

УДК 543.07

УЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

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 изучен и проанализирован механизм межфазного взаимодействия в полимерных смесях.

Показано, что сила молекулярного взаимодействия компонентов в полимерной смеси будет тем интенсивнее, чем больше интенсивных полос в спектрах поглощения компонентов смеси и чем сильнее эти полосы перекрываются. Кроме того, величины статических диэлектрических проницаемостей полимеров в их смеси должны максимально отличаться друг от друга. Использование указанных критериев позволяет прогнозировать свойства полимерных смесей с целью получения композиционных материалов с максимальной механической прочностью.

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

CONSIDERATION OF MOLECULAR INTERACTION IN DEVELOPMENT COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYMER MIXTURES

I. I. ZLOTNIKOV, P. A. HILO

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

The article studies and analyzes the mechanism of interfacial interaction in polymer mixtures, using the electromagnetic theory of interaction of condensed bodies.

It has been shown that the force of the molecular interaction of the components in the polymer mixture will be the more intense, the more intense bands in the absorption spectra of the components of the mixture and the stronger these bands overlap. In addition, the static dielectric permittivity values of the polymers in their mixture should be as different as possible from each other. Use of said criteria enables to predict properties of polymer mixtures in order to obtain composite materials with maximum mechanical strength.

Keywords: polymer mixtures, interfacial interaction, molecular forces, dielectric permittivity.

Введение

В современном полимерном материаловедении смеси полимеров используют для изготовления композиционных материалов с комплексом улучшенных функциональных свойств, а также расширения их ассортимента и областей применения. Благодаря смешению полимеров можно улучшать многие свойства получаемых композитов, в первую очередь механическую прочность. Комплекс технологических и эксплуатационных свойств получаемых материалов определяется структурой полимерных смесей. При этом уникальность смесей полимеров заключается в том, что они не только сохраняют свойства исходных компонентов смеси, но и могут приобретать новые свойства, которыми не обладает ни один из исходных компонентов [1].

Однако даже при отсутствии синергизма, т. е. превышения получаемых свойств по сравнению с их аддитивными значениями, смесь полимеров в одном композите сочетает основные свойства обоих компонентов [2].

Вопрос изучения свойств полимерных смесей приобретает особую актуальность в связи с проблемой вторичной переработки полимерных отходов. Это связано, во-первых, с тем, что многие полимерные отходы представляют собой смеси, полное разделение которых невозможно, например, многослойные пленки, используемые для изготовления различного рода упаковочных материалов, в состав которых могут входить полимеры в самых разных сочетаниях. Во-вторых, такие смеси получают целенаправленно путем добавления первичного полимера во вторичный для улучшения технологических и эксплуатационных свойств последнего [2].

Характерной особенностью большинства полимерных смесей является их термодинамическая несовместимость и неспособность образовывать однофазные смеси [1]–[3]. Термодинамическая совместимость и, соответственно, взаимная растворимость одного полимера в другом определяется изменением термодинамического потенциала G системы при смешении полимеров:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH и ΔS – изменение соответственно энтальпии и энтропии при смешении полимеров; T – абсолютная температура.

Взаимная растворимость двух полимеров возникает только при $\Delta G < 0$. Если это условие выполняется, то при смешении двух полимеров образуется гомогенная однофазная система. При $\Delta G > 0$ смесь полимеров представляет собой двухфазную коллоидную систему. Чем больше молекулярная масса полимеров, тем меньше приращение энтропии при смешении, и для двух полимеров с высокой молекулярной массой ΔS смешения стремится к нулю. Поэтому знак термодинамического потенциала определяется только тепловым эффектом: $\Delta G < 0$, если $\Delta H < 0$. В связи с этим некоторой взаимной растворимости следует ожидать только для двух полимеров с очень близким химическим строением, когда $\Delta H = 0$, а хорошей термодинамической совместимостью могут обладать только полимеры, содержащие химические группы, способные к сильному физическому взаимодействию ($\Delta H < 0$) [4].

Однако с практической точки зрения добиваться повышения термодинамической совместимости для полимерных смесей нет необходимости, так как значительного повышения их свойств можно с успехом добиваться усилением адгезионного взаимодействия между компонентами смеси. Для этой цели наиболее часто в полимерную смесь вводят различные компатибилизаторы – вещества, имеющие химическое сродство с обоими компонентами смеси [2], [5].

Таким образом, повышение межфазного взаимодействия на границе раздела компонентов является главным условием получения полимерных смесей с улучшенными свойствами.

