

П.П. Горбик, Р.В. Мазуренко, Ю.О. Нікітін, О.О. Чуйко

Особливості фізико-механічних властивостей поверхні композиційних матеріалів системи поліхлортрифторетилен – йодид срібла

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, E-mail: dvdrusik@ukr.net*

Досліджено фізико-механічні властивості поверхні композитів ПХТФЕ-AgI методами неперервного втиснення індентора та інтерференційної топографії. Показано, що значення модуля пружності та мікротвердості поверхневого шару відмінні від відповідних значень в об'ємі композитів. Підвищення вмісту наповнювача в композиції ПХТФЕ-AgI сприяє зростанню міцнісних показників і зміщенню повзучості.

Ключові слова: полімер-дисперсний наповнювач, границя розділу, фізична взаємодія.

Стаття поступила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 10.01.2005.

Вступ

З метою створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) із заданими властивостями були проведені дослідження [1, 2] взаємодії між дисперсним наповнювачем і полімерною матрицею. Така взаємодія призводить до виникнення ряду нових властивостей ПКМ, що не є характерними для окремих компонентів.

Використання теорії перколяції дозволяє описати зміни як електрофізичних, механічних, так і реологічних властивостей. Зокрема, встановлені загальні підходи, які є універсальними для різних полімерних матриць і наповнювачів [3, 4]. Результати досліджень дозволили запропонувати структурну

модель ПКМ [5], що здобула загальне визнання (рис. 1) [1, 2, 5-9].

Модель ПКМ враховує наявність ефективної фізико-хімічної взаємодії складових. Так, якщо система складається з двох функціональних компонентів (наповнювач з фазовим переходом і полімерна матриця), внаслідок їх активної взаємодії відбувається взаємне фізико-хімічне модифікування, в результаті чого отримуємо чотирикомпонентну (рис. 1) (або, навіть, п'ятикомпонентну – за умови наявності порового простору) структурну модель ПКМ. Така модель ПКМ пояснює виникнення принципово нових властивостей, що набувають багатокомпонентні системи з активною взаємодією складових і композиційні матеріали на їх основі. Так, в системах полімер-наповнювач з фазовим переходом (ФП) (наприклад, напівпровідник-метал, діелектрик-суперіонік) спостерігалась істотна зміна параметрів ФП в високодисперсному наповнювачі (принаймні, в приповерхневому шарі) [2, 7-9]. Слід зазначити, що зміна параметрів ФП напівпровідник-метал в тонких плівках діоксиду ванадію виникала також при адсорбції певних молекул [10].

В наш час актуальним постає завдання створення суперіонних матеріалів з новими функціональними властивостями. Їх застосування в ролі функціональних елементів, дискретних і аналогових інтеграторів, конденсаторів високої ємності, джерел струму, газових детекторів, індикаторів механічної напруги тощо охоплює галузі НВЧ-електроніки, приладобудування та ін. [11]. Значний практичний інтерес викликає розробка дисперсно-наповнених ПКМ з високими показниками міцності та динамічно

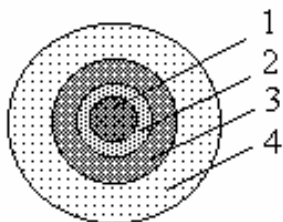


Рис. 1. Структурна модель ПКМ: 1 – наповнювач; 2 – приповерхневий шар наповнювача з новими властивостями; 3 – приповерхневий шар полімеру з особливими властивостями, відмінними від об'ємних властивостей полімеру (вказаний шар, в свою чергу, може мати складові); 4 – полімер в об'ємі з незбуреною структурою.

керованими електрофізичними властивостями. Такі ПКМ є перспективними для створення середовищ і

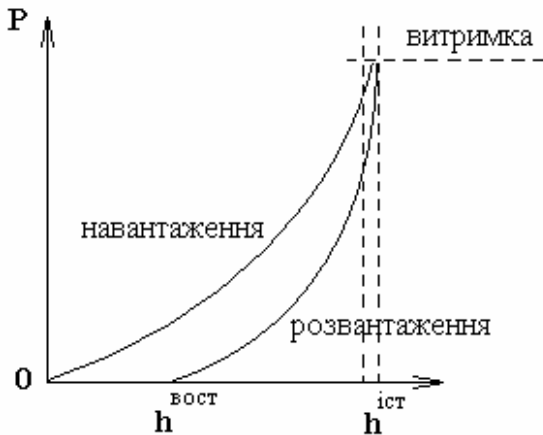


Рис. 2. Діаграма деформування поверхні в локальній області.

