УДК 678.074.54.6 **doi: 10.20998/2522-9052.2017.1.13**

Н. М. Євдокіменко[1], Л. А. Пісоцька[2], Н. Г. Кучук[3]

[1] ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна
[2] ДЗ «Дніпропетровська медична академія МОЗ України», Дніпро, Україна
[3] Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, Україна

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗА ПЕРКОЛЯЦІЙНИМИ МОДЕЛЯМИ

Наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень щодо розробки методики оцінки параметрів геометричної фазової морфології еластомерних композицій, яка базується на результатах аналізу в задачах перколяції та диференційному рівнянні П.Ф. Ферхюльста. Встановлено, що імовірність геометричних фазових переходів**,** при заданому вмісті гетерофази, різко зменшується у випадку зменшення розміру часток гетерофази. За розробленою методикою проведено розрахунки параметрів геометричної фазової морфології гуми з метою оцінки впливу природи та вмісту для усіх інгредієнтів на структуру та властивості гуми. Розроблено принципи побудови оптимального складу еластомерних систем (гуми та блок-поліуретани). Встановлено, що максимальний рівень деформаційно-міцнісних властивостей реалізується у випадку утворення морфологічної будови з мінімальним розміром часток гетерофази. Оптимальною для блок-поліуретанів є морфологія, яка, з одного боку, забезпечує найбільшу імовірність збереження властивостей гетерофази жорстких блоків для забезпечення високої міцності, з іншого боку, – збереження властивостей дисперсійного середовища для забезпечення високої еластичності. Одержані результати, що базуються на аналізі в задачах перколяції добре узгоджені з відомими експериментальними даними: методом світлорозсіювання, методом оптичної та електронної мікроскопії. Запропонований підхід має практичне значення для оптимізації складу еластомерних композицій, а також, для розробки марочного асортименту блок-поліуретанів.

Ключові слова: еластомерні композиції, гума, поліуретанові блок-кополімери, фазова морфологія, перколяційна модель.

Вступ

Сьогодні немає жодної галузі промисловості, де б не застосовувалися еластомерні композити. Ступінь їх використання є важливим критерієм оцінки рівня науково-технічного прогресу в країні. Використання еластомерних композитів забезпечує можливість створення принципово нових конструкцій і різноманітних виробів, сприяє зменшенню їх маси, експлуатаційних і транспортних витрат, підвищенню якості. Характерно, що для конкретних умов експлуатації, як правило, необхідні полімерні матеріали з новим комплексом властивостей, і вирішувати дану проблему найкраще за рахунок пошуку оптимальних комбінацій традиційних полімерів [1].

Багаточисельні дослідження останніх років [2, 4, 5] показали вирішальну роль фазової морфології у забезпеченні високого рівня властивостей еластомерних композицій.

Виходячи з того, що, на відміну від інших матеріалів конструкційного призначення, розвиток технології еластомерів обумовлений не тільки підвищенням рівня міцності (традиційний підхід для всіх матеріалів конструкційного призначення), але і необхідністю збереження основної властивості еластомерів – здатності дисипувати механічну енергію.

З урахуванням принципових відмінностей фізичної природи таких властивостей як міцність і еластичність, геометричну фазову морфологію необхідно визначати як матричну структуру дисперсійне еластичне середовище в якому розповсюджена дисперсна фаза – елемент системи, що забезпечує високий рівень міжмолекулярної взаємодії.

Методика досліджень

Параметри морфологічної будови еластомерних композицій та характер структурних перетворень вивчали як геометричні фазові переходи із застосуванням метода перколяційного аналізу (рис. 1).

Для гетерогенних систем сутність перколяційного моделювання зводиться до такого. Припустимо, що об’єм тривимірного простору заданого розміру поділено на елементарні об’єми (елементи) у кількості L×L×L. Розмір частки гетерофази визначається величиною L. Заповнені квадрати модулюють властивості гетерофази, а незаповнені – властивості дисперсійного середовища.

Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз у задачах перколяції дозволяє оцінити вплив морфологічної будови еластомерних композитів на властивості як імовірність геометричного фазового переходу, виходячи із умов зв’язаності.

