовою тетрагональною структурою кристалітів (рис. 3.2) і ПХТФЕ з розміром частинок 200 нм за формою близькою до сферичної.





Рис. 3.2. Електронні мікрофотографії SnO<sub>2</sub>

Для оптичних досліджень та одержання зображення частинок наповнювача і структури композитів було використано растровий електронний мікроскоп РЕМ 200. В процесі підготовки зразків для досліджень, суміш ПХТФЕ та SnO<sub>2</sub> ретельно гомогенізували в рідинному акустичному середовищі. Після термообробки в термовакуумній шафі зразки пресували з розплаву полімеру в однакових термобаричних умовах (T = 513 K, p = 32 МПа), які відповідають технологічним умовам переробки ПХТФЕ у вироби [6] за допомогою пристрою, що дозволяє в автоматичному режимі відтворювати задані умови [7].

Дослідження концентраційних залежностей густини та пористості полімерних композиційних матеріалів системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> проводили методом гідростатичного зважування. Для визначення густини композитів проводили зважування зразків у повітрі та у етиловому спирті. Для визначення пористості проводили додаткове визначення істинної густини зразків, для чого здійснювалось гідростатичне зважування зразків, які попередньо готували шляхом тривалого їх витримування у спирті за умов пониженого тиску.

Результати досліджень концентраційних залежностей густини та пористості полімерних композиційних матеріалів системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> наведені на рис. 3.3.



**Рис. 3.3.** Концентраційні залежності: а) 1 – уявної, 2 – істинної густини; б) пористості полімерних нанокомпозитів системи ПХТФЕ – SnO<sub>2</sub>

Як видно з рис. 3.3. а уявна та істинна густини зразків відрізняються не суттєво, що яскраво підтверджується значеннями пористості (рис. 3.3 б). Композити з відсотковим вмістом нанорозмірного SnO<sub>2</sub> в межах  $0 \le \varphi \le 12$  об. % характеризуються значеннями пористості в межах  $0,5 \le W \le 0,75$  %. Збільшення концентрації до  $\varphi = 20$  % призводить до зростання вмісту пор у матеріалі до значення  $W \sim 2,75$  %, що є, очевидно, пороговим значенням, оскільки при подальшому зростанні вмісту SnO<sub>2</sub>, вміст пор практично не змінюється.

Дослідження фізико-механічних властивостей ПКМ проводили імпульснофазовим методом при кімнатній температурі [8]. Для цього використовували прилад для вимірювання швидкості та поглинання ультразвуку "УС-12-ИМ". За показами значень швидкості поширення та коефіцієнту поглинання ультразвуку обчислювали хвильовий опір ( $\chi$ ), дійсну (E') та уявну (E'') складові модуля пружності та тангенс кута механічних втрат ( $tg\delta$ ).

Хвильовий опір визначали з співвідношення:

$$\chi = \rho \cdot C , \qquad (3)$$

де *ρ* – густина досліджуваного зразка; *C* – швидкість поширення ультразвуку. Тангенс кута механічних втрат [7] визначали за співвідношенням

$$tg\delta = 0,231\frac{c\cdot\alpha}{\pi\cdot\nu},\tag{4}$$

де *α* – коефіцієнт поглинання ультразвуку; *v* – частота ультразвуку. Дійсну та уявну складові модулі пружності визначали за співвідношеннями:

$$E' = \rho C^2 \tag{5}$$

та

$$E'' = \operatorname{tg} \delta E'. \tag{6}$$

При вимірюванні швидкості ультразвуку відносна похибка становила 0,5 ÷ 1 %, а при вимірюванні поглинання – 4 ÷ 5 %.

Для визначення порогу перколяції було проведено дослідження дійсної (є') та уявної (є'') складових комплексної діелектричної проникності композитів системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> з концентрацією наповнювача  $0 \le \varphi \le 20$  % у надвисокочастотному діапазоні [7], за результатами яких було розраховано електропровідність композитів ( $\sigma$ ) на частоті 11,45 ГГц.