Цель исследования – на основе электромагнитной теории молекулярных сил проанализировать зависимость силы межфазного взаимодействия компонентов полимер-полимерной смеси и использовать полученные результаты для прогнозирования свойств композитов на основе смесей полимеров.

О применимости теории молекулярных сил к полимерным смесям

Наиболее общим способом расчета молекулярных сил взаимодействия двух твердых поверхностей является электромагнитная теория, развитая в [6], [7]. В данных работах с помощью квантовой теории поля было получено общее выражение

для силы F , действующей на единицу площади каждого из двух конденсированных тел, которые разделены зазором шириной l , заполненным третьей средой.

Хотя формулы, приведенные в [6], [7], сложны, современные методы вычислительной техники позволяют рассчитать силу F , если известны зависимости диэлектрических проницаемостей рассматриваемых веществ $\varepsilon_{1,2,3}(i\xi)$ от мнимой частоты. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(i\xi)$ связана с мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(\omega)$ соотношением Крамерса–Кронига [6], [7]:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)\omega}{\omega^2 + \xi^2} d\omega. \quad (1)$$

Таким образом, функции $\varepsilon''(\omega)$ являются достаточно полными характеристиками твердых тел, которые определяют силу молекулярного притяжения между ними. Однако эти аналитические зависимости плохо известны для большинства материалов. Поэтому для прогнозирования взаимодействия между твердыми телами используют различные приближенные формулы.

Когда зазор между телами l мал по сравнению с длинами волн λ , характерными для спектров поглощения взаимодействующих тел (нет запаздывания электромагнитных волн), и температуры малы, т. е. выполняется условие $\frac{kT}{\hbar c} \ll 1$, формула для силы взаимодействия, согласно данной теории, имеет вид [6]:

$$F(l) = \frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_0^{\infty} \frac{[\varepsilon_1(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)][\varepsilon_2(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)]}{[\varepsilon_1(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)][\varepsilon_2(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)]} d\xi. \quad (2)$$

Как отмечалось выше, зависимости $\varepsilon''(\omega)$, а следовательно, и $\varepsilon_{1,2,3}(i\xi)$ плохо известны для большинства материалов, поэтому в различных исследованиях предлагаются приближенные формулы для расчета силы взаимодействия. В монографии [8] была получена приближенная формула для расчета молекулярных сил, действующих между двумя диэлектриками, разделенными зазором l , заполненным третьей средой, в которой принимается во внимание поглощение только в области оптических частот (видимая, ультрафиолетовая и инфракрасная области спектра):

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

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 применить эту формулу к смеси двух полимеров, то диэлектрическую проницаемость ε_{30} следует принять за единицу, так как между обеими поверхностями находится вакуум, а ширину зазора можно принять равной среднему межатомному расстоянию. В этом случае формула (3) принимает вид:

$$F(l) = \frac{\hbar}{16\pi l^3 \sqrt{2}} \frac{\omega_0 (\varepsilon_{10} - 1)(\varepsilon_{20} - 1)}{(\varepsilon_{10} + 1)^{1/2} (\varepsilon_{20} + 1)^{1/2} [(\varepsilon_{10} + 1)^{1/2} + (\varepsilon_{20} + 1)^{1/2}]}. \quad (4)$$

Проанализировав поведение функции $F(l)$ в двух крайних случаях, когда диэлектрические проницаемости обоих полимеров смеси очень близки по величине $\epsilon_{10} \approx \epsilon_{20}$ и когда отличаются очень сильно $\epsilon_{10} \gg \epsilon_{20}$, можно сделать заключение, что для того, чтобы сила притяжения между поверхностями полимеров в их смеси $F(l)$ была как можно больше, диэлектрические проницаемости этих полимеров должны максимально отличаться друг от друга по величине.

Этот вывод подтверждается известными экспериментальными фактами. Например, смеси поливинилхлорида (ПВХ) ($\epsilon = 3,1-3,3$) с бутадиен-нитрильными каучуками (БНК) ($\epsilon = 10-12,1$) обладают высокими механическими свойствами и характеризуются однородной структурой. Наоборот, смеси полиэтилена (ПЭ) ($\epsilon = 2,2-2,3$) с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) ($\epsilon = 2,1-2,2$) имеют выраженную гетерогенную структуру и низкую механическую прочность. Величина силы притяжения между поверхностями полимеров $F(l)$, рассчитанная по формуле (4) для смеси ПВХ-БНК, примерно в 4 раза больше, чем для смеси ПЭ-ПТФЭ.