Імовірність геометричних фазових переходів і термодинамічних фазових переходів якісно подібні, однак аналіз геометричних фазових переходів в порівнянні з термодинамічним, простіший – базується на деяких поняттях геометрії та теорії імовірності [3]. Встановлено, що імовірність геометричних фазових переходів P**,** при заданому вмісті гетерофази $P_{c,}$ різко зменшується у випадку зменшення розміру часток гетерофази (а):

$$P = P_c^L = P_c^{1/a}, \qquad (1)$$

де P – імовірність геометричного фазового переходу; P_c – об’ємна частка гетерофази; L – розмірність перколяційної гратки; a – розмір часток гетерофази.

© Н. М. Євдокіменко, Л. А. Пісоцька, Н. Г. Кучук

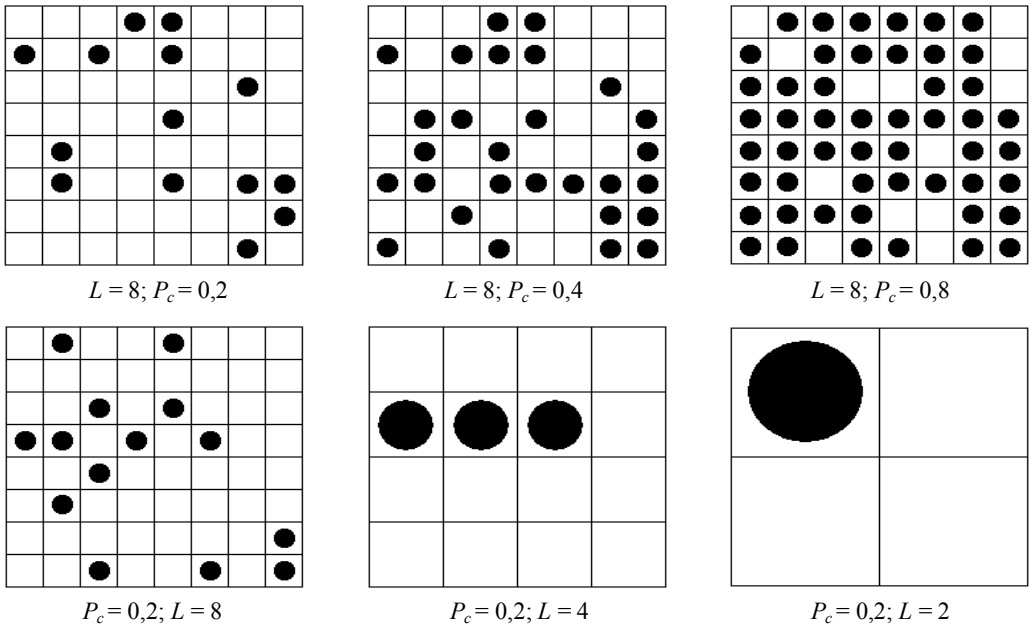
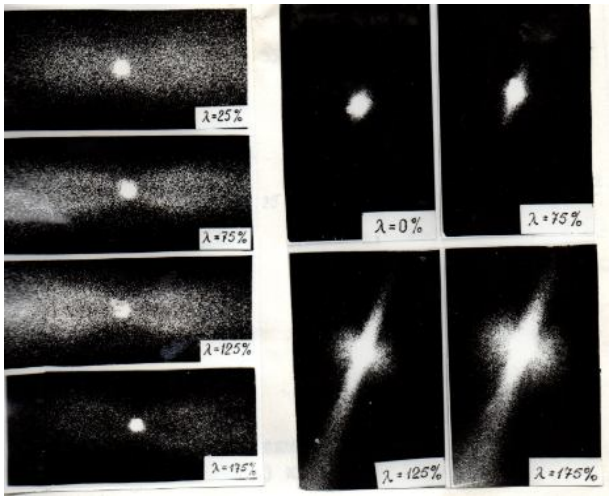


Рис. 1. Приклади перколяційних конфігурацій на квадратній решітці:
L – розмірність решітки, P_c – вміст гетерофази

Тобто, при зменшенні розміру часток гетерофази зменшується імовірність фазового геометричного переходу, отже зростає імовірність збереження властивості матриці – еластичності у випадку гуми. Одержані результати, що базуються на аналізі в задачах перкуляції добре узгоджені з відомими [5] експериментальними даними:

методом світлорозсіювання (рис. 2),

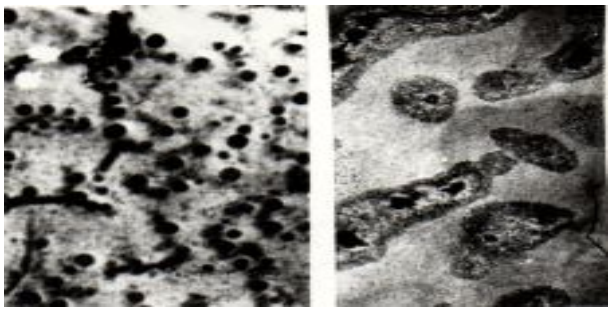
методами оптичної та електронної мікроскопії (рис. 3–5).