Електропровідність розраховувалась із співвідношення

$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' \tag{7}$$

де f – частота,  $\varepsilon_0$  - електрична стала,  $\varepsilon''$  - уявна частина комплексної діелектричної проникності (рис. 3.4).



**Рис. 3.4.** Концентраційна залежність питомої електропровідності композитів системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> на частоті 11,45 ГГц

Аналіз характеру зміни густини, загальної вологоємності та електрофізичних властивостей дозволяють стверджувати, що поріг перколяції композиту має значення в межах вмісту SnO<sub>2</sub> близько 4 %, якому відповідає значне зростання електропровідності системи. Водночас у цьому ж інтервалі відповідно пористість зростає  $3 \sim 0,5$  % до  $\sim 2,75$  %. Зростання пористості може бути пояснено, вочевидь, збільшенням площі контактів частинок SnO<sub>2</sub>, яке ускладнює змочування частинок наповнювача полімером. Це може свідчити про те, що масштаб зміни розмірів неоднорідності структури системи є незначним. Це підтверджує попередні висновки про те, що зменшення розміру неоднорідності, що супроводжується переходом порогу перколяції, при якому неоднорідність "частинка наповнювача - пристінний шар в об'ємі міжфазного шару" змінюється на неоднорідність у

вигляді "частинка наповнювача у матриці пристінного шару", компенсується збільшенням цього розміру за рахунок одночасного росту пористості [9].

З метою отримання інформації про динаміку зміни розмірів структурних неоднорідностей системи проводили вимірювання швидкості поширення (*C*) та коефіцієнта поглинання (*α*) ультразвуку на частотах 1 - 5 МГц, 2 - 7,5 МГц, 3 -10 МГц, (рис. 3.5) [7].



**Рис. 3.5.** Концентраційні залежності швидкості поширення С (а)та коефіцієнта поглинання α (б) ультразвуку полімерних нанокомпозитів системи ПХТФЕ – SnO<sub>2</sub> на частотах 1 – 5 МГц; 2 – 7,5 МГц та 3 –10 МГц відповідно.

Аналіз залежностей  $C = f(\varphi)$  та залежностей  $\alpha = f(\varphi)$  – свідчить про суттєве зростання пружності композиту на частотах 5 МГц, 7,5 та 10 МГц у порівнянні із складовими компонентами, а також про те, що коефіцієнт поглинання композитів значно перевищує відповідні ПХТФЕ показники , що, очевидно, пов'язано з розсіюванням ультразвукових хвиль на структурних неоднорідностях системи.

Зміну розмірів неоднорідностей оцінювали за поглинанням ультразвуку в залежності від частоти та за "стрибками" поглинання ультразвуку за зміни частоти: 1 – 5 - 7,5 %, 2 – 7,5 - 10 %, 3 – 5 - 10 %. Значення "стрибків" поглинання розраховувались як різниця між значеннями поглинання на частотах 5 та 7,5 МГц, 7,5 та 10 МГц і 5 та 10 МГц.

Результати дослідження функціональних залежностей "стрибка" коефіцієнта поглинання  $\Delta \alpha = f(\varphi)$  і тангенса кута механічних втрат  $tg\delta = f(\varphi)$  (рис. 3.6) нанокомпозитів системи ПХТФЕ – SnO<sub>2</sub> на частотах 5 МГц, 7,5 МГц та 10 МГц відповідно, свідчать про те, що композити системи ПХТФЕ – SnO<sub>2</sub> виявляються досить чутливими до зміни частоти ультразвуку і характеризуються деяким пониженням значень при збільшенні частоти.



**Рис. 3.6.** Концентраційні залежності "стрибка" коефіцієнта поглинання ультразвуку  $\Delta \alpha$  полімерних нанокомпозитів системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> при зміні частоти (а): 1 — від 5 до 7,5 МГц, 2 — від 7,5 до 10 МГц, 3 — від 5 до 10 МГц та тангенсу кута механічних втрат tg $\delta$  (б) на частотах 1 — 5 МГц, 2 — 7,5 МГц, 3 — 10 МГц відповідно.