покривів з динамічно керованими характеристиками, що ефективно взаємодіють з електромагнітним випромінюванням [2]. Вони можуть бути створені, зокрема, на основі йодиду срібла (AgI), фазовий перехід в якому супроводжується стрибком іонної провідності на 3-4 порядки [11], та поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ).

I. Методи одержання та дослідження зразків

Для одержання зразків ПКМ використовували ПХТФЕ марки П (ТВМ 240) і дисперсний йодид срібла марки «Ч», розмір частинок $2 \div 8$ мкм, форма – прямокутний паралелепіпед (співвідношення сторін 1:1:3). Баротермічні умови пресування ПКМ підтримувалися за допомогою приладу, що дозволяв автоматично відтворювати температурно-часовий режим (швидкість нагрівання - 3 К/хв., температура пресування $T_{прес} = 523$ К, витримування розплаву при $T_{прес}$ і тиску 200 МПа складала 20 хв, швидкість

охладження розплаву під тиском – 1 К/хв) [1, 2].

Для досліджень особливостей фізико-механічних властивостей поверхні ПКМ системи ПХТФЕ-AgI використовували метод неперервного втиснення індентора, реалізований на приладі “NANO Micron - Gamma” (Україна) [12]. Принцип роботи приладу базується на використанні системи електромагнітного навантаження, що забезпечує синхронну зміну зусилля на інденторі в процесі навантаження і розвантаження певної ділянки поверхні. Такий принцип дав змогу автоматизувати процес опускання індентора на поверхню матеріалу та уникнути вібрації індентора і корпусу приладу, а також динамічні навантаження в момент торкання індентора поверхні матеріалу, забезпечити високу точність реєстрації глибини входження в матеріал індентора в діапазоні від 10 нм до 100 мкм [12]. Застосовували індентори у вигляді чотиригранної і тригранної піраміди. Діапазон робочих навантажень складав від 0,1 г до 10 г, швидкість навантаження – 1 г/с. Дослідження поверхні композитів проводили як при короткочасних, так і тривалих експозиціях під навантаженням. Експозиція індентора за навантаження складала 1-60 с.

Методика неперервного втиснення індентора полягає у впровадженні в поверхневий шар матеріалу із заданим навантаженням індентора за неперервної реєстрації глибини входження в матеріал індентора (h) від навантаження (P) на індентор із реєстрацією діаграми, яка має ряд характерних ділянок: навантаження, експозиція за даного навантаження на інденторі і розвантаження (рис. 2). Інтерпретація діаграми дає змогу одержувати як традиційну, так і принципово нову інформацію про фізико-механічні властивості поверхні. Так, метод надає можливості в процесі втиснення індентора реєструвати процеси, що відбуваються внаслідок релаксації напруг і деформування матеріалу під індентором в процесі втиснення і експонування за умов навантаження. Величину мікротвердості HV_h розраховували за формулами [13]:

$$HV_h = 0,305 \frac{P}{h^2} \quad (\text{для чотиригранної піраміди Вікерса});$$