а б

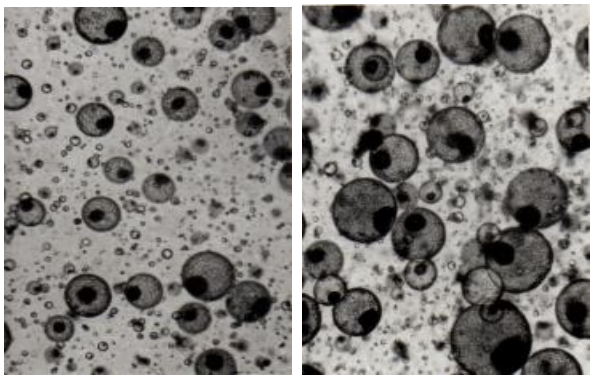
Рис. 2. Методи світлорозсіювання при різному ступеню деформування (λ) для системи:
а – при зменшенні часток гетерофази;
б – при збільшенні часток гетеро фази

Унікальність розробленої методики полягає у тому, що на відміну від усіх сучасних методів дозволяє визначити параметри морфології будь яких зразків, в той час як відомі методи придатні для вивчення прозорих зразків.

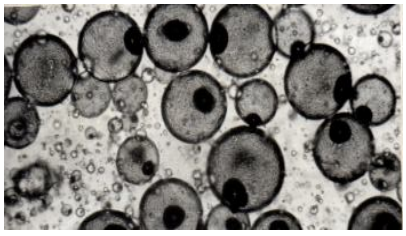


а б

Рис. 3. Електронномікроскопічні фотографії (×30000) системи з різним розміром часток

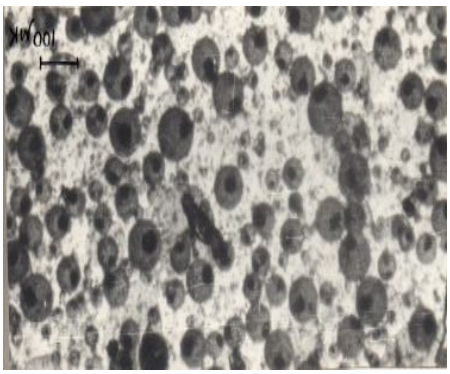


а б

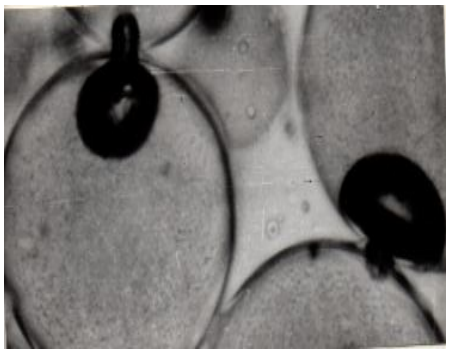


в

Рис. 4. Оптичні мікрофоторгафії (×200) при різному вмісті (P_c) часток гетерофази: а – 0,05; б – 0,2; в – 0,4



а



б

Рис. 5. Оптичні мікрофоторгафії для системи $P_c = 0{,}4$ при різному вмісті збільшенні: а – ×100; б – ×800

