

УДК 541.64

РОЛЬ КОМПАТИБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

И. И. ЗЛОТНИКОВ, П. А. ХИЛО

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

С использованием электромагнитной теории взаимодействия конденсированных тел проанализировано влияние компатибилизаторов на особенности межфазного взаимодействия компонентов полимерных смесей.

Показано, что сила межфазного молекулярного взаимодействия компонентов в полимерной смеси будет тем больше, чем сильнее отличаются значения статических диэлектрических проницаемостей полимеров и вещества, используемого в качестве компатибилизатора. Кроме того, интенсивность взаимодействия будет тем больше, чем больше общих полос в спектрах поглощения компонентов смеси и компатибилизатора. Полученные закономерности позволяют прогнозировать свойства полимерных смесей с целью получения композиционных материалов с высокой механической прочностью.

Ключевые слова: полимерные смеси, компатибилизаторы, межфазное взаимодействие, молекулярные силы, диэлектрическая проницаемость.

ROLE OF POLYMER MIXTURES COMPARATORS IN TERMS OF ELECTROMAGNETIC THEORY OF MOLECULAR FORCES

I. I. ZLOTNIKOV, P. A. HILO

Educational Institution "Sukhoi State Technical University of Gomel", the Republic of Belarus

The influence of comparators on the features of interfacial interaction of components of polymer mixtures was analyzed using the electromagnetic theory of interaction of condensed bodies.

The article shows that the strength of the interfacial molecular interaction of the components in the polymer mixture will be greater, the more the values of the static dielectric permeabilities of the polymers and the substance used as a comparator differ. In addition, the intensity of the reaction will be greater, the greater the total bands in the absorption spectra of the components of the mixture and the comparator. The obtained regularities make it possible to predict the properties of polymer mixtures in order to obtain composite materials with high mechanical strength.

Keywords: polymer mixtures, comparators, interfacial interaction, molecular forces, dielectric constant.

Введение

Использование полимерных композиционных материалов в промышленности расширяется и требования к ним все более возрастают. Особый интерес проявляется к многокомпонентным полимерным смесям и сплавам. Применение полимерных смесей является универсальным и экономически выгодным способом улучшения эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов машиностроительного и общетехнического назначения, а также решением проблемы утилизации полимерных отходов. При создании таких полимерных систем имеется потенциальная возможность сочетать положительные свойства каждого компонента смеси в од-

ном материале. Однако создание смесевых композиций осложнено тем, что большинство полимеров термодинамически несовместимы между собой и при их термомеханическом смешении происходит фазовое разделение, вследствие чего такие смеси обладают выраженной гетерогенной морфологией. Поэтому, с одной стороны, термодинамическая несовместимость полимерных компонентов не позволяет обеспечить стабильных параметров структурных характеристик смесевых композитов, определяющих нагрузочно-скоростной и температурный диапазон применения изделий в статических и динамических условиях работы. Низкое термодинамическое сродство приводит также к высокому межфазному натяжению и затрудняет диспергирование компонентов при их смешении в расплаве. В свою очередь, это приводит к низкой межфазной адгезии в твердом состоянии и обуславливает преждевременное механическое разрушение материалов на основе таких смесей. Но, с другой стороны, именно вследствие многофазности полимерных смесей материалы на их основе часто обладают уникальными свойствами, например, повышенной стойкостью к ударным нагрузкам и высокой устойчивостью к статическим нагрузкам.

Один из основных приемов, позволяющих исключить или снизить негативное влияние несовместимости компонентов полимерной смеси, заключается в введении в эту смесь третьего компонента, компатибилизатора (совместителя), на стадии термомеханической переработки смеси. В широком смысле компатибилизатор – это любое вещество, которое помогает двум полимерным фазам хорошо смешиваться в расплавленном состоянии, а затем прочнее связываться между собой в отвержденном состоянии [1], [2]. В качестве таких компонентов часто используются вещества с двойственной структурой, имеющие области сходного строения с двумя другими компонентами смеси. В зависимости от типа используемых в смеси полимеров в качестве компатибилизаторов используют малеиновый ангидрид и малеиновую кислоту, акриловую кислоту, сополимеры стирола с малеиновым ангидридом, малеинизированные полимеры (полиэтилен, полипропилен и др.), поливиниловый спирт, кремнийорганические жидкости, глицидилметакрилат [1]–[4].

В отдельных случаях компатибилизация позволяет добиться прочного химического взаимодействия между макромолекулами компонентов смеси. В большинстве случаев увеличение термодинамического сродства двух полимеров может быть достигнуто, если в процессе смешения на границе раздела фаз происходят такие специфические межмолекулярные взаимодействия и явления, как образование водородных связей, диполь-дипольные и диполь-ионные взаимодействия, образование молекулярных комплексов и др. [3].