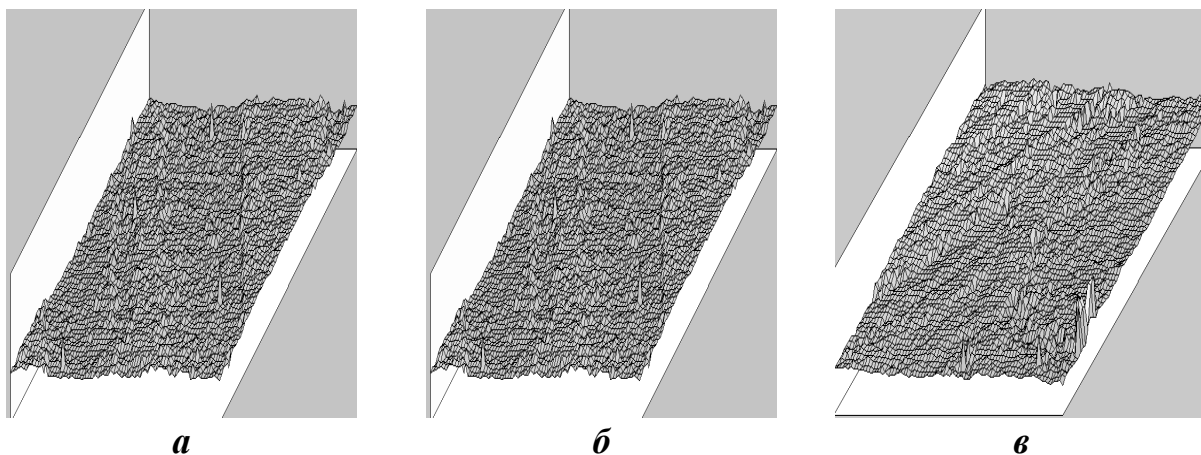


Рис. 3. Топографія поверхні ПКМ ПХТФЕ-AgI: а – 8,4 % AgI; б – 52 % AgI; в – 100 % AgI (%-об.).

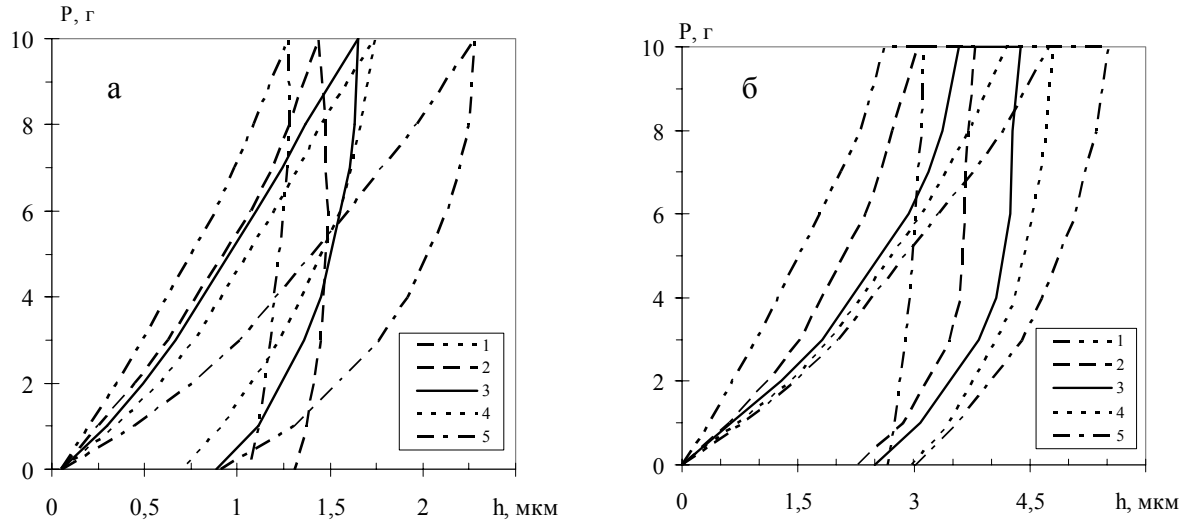


Рис. 4. Діаграми деформування поверхні композитів системи ПХТФЕ - AgI (а - без витримування; б - із витримуванням). Вміст AgI % (об.): 1- 100; 2 - 68; 3 - 52; 4 - 27; 5 - 8,4.

$$HV_h = 0,245 \frac{P}{h^2} \quad (\text{для тригранної піраміди Берковича});$$

де P – максимальне навантаження на індентор; h – глибина входження індентора в матеріал; 0,305 і 0,245 – відповідні коефіцієнти, що враховують форму індентора.

Для оцінки повзучості матеріалу будували графік залежності глибини втиснення індентора h від часу експозиції $h = f(t)$ під навантаженням, а для оцінки градієнту міцнісних властивостей – графік залежності твердості HV_h від навантаження P .

Поверхню зразків системи ПХТФЕ-AgI досліджували методом інтерференційної топографії на основі приладу “NANO Micron-ALFA” (Україна), який надає можливості одержати зображення поверхні методом обробки послідовності інтерференційних даних при частково когерентному освітленні. Така методика дає змогу будувати дво- та тривимірне зображення, кількісно оцінювати характеристики поверхні, спостерігати інтерференційні картини в білому і монохроматичному світлі. В подальшому цікаво було б пов'язати метод топографії поверхні з динамікою зміни кластероутворення і властивостями матеріалу.