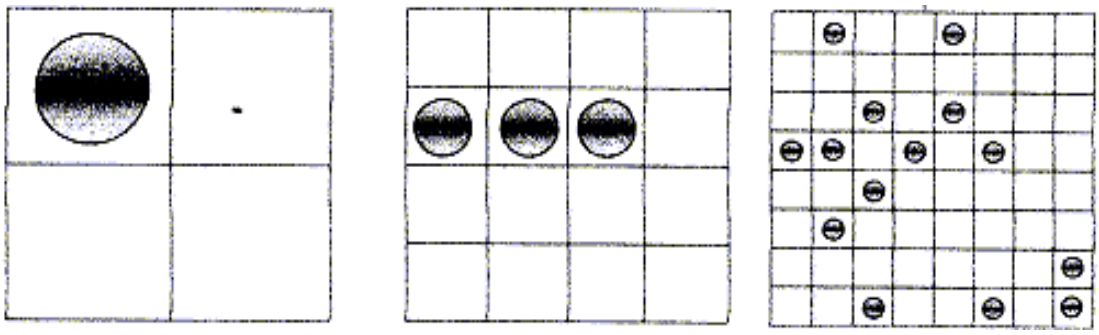
Оптимальною буде структура, при якій найбільша імовірність, з одного боку, щодо реалізації властивостей гетерофази для забезпечення високої міцності, з іншого боку, збереження еластодинамічних властивостей матриці.

На геометричному рівні імовірність збереження властивості гетерофази визначається розміром часток гетерофази (1). Однак якщо розглянути потенціальну міцність матеріалу гетерогенної структури і механізм руйнування такого матеріалу, то розмір впливає на сумарну поверхню часток гетерофази. Одже чим менші розміри часток гетерофази, тим більш зростає міцність.

Потенційну міцність матеріалу визначають за величиною міжмолекулярної взаємодії і кількістю утворених зв'язків. Кількість утворених зв'язків прямо пропорційна сумарній поверхні гетеро фази, тобто при постійному об'ємі гетерофази кількість зв'язків збільшується обернено пропорційно радіусу часток гетеро фази. Отже зменшення розміру часток дозволяє збільшити міцність і еластичність матеріалів.

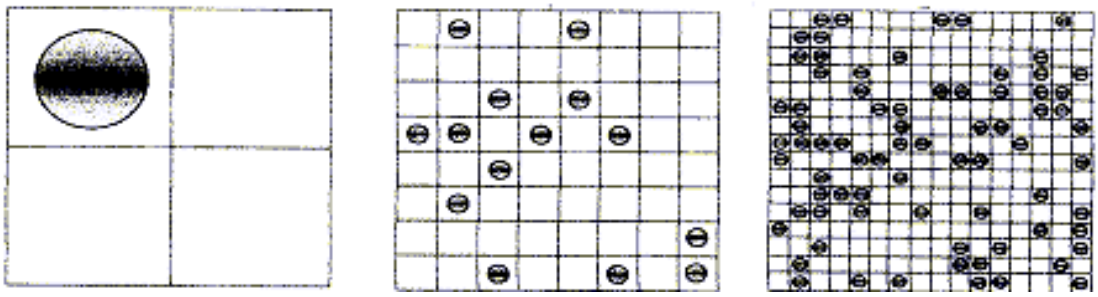
За розробленою методикою проведено розрахунки параметрів геометричної фазової морфології гуми з метою оцінки впливу природи та вмісту для усіх інгредієнтів на структуру та властивості гуми.

Приклади перколяційних моделей для гум наведено на рис. 6, 7.



$C = 0{,}0$ $C = 1{,}0$ $C = 2{,}0$

Рис. 6. Перколяційні моделі для гумових сумішей, що різняться вмістом стеаринової кислоти, мас.ч.



$C = 0{,}0$ $C = 1{,}0$ $C = 5{,}0$

Рис. 7. Перколяційні моделі для гумових сумішей, що різняться вмістом ZnO, мас.ч

Особливий комерційний інтерес мають поліуретанові блок-кополімери (БПУ), для яких, на відміну від гум, характерною є можливість змінюватися в широкому діапазоні деформаційно-міцнісні властивості (від еластомерів до жорстких пластиків).

Важливим є той факт, що використання БПУ із заданими властивостями за рахунок рециклінгу, на відміну від гум, дозволяє суттєво знизити екологічне навантаження [4].

Стосовно досліджених систем БПУ рівняння (2) приймає такий вигляд:

$$P = P_c^{M_{ог}}, \qquad (2)$$

де P – імовірність геометричного фазового переходу в досліджуваних поліуретанах;

P_c – об'ємна частка мікрофази жорстких блоків;

$M_{ог}$ – молекулярна маса олігогліколю у молекулі БПУ.

Приклади перколяційних конфігурацій на квадратній решітці для досліджених у даній роботі БПУ (рис. 8).

