



УДК 541.68

Н.Б. Завьялова – доктор технических наук, доцент

В.Ф. Строганов – доктор химических наук, профессор

И.В. Строганов – кандидат технических наук, доцент

Кафедра химии и инженерной экологии в строительстве

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ КАК ФАКТОР ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наполнение полимерного вещества, то есть возникновение зоны межфазных взаимодействий между твердым телом и полимером, должно сопровождаться изменением термодинамического состояния всей системы в целом и полимерной матрицы в том числе.

Поверхностные слои неоднородны по своей структуре и свойствам. Прежде всего, в них надо выделить адсорбционный слой, в котором отдельные сегменты макромолекул непосредственно взаимодействуют с поверхностью. В него же входят принадлежащие данной молекуле, но адсорбционно с поверхностью не связанные последовательности сегментов в виде петель и хвостов, а также сегменты адсорбционного клубка, непосредственно не взаимодействующие с поверхностью.

Граничный или поверхностный слой обладает эффективной толщиной, за пределами которой отклонение локальных свойств от их объемных значений становится несущественным. Функция, связывающая свойства поверхностного слоя с расстоянием от поверхности, может быть различной, и в общем виде она определяется тремя фундаментальными переменными – энергией когезии полимера, энергией адсорбции (или адгезии) и гибкостью полимерной цепи. Определение эффективной толщины допускает существование такой функциональной зависимости, то есть различия свойств полимера на разном удалении от поверхности [1, 2].

В большинстве случаев условия образования поверхностных слоев не дают возможность экспериментально определить их характеристики, и сделать вывод об их структуре и свойствах можно лишь на основании изменений, вносимых границей раздела в объемные свойства. Изучение прямого взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей, которое осуществляется при их совмещении в том или ином технологическом процессе, не может быть изучено с помощью подходов, используемых при рассмотрении адсорбции.

Анализ результатов исследований по изучению свободной поверхностной энергии составов с

закапсулированным и кристаллическим наполнителем показал [3], что покрытие частиц наполнителя полимерной пленкой той же природы, что и полимерная матрица, способствует увеличению свободной поверхностной энергии (СПЭ) составов за счет увеличивающегося вклада ее полярной составляющей и, как следствие, обнаруженной связи СПЭ с механической прочностью образцов, а именно росту прочности при растяжении. Поверхности кристаллов наполнителей, как правило, обладают ориентирующим действием, наличием разноименно заряженных и нейтральных областей с неодинаковым по величине электрическим потенциалом. При этом поверхности кристаллов, которые обладают значительной сферой дальнего действия (200 Е и более), обеспечивают передачу структурной информации через граничные слои. В случае сильнополярных полимеров, к которым относятся нитраты целлюлозы, передача структурной информации может осуществляться по так называемому эстафетному механизму. Под влиянием электрического микрорельефа поверхности твердых тел изменяется структура и ориентация прилегающего к ней монослоя полимерного вещества, который изменяет структуру последующего слоя. От наличия электрического микрорельефа поверхностей кристаллов наполнителя, ориентирующего и дальнего действия эффектов зависят физико-механические и химические свойства композиции, а также свойства граничных слоев других веществ, контактирующих с этой поверхностью. При исследовании двухфазных систем обнаружено [3], что при 5 и 7 мас.% содержании нитратов целлюлозы на поверхности кристалла наполнителя полимер распределяется в виде пленки такой толщины, при которой обеспечивается взаимодействие всех макромолекул с поверхностью частицы наполнителя. При увеличении содержания полимера до 10 мас.% и выше значения фиксируемых термодинамических параметров приближаются к уровню термодинамических параметров чистого полимера, что свидетельствует о том, что появляются макромолекулы, которые не взаимодействуют с поверхностью.



К термодинамической оценке взаимодействия полимера и наполнителя можно подойти также на основании определения теплот растворения [1]:

$$\Delta H_s = \Delta H_g + \Delta H_1, \quad (1)$$

где ΔH_s – теплота растворения полимера;

ΔH_g – теплота перехода полимера из метастабильного стеклообразного состояния с повышенной энтальпией в более низкоэнергетическое равновесное состояние в растворе;

ΔH_1 – теплота взаимодействия равновесного расплава с растворителем.

Для наполненного полимера величина ΔH_g в расчете на полимер не остается такой же, как для ненаполненных полимеров, вследствие изменения плотности упаковки в наполненном полимере, и величина ее зависит от содержания наполнителя:

$$\Delta H_1 = \Delta H'_1(1+\varphi) + \Delta H_f\varphi, \quad (2)$$

где $\Delta H'_1$ – теплота взаимодействия растворителя с равновесным расплавом наполненного полимера;

ΔH_f – теплота смачивания;

φ – доля наполнителя.

Термодинамические свойства наполненных расплавов аморфных полимеров могут быть оценены из данных по удельным объемам наполненных и ненаполненных образцов:

$$\Delta G = -v_0 k T / (v_h \sigma), \quad (3)$$

где ΔG – свободная энергия полимера (наполненного или ненаполненного);

v_0 – объем молекул полимера;

T – температура;

v_h – объем свободного пространства между молекулами полимера («дырки»).

$$\sigma = \exp(1 - n^{-1} - S_h/k), \quad (4)$$

где S_h – изменение энтропии системы, связанное с появлением «дырок».