II. Експериментальні результати та обговорення

На рис. 3 представлено топографію необробленої поверхні зразків ПХТФЕ-AgI (ділянки розміром 150 x 110 мкм) після відшарування їх від поверхні сталених пуансонів прес-форм ($T = 358 \text{ K}$).

Оскільки діаграми локального деформування мали звичайний вигляд, тому для описання процесів локального навантаження і розвантаження використовували показникові функції вигляду $P = ah^n$, (рис. 4, а, б). Було встановлено, що незалежно від густини зразків характер залежностей

$HV_h = f(P)$ і $HV_h = f(h)$ не змінюється і для оцінки значення мікротвердості потрібно визначити оптимальне навантаження на індентор.

Збільшення вмісту йодиду срібла в матриці ПХТФЕ призводить до росту опору повзучості поверхневого шару композитів, що, в свою чергу, свідчить про зростання його міцності (рис. 5). Результати експериментальних досліджень показали можливість визначення модуля Юнга в локальній області поверхні композитів ПХТФЕ-AgI за кривою розвантаження, оскільки після експозиції під навантаженням і припинення процесів релаксації під відбитком, початковий етап процесу розвантаження здійснюється пружно, незалежно від форми обраного індентора (рис. 4, а). В такому випадку стає можливим визначити оцінку модуля пружності з використанням відомих залежностей [13].

На рис. 6, а, представлено залежності модуля пружності E поверхневого шару (крива 1) та

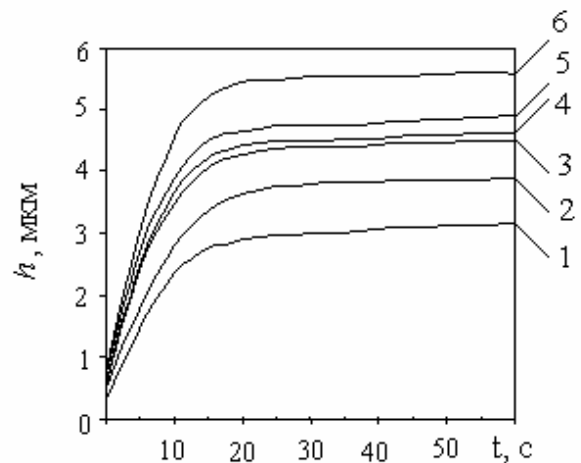


Рис. 5. Криві повзучості для ПКМ ПХТФЕ-AgI за різного вмісту AgI % (об.): 1 – 100 %; 2 – 68 %; 3 – 52 %; 4 – 41 %; 5 – 27 %; 6 – 8,4 %.

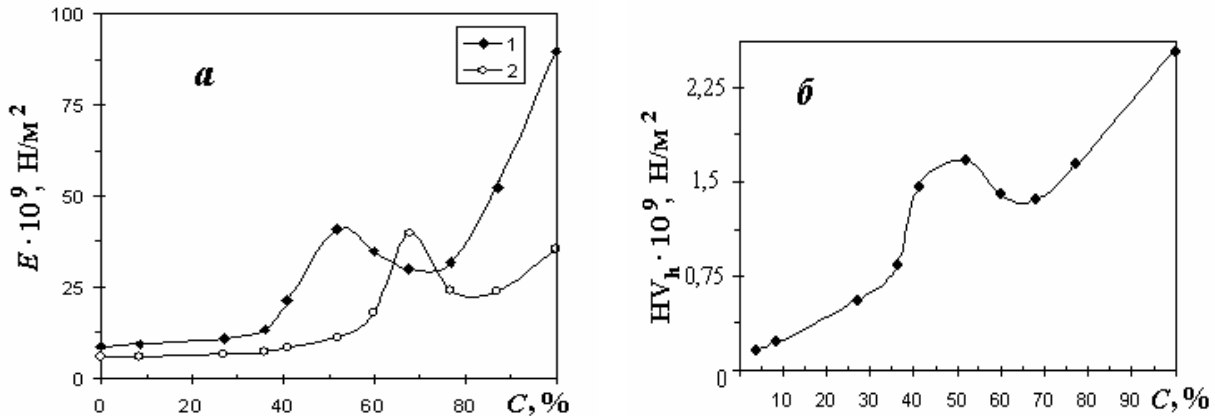


Рис. 6. Залежність модуля пружності (E) (а) та мікротвердості (HV_h) (б) композитів ПХТФЕ-AgI від вмісту наповнювача одержані методами: 1 – неперервного втиснення індентора, 2 – ультразвукових вимірювань.