Оптимальною є морфологія, яка, з одного боку, забезпечує найбільшу імовірність збереження властивостей гетерофази жорстких блоків для забезпечення високої міцності, з іншого боку, збереження властивостей дисперсійного середовища для високої еластичності.

У випадку розглянутих систем, оптимальною є морфологія БПУ в межах

$$P_{c1} \div P_{c2}=25\div50\% \text{ [5]}.$$

Отримані дані свідчать, що запропонований нами підхід щодо прогнозування рівня властивостей БПУ, який базується на перколяційному аналізі й виявляє принципово важливе значення молекулярної маси олігоестеру у молекули БПУ.

Висновки

На основі проведених теоретичних і експериментальних досліджень морфологічну будову еластомерних композицій (гум та поліуретанових блок-кополімерів) визначено як геометричну фазову морфологію – у високоеластичному дисперсійному середовищі розповсюджена дисперсна фаза (області з підвищеною міжмолекулярною взаємодією).

Встановлено, що максимальний рівень деформаційно-міцнісних властивостей реалізується у випадку утворення морфологічної структури з мінімальним розміром часток гетерофази, при її максимально можливому вмістові (умови геометричних фазових переходів).

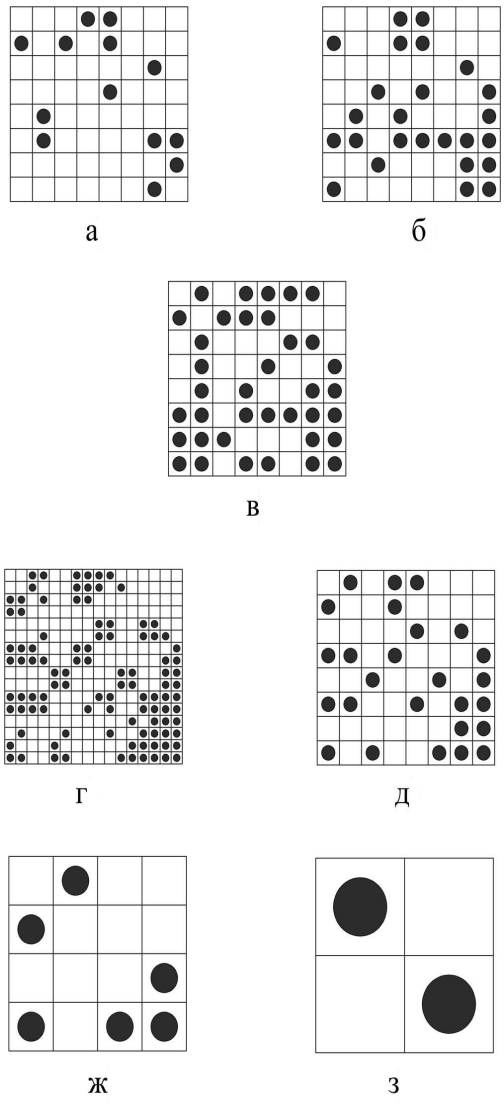


Рис. 8. Приклади перколяційних конфігурації морфології БПУ на квадратній решітці у випадку різного вмісту жорстких блоків P_c та молекулярної маси олігомерних гліколів $M_{ог.}$ (при $M_{ог}$ = 1000: а – P_c = 20%; б – P_c = 40%; в – P_c = 60%, при P_c = 40%: г – $M_{ог}$ = 500; д – $M_{ог}$ = 1000; ж – $M_{ог}$ = 1500; з – $M_{ог}$ = 2000)

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пол Д. Полимерные смеси: в 2-х т. / Д. Пол, К. Бакнел; пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб. Научные основы и технологии. – 2009. – Т.1 – 618 с. Т. 2 – 606 с.

2. Кулезнев В.Н. Эластомеры и пластики (от разделения к единству) / В.Н. Кулезнев, Ю.Л. Морозов // Каучук и резина. – 2007. – № 6. – С. 29-33.

3. Гулдах Х. Компьютерное моделирование в физике. Ч. 2 / Х. Гулдах, Я. Табочкин; пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 400 с.

4. Yevdokimenko N.M. Regulating the Morphology and Predicting the Properties of Polyurethane Block Copolymers / N.M. Yevdokimenko, V.N. Anisimov // Polymers of special applications: Polish-Ukrainian conference, abstracts. – Ukraine-Bukovel, 2014. – P. 3.