Аналіз залежності значення "стрибка" коефіцієнта поглинання від частоти свідчить про зміну розміру неоднорідностей структури. Для малих концентрацій SnO<sub>2</sub> ( $\phi \le 12$  %) збільшення вмісту наповнювача відповідає зменшенню відстані між окремими частинками діоксиду олова, оточених пристінним шаром поліхлортрифторетилену з особливими структурою та властивостями [10, 11]. Розмір неоднорідності в цьому випадку відповідає розміру окремих частинок SnO<sub>2</sub> оточених пристінним шаром ПХТФЕ у матриці міжфазного шару ПХТФЕ.

Подальше збільшення вмісту наповнювача до 41 % супроводжується слабкими змінами "стрибка" поглинання, а отже характеризується практичною незмінністю розмірів неоднорідностей структури композиту, що пояснюється перекриттям пристінних шарів ПХТФЕ і перебуванням частинок діоксиду олова у суцільній матриці ПХТФЕ у стані пристінного шару. Розміри неоднорідностей в цьому випадку, найбільш ймовірно, відповідають розмірам частинок SnO<sub>2</sub> оточених пристінним шаром полімеру. Зростання розміру неоднорідностей в цьому випадку можливе, більш за все, лише за рахунок коагуляції частинок SnO<sub>2</sub> при збільшенні його вмісту.

При концентрації  $\varphi > 41 \%$  композит, очевидно, являє собою матрицю SnO<sub>2</sub>, в якій містяться включення у вигляді ПХТФЕ, що перебуває у стані пристінного шару. Таким чином, фізико-механічні властивості композитів системи ПХТФЕ – SnO<sub>2</sub> при великих концентраціях фактично визначаються властивостями діоксиду олова.

Концентраційні залежності тангенса кута механічних втрат tg $\delta = f(\varphi)$  в інтервалі 0 – 12 % (0 – 7 % на частоті 10 МГц) характеризуються інтенсивним зростанням значень tg $\delta$ . Як видно, з рис. 6. б, починаючи з 12 % (7 % на частоті 10 МГц) залежності tg $\delta$  характеризуються сталістю значень, а при концентрації  $\varphi$ > 41 % на всіх досліджуваних частотах спостерігається деяке зменшення значень тангенса кута механічних втрат.

Концентраційні залежності дійсної та уявної складових комплексного модуля пружності  $E' = f(\varphi)$  і  $E'' = f(\varphi)$  композитів системи наведені на рис. 3.7.

У концентраційному діапазоні  $0 \le \varphi < 41\%$  на частотах 5 та 7,5 МГц значення дійсної складової комплексного модуля пружності E' (рис. 3.7. (а)) характеризуються інтенсивним зростанням, яке при досягненні 41% наповнення змінюється спадаючою ділянкою. Для частоти 10 МГц у всьому дослідженому діапазоні концентрацій ( $0 \le \varphi \le 54\%$ ) значення дійсної складової комплексного модуля пружності E' зростають.



**Рис. 3.7.** Концентраційні залежності дійсної Е' (а) та уявної Е'' (б) складових комплексного модуля пружності полімерних нанокомпозитів системи ПХТФЕ – SnO<sub>2</sub> на частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 7,5 МГц, 3 – 10 МГц відповідно.

Як видно з рис. 3.6. б та 3.7. б, концентраційні залежності уявної складової комплексного модуля пружності та тангенса кута механічних втрат мають схожий характер змін на частотах 5 та 7,5 МГц. На концентраційних залежностях величин E'' та tg $\delta$  на частоті 10 МГц спостерігається деяке зростання числових значень в області концентрацій  $7 \le \varphi < 41$  %. При цьому в інтервалі концентрацій 0 - 12 % (0 - 7 % на частоті 10 МГц) значення E'' інтенсивно зростають, а починаючи з 41 % на всіх частотах дещо спадають.

Закономірності поглинання ультразвуку зі зміною вмісту компонентів, пов'язані з наявністю різних типів розсіювання ультразвукових хвиль на неоднорідностях структури полімерного композита. Перехід від одного до іншого типу розсіювання відбувається за зміни співвідношень ефективного розміру неоднорідності та довжини хвилі, що поширюється. У зв'язку з цим розрізняють релеївське, стохастичне та дифузне розсіювання.