Уравнение (3) позволяет получить оценку избыточной свободной энергии при переходе полимера в граничный слой, то есть судить по величине $\Delta G'$ (разности ΔG наполненных и ненаполненных образцов) об изменении термодинамической устойчивости полимера в присутствии наполнителя.

Исследование термодинамики взаимодействия полимер-наполнитель и полимер-наполнитель-пластификатор показало, что нанесение НЦ на поверхность наполнителя приводит к уплотнению пограничного слоя за счет увеличения плотности упаковки, при этом влияние наполнителя распространяется на значительную глубину (до 1,5 мкм). Уменьшение значений изменения энтальпии с ростом температуры свидетельствует о физическом взаимодействии полимера с наполнителем. Введение пластификатора приводит к некоторому уменьшению влияния поверхности наполнителя на упорядоченность полимерной системы, при этом происходят изменения в структуре кристаллического наполнителя, сопровождающиеся незначительным тепловым эффектом. Среднее значение свободной поверхностной энергии для применяемого кристаллического наполнителя составляет 182 мН/м, что приводит к повышению адсорбции на поверхности частиц веществ, понижающих поверхностное натяжение. Дипольный момент кристаллов наполнителя (β -формы) составляет 0,8Д. Данные исследований подтверждают результаты проведенной оптимизации по дисперсности наполнителя, по которой превышение размера частиц наполнителей выше 200 мкм нецелесообразно.

Межмолекулярные взаимодействия в непластифицированном НЦ обусловлены преимущественным взаимодействием полярных групп. С введением пластификатора (труднолетучего) в полимер (нитраты целлюлозы) свободная поверхностная энергия снижается с 62,19 мН/м до

Таблица 1

Влияние модификации поверхности кристаллического наполнителя на величину свободной поверхностной энергии и прочность образцов

Система	Наполнение, мас. %	γ_s^d , мН/м	γ_s^p , мН/м	γ_s , мН/м	$\sigma_{пр}^p$, МПа
Полимер-пластификатор-наполнитель	20	24,35	25,85	50,20	6,45
Полимер-пластификатор-наполнитель*	20	26,55	32,05	58,60	12,85
Полимер	100	29,79	32,40	62,19	-
Полимер-пластификатор	-	27,16	28,14	55,30	-

Примечание:
 γ_s^d – дисперсионная составляющая СПЭ
 γ_s^p – полярная составляющая СПЭ
 Н* – поверхность наполнителя покрыта пленкой полимера



55,30 мН/м. Это уменьшение СПЭ обусловлено тем, что пластификатор сорбируется полимером и взаимодействует с его активными группами, что приводит к разупорядочиванию структуры полимера.

С изменением величины поверхностной энергии наполнителя и увеличением его сродства к полимеру появляется возможность улучшения эксплуатационных свойств наполненных композиций. Покрытие частиц наполнителя пленкой приводит к увеличению прочности пороха, что подтверждается результатами проведенных нами исследований механических характеристик гетерофазных полимерных составов с гранулированным наполнителем в полимерной матрице, а также результатами исследований [3], приведенных в таблице 1.

Анализ результатов позволяет предположить, что в системе с наполнителем в полимерной оболочке межмолекулярные взаимодействия обусловлены преимущественным взаимодействием полярных групп. При этом значительного разупорядочивания макромолекулярной структуры полимера не происходит, сохраняется исходная степень кристалличности. Но в данном случае в качестве полимерной пленки исследовались низкоазотные нитраты целлюлозы, которые пластифицируются данным пластификатором, а в случае использования слабо пластифицирующихся высокоазотных нитратов целлюлозы можно предположить, что степень кристалличности полимера будет повышаться, что способствует повышению прочности наполненной полимерной композиции. В результате проведенных исследований показано, что оптимальным

содержанием наполнителя является 20...30 мас.%. При большем содержании возможно образование наполнителем структурной сетки (или скелета) в полимерной матрице, когда его частицы являются узлами возникающей за счет взаимодействия молекул полимера с поверхностью наполнителя структурной сетки.

Исследование процессов, происходящих в наполненных полимерных системах, с позиций термодинамики позволяет сделать выводы о структуре полимера в граничном слое вблизи поверхности раздела фаз. Влияние наполнителя не ограничивается только слоями, лежащими в непосредственной близости к границе раздела. Это согласуется с данными о толщинах адсорбционных слоев, полученными различными методами, и может быть объяснено влиянием наполнителя на формирование надмолекулярных структур и взаимодействием их с поверхностью наполнителя, приводящим к изменению условий протекания релаксационных процессов и плотности упаковки макромолекул [1, 2].

Литература

1. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. – Киев: Изд. «Наукова думка», 1967.
2. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров / под ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Изд. «Наукова думка», 1976.
3. Завьялова Н.Б. Высокоэнергетические гетерофазные композиции с наполнителем в полимерной матрице. Дисс. д-ра техн. наук. – Казань, 2006.