Таким образом, межфазная адгезия в полимерных смесях всегда обусловлена либо близкодействующими силами химической связи (в сравнительно редких случаях), либо дальнедействующими межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами. Поэтому в подавляющем большинстве случаев (когда отсутствует явно выраженное химическое взаимодействие) сила межфазного взаимодействия в полимерных смесях является результатом проявления межмолекулярного взаимодействия между компонентами смеси и веществом тонкой прослойки между ними независимо от природы взаимодействующих полимеров.

Цель работы – используя основные положения электромагнитной теории молекулярных сил, проанализировать влияние компатибилизаторов на особенности межфазного взаимодействия компонентов полимерных смесей и рассмотреть применимость полученных результатов для прогнозирования свойств материалов на основе смесей полимеров.

Компатибилизированные полимерные смеси с точки зрения электромагнитной теории молекулярных сил

Наиболее общим способом расчета молекулярных сил взаимодействия двух твердых поверхностей (в том числе и полимеров) является электромагнитная флуктуационная теория, изложенная в работах Е. М. Лифшица [5], где было получено выражение для силы F , действующей на единицу площади каждого из двух конденсированных тел, которые разделены зазором шириной l , заполненным третьей средой.

Общие формулы для силы F весьма сложны и требуют для своего применения знания зависимостей комплексных диэлектрических проницаемостей исследуемых веществ в широком частотном диапазоне, определение которых часто представляет значительные экспериментальные трудности, поэтому для практических целей в различных исследованиях предлагаются приближенные формулы для расчета силы взаимодействия. В частности, когда зазор между телами l мал по сравнению с длинами волн λ , характерными для спектров поглощения взаимодействующих тел (нет запаздывания электромагнитных волн), и температуры невысоки, т. е. выполняется условие $\frac{lkT}{\hbar c} \ll 1$, то для расчета молекулярных сил, действующих между двумя диэлектриками, можно использовать приближенную формулу, в которой принимается во внимание поглощение только в области оптических частот (видимая, ультрафиолетовая и инфракрасная области спектра) [6]:

$$F(l) = \frac{\hbar\omega_0}{16\pi l^3 \sqrt{2}} \frac{(\epsilon_{10} - \epsilon_{30})(\epsilon_{20} - \epsilon_{30})}{(\epsilon_{10} + \epsilon_{30})^{1/2}(\epsilon_{20} + \epsilon_{30})^{1/2} \left[(\epsilon_{10} + \epsilon_{30})^{1/2} + (\epsilon_{20} + \epsilon_{30})^{1/2} \right]}, \quad (1)$$

где ω_0 – главная частота поглощения в спектрах всех трех диэлектриков; ϵ_{10} , ϵ_{20} – статические диэлектрические проницаемости двух тел; ϵ_{30} – диэлектрическая проницаемость вещества прослойки.

Если у рассматриваемых веществ поглощение происходит не на одной частоте ω_0 , а на нескольких общих частотах $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$, то их вклад в силу взаимодействия суммируется.

Как следует из формулы (1), если $\epsilon_{20} > \epsilon_{30} > \epsilon_{10}$, или $\epsilon_{10} > \epsilon_{30} > \epsilon_{20}$, то сила взаимодействия становится отрицательной, т. е. будет иметь место не притяжение, а отталкивание контактирующих поверхностей. В реальных системах вряд ли возможно проявление выраженного отталкивания, так как формула (1) является приближенной и не учитывает всех тонкостей межфазного взаимодействия. Однако в применимости к полимерным смесям можно с определенностью считать, что согласно формуле (1) сила взаимодействия между компонентами будет тем больше, чем сильнее отличаются значения диэлектрических постоянных прослойки (компатибилизатора) от диэлектрических постоянных каждого из полимеров вне зависимости от того, как сильно отличаются друг от друга диэлектрические проницаемости полимеров.

Применим формулу (1) для оценки межфазного взаимодействия компонентов термодинамически плохо совместимых полимерных смесей. Такие гетерогенные смеси состоят из их мелких агрегатов нерегулярной формы одного полимера, вкрапленных в непрерывную матрицу второго полимера, причем на границе раздела фаз находится тонкий слой компатибилизатора.

Значения статических диэлектрических проницаемостей некоторых полимеров приведены в таблице.