На рис. 3.8 (а) схематично зображено залежність зміни поглинання ультразвукових хвиль від співвідношення довжини хвилі і розміру неоднорідності ( $\lambda/d$ ).



**Рис. 3.8.** а) Схематичне зображення залежності поглинання ультразвукових хвиль (а) від співвідношення довжини хвилі і розміру неоднорідностей в композитах ( $\lambda/d$ );

б) Схематичне зображення структурних компонентів у наповнених полімерах: 1 – частинка наповнювача; 2 – полімер в стані пристінного до наповнювача шару; 3 – міжфазний шар полімеру; 4 – полімер в об'ємі з властивостями, близькими до полімеру у вільному стані.

Зона І відповідає релеївському розсіюванню, при якому  $\lambda d > 1$ . За таких умов хвиля ніби обминає перешкоду, продовжуючи своє поширення у попередньому напрямі, причому перешкода здатна відбити лише частину хвилі. Поглинання зростає в міру наближення довжини хвилі до розміру неоднорідності ( $\lambda d \rightarrow 1$ ). Зона ІІІ відповідає зоні дифузного розсіювання. Воно має місце за малих значень величини  $\lambda d$ , тобто при  $\lambda d < 1$ . За таких умов хвиля не може обминути перешкоду. Вона ніби відбивається від чергової неоднорідності, хаотично (дифузно), змінюючи свій напрям до повного згасання. Поглинання зростає в міру наближення довжини хвилі до розміру структурної неоднорідності ( $\lambda d \rightarrow 1$ ) (рис. 3.8 (а)). Проміжним між дифузним та релеївським розсіюваннями є розсіювання в зоні ІІ – стохастичне розсіювання. Очевидно, стохастичне розсіювання найбільш ефективне, оскільки, хвиля розсіюється на перешкоді ( $\lambda d \approx 1$ ) в декількох незалежних напрямках. Надалі кожна з них теж зазнає розсіяння, натрапляючи на чергову перешкоду.

Характерно, що коефіцієнт поглинання композитів значно перевищує показники їх складових компонентів, що очевидно пов'язано з розсіюванням ультразвукових хвиль на структурних неоднорідностях системи. З рис. 5 та 6, видно, що композити системи ПХТФЕ – SnO<sub>2</sub> виявляються досить чутливими до зміни частоти ультразвукових хвиль і характеризуються деяким збільшенням поглинання і величини "стрибків" поглинання при збільшенні частоти. Це може свідчити про співрозмірність структурних неоднорідностей композитів з характерними для області релеївського розсіювання розмірами. Так, при збільшенні вмісту наповнювача до 12 % зростає кількість неоднорідностей типу частинка наповнювача (1) (рис. 3.8 (б)) з пристінним (2) шаром, що знаходяться у міжфазному шарі полімеру (3) з відповідною надмолекулярною структурою. Це приводить до зростання розсіювання ультразвукових хвиль і, отже, коефіцієнта поглинання  $\alpha$ . Подальше збільшення вмісту наповнювача від  $\varphi = 12 \%$  до 41 % веде до зменшення об'ємного вмісту полімеру у стані (3) і стрибкоподібного зменшення розміру структурних неоднорідностей. Вони являють собою частинки наповнювача (1), які перебувають у полімерній матриці у стані пристінного шару (2). Ймовірно, саме цим обумовлене сталість величини "стрибків" поглинання  $\Delta \alpha$ композитів, що містять до 41 % SnO<sub>2</sub>. Надалі, при збільшенні концентрації до 54 % процес поглинання підсилюється за рахунок зростання вкладу в розсіювання складової дифузного типу ( $\lambda/d < 1$ ), що супроводжується утворенням стеричних контактів між частинками SnO<sub>2</sub> та утворенням неоднорідностей структури значних розмірів із ізольованих включень ПХТФЕ у стані пристінного шару, що перебувають у матриці, утвореній частинками діоксиду олова.