об'ємного матеріалу (крива 2) зразків ПХТФЕ-AgI від вмісту наповнювача (C). Крива 1 отримана методом неперервного втиснення індентора, крива 2 – розрахована з ультразвукових вимірювань ($v = 5$ МГц) [14].

Характерно, що крива 1 дещо «піднята» над кривою 2. Обидві характеристики мають максимум (при $C_1 = 52\%$ для кривої 1 та $C_2 = 68\%$ для кривої 2). Цікаво, що значення модуля пружності у максимумах майже співпадають, хоча їх положення істотно відрізняються.

Експериментальна залежність мікротвердості (HV_h) приповерхневого шару зразків ПКМ ПХТФЕ-AgI від вмісту наповнювача наведено на рис. 6, б. Видно, що величина мікротвердості змінюється в залежності від C симбатно кривим 1 та 2 рис. 6, а.

Наведені на рис. 6 дані свідчать, що у зразках ПКМ ПХТФЕ-AgI близько поверхні формується прошарок, що характеризується більш високими, ніж в об'ємі композиту, значеннями модуля пружності та мікротвердості (своєрідна «кірочка»). Можна припустити, що утворення такої «кірочки» пов'язане з особливостями стану приповерхневого шару ПКМ, який сформувався в процесі термічного пресування [14].

Аналіз приведених даних свідчить, що в області концентрації $0 \leq C \leq 47\%$ зміцнення приповерхневого шару композитів може бути зумовлено збільшенням у вказаній області ступеня кристалічності полімерної складової внаслідок впливу на процеси кристалізації сил поверхневого натягу розплаву, фізико-хімічну взаємодію розплаву з матеріалом (сталь) пуансона на стадії охолодження зразків та більш високий ступінь текстурування наповнювача в приповерхневому шарі композиту. Зміщення концентраційних максимумів на кривих 1 і 2 може бути зумовлено складною структурою приповерхневих по відношенню до частинок наповнювача шарів полімеру в системі ПХТФЕ-AgI та полідисперсністю AgI [14].

Рівність значень E у максимумах кривих 1 та 2 може свідчити про близькість ступеня кристалічності полімерної складової приповерхневого шару та об'єму композитів ПХТФЕ-AgI при відповідних

значеннях концентрації наповнювача. Зменшення значень E в діапазоні $52 \leq C \leq 70\%$ (крива 1) може бути пов'язане з дефіцитом полімеру, а зростання за $C > 70\%$ – з впливом більш пружного наповнювача. Істотно менші значення E за $80 \leq C \leq 100\%$ об. для зразків (крива 2) в порівнянні з приповерхневим шаром (крива 1) можна пояснити зростаючим впливом стеричних контактів AgI-AgI [14].

Висновки

Отже, в роботі з використанням методів неперервного втиснення індентора та інтерференційної топографії досліджені фізико-механічні властивості поверхні ПКМ системи ПХТФЕ-AgI. Встановлено, що характер деформування в локальній області поверхні, починаючи з нанометричного діапазону, дозволяє використовувати традиційні підходи розрахунку твердості і модуля пружності. Показано, що підвищення вмісту йодиду срібла в композиції ПХТФЕ-AgI сприяє зростанню міцнісних показників, зменшенню повзучості. Воно відбувається не лише за рахунок зростання вмісту наповнювача, але і може бути пов'язано з топологічними особливостями структурування кластерів компонентів поблизу поверхні зразків. Одержані дані, в цілому, можуть бути пояснені на основі структурної моделі ПКМ, побудованої за результатами досліджень незалежними методами.

Робота виконана за підтримки Державного Фонду фундаментальних досліджень (проект 04.07/00035).

Горбик П.П. – доктор фіз.-мат. наук, професор, заступник директора Інституту хімії поверхні НАН України;

Мазуренко Р.В. – молодший науковий співробітник Інституту хімії поверхні НАН України;

Нікітін Ю.О. – кандидат технічних наук, науковий співробітник Інституту хімії поверхні НАН України;

Чуйко О.О. – академік НАН України, директор

Інституту хімії поверхні НАН України.