Диэлектрические проницаемости полимеров

Полимер	Диэлектрическая проницаемость ϵ_0
Полиэтилен	2,2–2,4
Полиамид марки ПА6-210/310	3,1–3,5
Полиамид марки ПА12	3,5–4,0
АБС-пластики	2,9–3,0
Полиэтилентерефталат	3,1–3,2
Политетрафторэтилен	2,0–2,1
Полипропилен	2,2–2,3
Поликарбонат	2,5–3,0
Полистирол	2,5–2,6
Полиметилметакрилат	2,8–3,5
Полиэтилентерефталат	3,3–3,4
Поливинилхлорид	3,1–3,3
Эпоксидная смола марки ЭД-20	3,7–3,8

Как следует из таблицы, значения диэлектрических проницаемостей полимеров сравнительно мало отличаются друг от друга. Тогда можно принять, что $\epsilon_{10} \approx \epsilon_{20} = \langle \epsilon \rangle = 2,5$ – среднее значение диэлектрической проницаемости наиболее распространенных полимеров. Тогда формула (1) принимает вид:

$$F(l) = \frac{\hbar\omega_0}{32\pi l^3 \sqrt{2}} \frac{(\langle \epsilon \rangle - \epsilon_{30})^2}{(\langle \epsilon \rangle + \epsilon_{30})^{3/2}}. \quad (2)$$

Если подставить в формулу (2) диэлектрические проницаемости таких веществ, как акриловая кислота ($\epsilon_{30} \approx 5,6$) и малеиновый ангидрид ($\epsilon_{30} \approx 51$), используемые в качестве компатибилизаторов в ряде полимерных смесей, то получается, что сила межфазного взаимодействия во втором случае становится почти в 20 раз больше, чем при использовании акриловой кислоты. Из этого примера становится понятным, почему малеиновый ангидрид, а также такие вещества, как сополимеры стирола с малеиновым ангидридом и малеинизированные полимеры нашли наиболее широкое применение при изготовлении смесей на основе полиолефинов, полиамидов и других полимеров.

Таким образом, использование формулы (1) в каждом конкретном случае позволяет сделать предварительные выводы о том, какие вещества обладают компатибилизирующим эффектом и на сколько этот эффект выражен для тех или иных смесей.

Следует отметить, что даже если прослойка компатибилизатора сформирована из конкретного вещества с хорошо известными свойствами, определение ее диэлектрических свойств может представлять собой трудную задачу, поскольку вещества, переведенные в состояние тонких пленок («состояние граничных слоев»), могут обладать свойствами, существенно отличающимися от свойств вещества в объеме. Кроме того, необходимо учитывать, как отмечалось выше, количество общих полос поглощения в спектрах полимеров и компатибилизатора.

Полученные закономерности позволяют более обоснованно осуществлять выбор компонентов при разработке составов полимерных смесей для изготовления композиционных материалов различного функционального назначения.

Заключение

Таким образом, привлечение общей электромагнитной теории молекулярных сил для расчета силы межфазного взаимодействия компонентов полимерных смесей по-

зволяет теоретически проанализировать роль компатибилизатора, находящегося на границе раздела фаз. Исходя из предположения, что толщина слоя компатибилизирующего вещества между поверхностями полимеров мала по сравнению с длинами волн, характерными для спектров поглощения полимеров, а поглощение происходит в узкой полосе частот, характерной как для полимеров, так и для компатибилизатора, может использоваться простая формула для расчета силы взаимодействия, удобная для практического применения. Основными параметрами, определяющими силу взаимодействия, являются статические диэлектрические проницаемости полимеров и компатибилизатора в области рассматриваемых частот поглощения. Применение этой формулы даже при принятых допущениях и приближениях позволяет указать пути повышения силы межфазного притяжения между компонентами полимерной смеси. Для этого необходимо выбрать компатибилизирующее вещество с диэлектрической проницаемостью, наиболее сильно отличающееся от диэлектрической проницаемости используемых полимеров. В дальнейшем целесообразно развивать исследования, направленные на отыскание более точных, а не приближенных аналитических зависимостей, связывающих диэлектрические свойства полимеров с силой их межмолекулярного взаимодействия.

Литература

1. Фомина, Н. Н. Компатибилизация смесей полимеров при переработке отходов изделий из термопластов / Н. Н. Фомина, В. Г. Хозин // Нанотехнологии в строительстве. – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 229–236.
2. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов / Э. Л. Калинин [и др.] // Полимер. материалы. – 2008. – № 3. – С. 4–14.
3. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров / О. А. Баранов [и др.] // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 10. – С. 972–984.
4. Электропроводящие гибридные полимерные композиционные материалы на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок / С. В. Кондрашов [и др.] // Тр. ВИАМ. – 2016. – № 2. – С. 81–93.
5. Труды Е. М. Лифшица / под ред. Л. П. Питаевского, Ю. Г. Рудого. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 648 с.
6. Израелашвили, Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы / Дж. Израелашвили. – М. : Науч. мир, 2011. – 457 с.

Получено 19.04.2022 г.