Враховуючи низький вміст у композитах пор та перехід полімеру у стани міжфазного та пристінного шарів при досить малому вмісті структурноактивного нанонаповнювача, компонентами структурної моделі можна вважати (рис. 3.9): частинки дисперсного наповнювача (1), полімер в стані пристінного до

наповнювача шару (2) та міжфазний шар полімеру (3), що в цілому узгоджується з літературними даними [12].



**Рис. 3.9.** Структурна модель сегрегованого полімерного нанокомпозиту системи ПХТФЕ -  $SnO_2$ : а) — в) зміна структури композиту із ростом концентрації; а) дисперсний наповнювач (1), оточений полімером у пристінному шарі (2) знаходиться в полімерній матриці з властивостями міжфазного шару (3)); б) — дисперсний наповнювач (1) знаходиться в полімерній матриці з властивостями пристінного шару (2); в) матриця з наповнювача (1), в якій містяться включення полімеру у стані пристінного шару.

Приймаючи до уваги сильний структуруючий вплив нанорозмірних частинок наповнювача, низьке значення порогу перколяції та результати ультразвукових досліджень, можна зробити висновок, що вже при малому вмісті наповнювача практично весь об'єм ПХТФЕ переходить у стан міжфазного та пристінного шарів, а композити системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> характеризуються комплексом унікальних властивостей, не притаманних окремим складовим.

### ВИСНОВКИ

Полімери цікаві своїми властивостями, що й досі не є досконало вивченими й описаними. На особливу увагу заслуговують полімерні композиційні матеріали, що характеризуються комплексом унікальних властивостей та експлуатаційних характеристик, притаманних як полімеру так і дисперсному наповнювачу. Їх дослідження має практичне значення і покликане максимізувати користь від впровадження у промисловість.

Завдяки активній структуруючій дії наночастинок діоксиду олова та незначній пористості, нанокомпозити системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> починаючи від концентрацій  $\varphi \ge 4$  % можна вважати трикомпонентними, що значно спрощує пояснення та прогнозування комплексу їх властивостей. Таким чином у широкій концентраційній області ( $4 \le \varphi \le 54$  %) полімер у складі нанокомпозитів системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> представлений двома складовими. Тобто зі збільшенням концентрації наповнювача, відносна (до загального об'єму полімеру) кількість полімеру у міжфазному та пристінному шарах прямує до одиниці. Таким чином, реалізується такий склад композиту, при якому вся полімерна матриця між дисперсними частинками діоксиду олова перебуває у станах міжфазного та пристінного ( $4 \le \varphi < 12$  %), а потім, при концентрації 12 %, у стан пристінного до частинок SnO<sub>2</sub> шару.

Приймаючи до уваги результати дослідження густини, пористості, швидкості поширення та поглинання ультразвуку композитів системи, можна зробити висновок, що одержані полімерні нанокомпозити системи ПХТФЕ - SnO<sub>2</sub> характеризуються низьким рівнем пористості та високими показниками фізико-механічних характеристик, що в свою чергу, дозволяє експлуатувати нанокомпозити системи за значних навантажень у несприятливих умовах та середовищах.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
- James E.M. Polymer Data Handbook. New York: Oxford University Press, Inc., 1999. – 1012 p.
- Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. – 232 с.
- 4. Bolzan A.A., Fong C., Kennedy B.J., Howard C.J. Structural studies of rutiletype metal dioxides // Acta crystallographica. Ser. B. – 1997. – Vol. 53. – P. 373 - 380.
- Waitra T., Beckera B., Wagnera T. Ordered nanoporous SnO<sub>2</sub> gas sensors with high thermal stability // Sensors and actuators. Ser. B. – 2010. – Vol. 5. – P. 788 - 793.
- 6. Шут М.І., Левандовський В.В., Міщенко В.М., Рокицький М.О., Січкар Т.Г., Борбіч Ю.О., Рокицька Г.В. Технологія виготовлення полімерних нанокомпозитів на основі поліхлортрифторетилену та SnO<sub>2</sub>: автореферати доповідей Всеукраїнської конференції з міжнародною участю "Хімія, фізика та технологія поверхні" (Київ 15-17 травня 2013 р.). К.: ІХП імені О.О. Чуйка НАН України, 2013. С. 182.
- Рокицький М.О., Кирилов Д.В., Янчевський Л.К., Левандовський В.В. Технологія та пристрій для приготування термопластичних ПКМ методом пресування. // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки, Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова. - 2005. -№ 5. С. 58-62.
- Шут М.І., Левандовський В.В., Січкар Т.Г., Янчевський Л.К. Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум.: навчальний посібник - К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2017. – 190 с.