- [1] М.В. Бакунцева, П.П. Горбик, О.В. Комащенко та ін. Дослідження електропровідності системи поліхлортрифторетилен - дисперсний йодид срібла. // *Доп. АН України*, **12**, сс. 78-82 (1998).
- [2] О.М. Гаркуша, П.П. Горбик, Л.С. Дзюбенко и др. Электрофизические свойства системы полихлортрифторэтилен - дисперсный иодид серебра в сверхвысокочастотном диапазоне. // *Металлофизика и новейшие технологии*, **22**(8), сс.12-18 (2000).
- [3] В.В. Высоцкий, В.И. Ролдугин. Структура и перколяционные свойства проводящих пленочных композиций // *Коллоидный журнал*, **60**(6), сс. 729-745 (1998).
- [4] W. Dietrich, O. Durg, P. Pendzig, A. Bunde, A. Nitzan. Percolation concept in solid state ionic// *Physical A*, **266**(1-4), pp. 229-239 (1999).
- [5] В.П. Соломко. *Наполненные кристаллизующиеся полимеры*. Наукова думка, К. 264 с. (1980).
- [6] Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева. *Адсорбция полимеров*. Химия, К. 304 с. (1977).
- [7] В.В. Туров, П.П. Горбик, В.М. Огенко. Особенности фазового перехода металл - полупроводник дисперсного диоксида ванадия в матрице полиэтиленгликоля. // *Металлофизика и новейшие технологии*, **20**(10), сс. 14 - 18 (1998).
- [8] В.В. Туров, П.П. Горбик, И.В. Лагута, В.М. Огенко. Нові можливості керування фазовим переходом метал-діелектрик в діоксиді ванадію. // *Доп. НАН України*, **1**, сс. 82-86 (1999).
- [9] V.V. Turov, P.P. Gorbik, V.M. Ogenko et al. Influence of tetraethyl ammonium bromide on phase in homogeneity of disperse vanadium dioxide particles in matrix of polyethylene glycol. // *Applied Surfaces Science*, **166**(1-4), pp. 492-496 (2000).
- [10] В.Ф. Киселёв, С.Н. Козлов, Н.С. Левшин, Н.И. Смирнов // *Физика твёрдого. тела*, **30**(3), сс.924-926 (1988).
- [11] Гуревич Ю.Я. *Суперионные проводники*. Наука, М. 288 с. (1992).
- [12] С.И. Булычев, В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров, А.П. Терновский, Г.Д. Шмырев. Определение модуля Юнга по диаграмме вдавливания индентора // *Заводская лаборатория*, **41**, сс. 1137-1140 (1975).
- [13] А.с. №1793294. Прибор для испытаний материалов на микротвердость / Запорожец В.В., Закиев И.М., Никитин Ю.А. // *Открытия. Изобретения 5* (1993).
- [14] О.М. Гаркуша, П.П. Горбик, В.В. Левандовский и др. Структурно-механические и теплофизические свойства системы полихлортрифторэтилен - дисперсный иодид серебра. // *Металлофизика и новейшие технологии*, **6**, сс. 797-809 (2001).
- [15] Л.С. Семко, П.П. Горбик, В.М. Огенко, В.В. Левандовський, О.М. Гаркуша. Визначення перколяційних характеристик та фрактальних розмірностей кластерів компонентів у системі поліхлортрифторетилен – йодид срібла // *Доп. НАН України*, **9**, сс. 94-100 (2000).

P.P. Gorbik, R.V. Mazurenko, Yu.O Nikitin., O.O. Chuiko

Physical - mechanical properties surface of composite materials system polychlorotrifluoroethylene - silver iodide

*Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine 17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine,
E-mail: dvdrusik@ukr.net*

The physical - mechanical properties surface of polychlorotrifluoroethylene (PHTFE)-disperse silver iodide (AgI) composites have been investigated by the continuous pressing of an indenter and interference topography. It is shown that modulus of elasticity and microhardness of the composites surface layer differ from the same bulk values properties. The higher filler content in PHTFE-AgI composites leads to increasing index of strength and decreasing creep.