5. Anisimov V.N. Predicting the Properties of Linear Block-Polyurethanes through Percolation Models / V.N. Anisimov // European Applied Sciences. – 2013. – Vol. 2. – № 3. – P. 4-8.

REFERENCES

1. Pol, D. and Baknel, K. (2009), Polimernyye smesi [Polymer mixtures], Nauchnyye osnovy i tekhnologi, Sankt-Peterburg, Vol. 1. 618 p., Vol. 2. 606 p.

2. Kuleznev, V.N. and Morozov, YU.L. (2007), "Elastomery i plastiki (ot razdeleniya k yedinstvu)" [Elastomers and plastics (from separation to unity)], *Kauchuk i rezina*, No. 6, pp. 29–33.

3. Guldakh, KH. and Tabochkin, YA. (1990), *Komp'yuternoye modelirovaniye v fizike* [Computer Modeling in Physics]. CH.2. Mir, Moskva, 400 p.

4. Yevdokimenko, N.M. and Anisimov, V.N. (2014), "Regulating the Morphology and Predicting the Properties of Polyurethane Block Copolymers", *Polymers of special applications*: Polish-Ukrainian conference, abstracts. Ukraine-Bukovel. – p. 3.

5. Anisimov, V.N. (2013), "Predicting the Properties of Linear Block-Polyurethanes through Percolation Models", *European Applied Sciences*, Vol. 2. No. 3, pp. 4–8.

Надійшла (received) 20.02.2017
Прийнята до друку (accepted for publication) 25.04.2017

Прогнозирование свойств эластомерных композиций по перколяционныи моделям

Н. М. Евдокименко, Л. А. Песоцкая, Н. Г. Кучук

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по разработке методики оценки параметров геометрической фазовой морфологии эластомерных композиций, которая базируется на результатах анализа в задачах перколяции и дифференциальном уравнении П.Ф. Ферхюльста. Установлено, что вероятность геометрических фазовых переходов при заданном содержании гетерофазы резко уменьшается в случае уменьшения размера частиц гетерофазы. По разработанной методике проведены расчеты параметров геометрической фазовой морфологии резины с целью оценки влияния природы и содержания для всех ингредиентов на структуру и свойства резины. Разработаны принципы построения оптимального состава эластомерных систем (резины и блок-полиуретаны). Установлено, что максимальный уровень деформационно-прочностных свойств реализуется в случае образования морфологического строения с минимальным размером частиц гетерофазы. Оптимальной для блок-полиуретанов является морфология, которая, с одной стороны, обеспечивает наибольшую вероятность сохранения свойств гетерофазы жестких блоков для обеспечения высокой прочности, с другой – сохранение свойств дисперсионной среды для обеспечения высокой эластичности. Полученные результаты, основанные на анализе в задачах перколяции, хорошо согласованы с известными экспериментальными данными: методом светорассеяния, методом оптической и электронной микроскопии. Предложенный подход имеет практическое значение для оптимизации состава эластомерных композиций, а также для разработки марочного ассортимента блок-полиуретанов.

Ключевые слова: эластомерные композиции, резина, полиуретановые блок-сополимеры, фазовая морфология, перколяционная модель.

Elastomer composition properties forecast using percolation model

N. Yevdokimenko, L. Pesotskaya, N. Kuchuk

The results of theoretical and experimental studies on development of methodology for assessing geometric parameters elastomeric phase morphology compositions based on an analysis of the problems in percolation and Ferhyulsta differential equation. Established that the geometric probability phase transitions, a given content heterophase sharply reduced in case heterophase particle size reduction. With the developed technique Calculations geometric parameters of the rubber phase morphology to assess the impact of the nature and content all ingredients on the structure and properties of rubber. The principles of construction the optimal composition of elastomer (rubber and polyurethane block). Established that maximum deformation-strength properties sold in case formation of morphological structure with a minimum particle size heterophase. The optimal block for polyurethanes morphology is that, on the one hand, provides the highest probability of preservation of properties for heterophase rigid blocks providing high strength, on the other hand - saving properties of variance environment for high elasticity. The results, based on analysis in problems of percolation well aligned with known experimental data, by light scattering, by optical and electron microscopy. The approach has practical value for optimization of elastomeric compositions, as well as to developing brand range block polyurethanes.

Keywords: elastomeric compositions, rubber, polyurethane block copolymers, phase morphology, percolation model.