- Tulzhenkova O.S., Shut M.I., Sichkar T.G., Rokytskyi M.O. The complex of thermal and electrophysical properties of nanocomposite polychlortrifluoroethylene – tin dioxide // Abstracts of the International research and practice conference: "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)" (August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine). – 2018. – P. 171.
- 10.Rokytskyi M.O., Sichkar T.G., Shut A.M., Tulzhenkova O.S., Shut M.I. Acoustic Properties of Polymer Nanocomposite System Polychlortrifluoroethylene – Tin Dioxide // Abstracts of the XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (May 20-25, 2019, Ivano-Frankivsk, Ukraine). – 2019. – P. 222.
- 11.Rokitskaya G.V., Shut M.I., Rokitskiy M.A., Sichkar T.G. Heat conductivity of polymer composite material based on penton and silver iodide (AgI) // Proceedings of the 2nd CEEPN Workshop on Polymer Science (October 24-25, 2014, Lasi, Romania). 2014. C. 215-219.
- 12.Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Кочнев А.М. Дисперснонаполненные полимерные нанокомпозиты. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 125 с.

### АНОТАЦІЯ

У даній роботі описані фізичні та механічні властивості полімерів та акустичний, ультразвуковий, експериментальний методи їх дослідження. Запропоновано трикомпонентну модель структури сегрегованих нанокомпозитів, що враховує існування полімеру у станах міжфазного та пристінного шару.

Актуальність роботи обумовлена широким практичним та комерційним потенціалом. Полімери з домішками мають ряд унікальних властивостей, що зумовлюють потенційні можливості для розв'язання завдань, які стосуються створення матеріалів із високими показниками поглинальних та захисних властивостей. Таким чином, шляхом вибору та організації зміни параметрів систем «полімер + домішка» можна максимально покращити їх необхідні властивості для військових, аерокосмічних, комерційних та інших потреб.

*Об'єктом роботи* є функціональні властивості полімерів та їх концентраційні залежності.

Предметом дослідження виступають фізико-механічні властивості полімерів, розглянуті на прикладі нанокомпозитів на основі високо стабільного та хімічно стійкого полярного полімеру поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) та діоксиду олова (SnO<sub>2</sub>).

*Мета роботи* полягає у дослідженні концентраційних залежностей полімерних композитів, акустичного впливу на них, моделюванні їх структури для подальшого використання результатів у практичній діяльності.

Основні завдання:

- окреслити вже відомі фізико-механічні властивості полімерних матеріалів;
- 2) описати акустичний метод дослідження полімерних матеріалів;

- отримати полімерні нанокомпозити системи ПХТФЕ діоксид олова методом гарячого пересування;
- експериментально дослідити залежності фізико-механічних властивостей нанокомпозитів у діапазоні 0 ≤ φ ≤ 54 об. %;
- визначити ультразвуковим методом швидкість поширення, коефіцієнт поглинання, комплексний модуль пружності, тангенс кута механічних втрат та стрибок поглинання ультразвуку при зміні частоти;
- 6) запропонувати модель структури сегрегованих нанокомпозитів.

Застосовано такі *методи*: хімічне осадження, електронна мікроскопія, гідростатичне зважування, імпульсно-фазовий метод, двоелектродний метод та метод вимірювання послаблення та фази електромагнітної хвилі у НВЧ діапазоні.

*Новизна роботи* полягає у отриманні експериментальних даних про фізикомеханічні властивості нанокомпозити системи ПХТФЕ – діоксид олова та представленні їх у графічному вигляді, створенні структурної моделі, окресленні сфер можливого використання отриманих даних.