Что касается смесей с близкими, но не одинаковыми диэлектрическими проницаемостями, то в этом случае наблюдается неоднозначность в зависимости механической прочности смеси от диэлектрических свойств отдельных компонентов. Например, смеси полистирола ($\epsilon = 2,6-2,8$) с ПЭ ($\epsilon = 2,2-2,3$) характеризуются крайне низкими физико-механическими показателями, а смеси ПВХ ($\epsilon = 3,1-3,3$) с АБС-пластиком ($\epsilon = 2,9-3,0$) нашли широкое применение ввиду высоких эксплуатационных свойств. Это свидетельствует о том, что в этих случаях на величину механической прочности смеси существенное влияние оказывают и другие факторы, кроме диэлектрических проницаемостей.

Как было изложено выше, формулы (3) и (4) учитывают взаимодействие только при наличии одной общей частоты поглощения в спектрах всех рассматриваемых диэлектриков ω_0 . Если у рассматриваемых полимеров 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: $F(l)_{\text{общ}} = F(l)_{\omega_1} + F(l)_{\omega_2} + \dots + F(l)_{\omega_n}$. Это позволяет сформулировать еще один критерий увеличения межфазного взаимодействия в смесях полимеров: силы притяжения между поверхностями полимеров в их смеси будут тем интенсивнее, чем больше общих полос поглощения в спектрах обоих веществ.

В связи с этим возникает вопрос: каким образом учесть общие полосы поглощения, а также влияние их ширины и интенсивности на силу взаимодействия $F(l)_{\text{общ}}$.

Полимеры поглощают электромагнитное излучение селективно – их спектры поглощения имеют вид полос той или иной ширины и интенсивности. Для точного описания взаимодействия полимеров необходимо знание функции $\epsilon''(\omega)$ в широком спектральном диапазоне, которое, согласно формуле (1), позволило бы найти функцию $\epsilon(i\xi)$, после подстановки которой в формулу (2), была бы вычислена и сила взаимодействия поверхностей раздела в смеси полимеров.

В оптическом диапазоне частот $\omega = 10^{12}-10^{15}$ Гц (инфракрасная, видимая и ультрафиолетовая области) полную информацию о функции $\epsilon''(\omega)$ можно получить из спектров поглощения полимеров. Для этого, используя закон Бугера, можно найти коэффициент поглощения исследуемого полимера μ на интересующей частоте ω_0 :

$\mu(\omega_0) = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I}$, где l – толщина слоя поглощающего вещества; I_0/I – относительная степень поглощения электромагнитного излучения, и по нему определить показатель поглощения $\kappa(\omega_0) = \frac{\mu(\omega_0)c}{2\omega_0}$, где c – скорость света. Затем по формуле $\varepsilon'' = 2\kappa k$, выбирая значения показателя преломления n для соответствующего частотного диапазона и пренебрегая его аномальностью в полосе поглощения, получить приближенные значения функции $\varepsilon''(\omega)$.

Как было отмечено выше, спектры поглощения полимеров имеют вид полос, где наряду с широкими областями прозрачности существуют зоны поглощения. Если пренебречь имеющимся малым поглощением на участках прозрачности, а в полосе поглощения ее значение считать постоянным $\varepsilon''(\omega) = \text{const}$, то спектр поглощения полимера будет состоять из ряда прямоугольных полос различной ширины и высоты. Принятое допущение позволяет перейти в формуле Крамерса–Кронига (2) от интегрирования по бесконечной области к интегралу с конечными пределами. Если в первом приближении считать, что у диэлектрика сильное поглощение происходит в пределах только одной полосы частот от ω_0 до $\omega_0 + \Delta\omega$, то переходя к интегрированию в этих пределах и учитывая, что $\varepsilon''(\omega) = \text{const}$ в рассматриваемом диапазоне частот, получаем:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_{\omega_0}^{\omega_0 + \Delta\omega} \frac{\varepsilon''(\omega)\omega}{\omega^2 + \xi^2} d\omega = 1 + \frac{2}{\pi} \frac{\varepsilon''(\omega)}{2} \ln \left(1 + \frac{2\omega_0\Delta\omega}{\omega_0^2 + \xi^2} \right). \quad (5)$$

Учитывая, что величина $\frac{2\omega_0\Delta\omega}{\omega_0^2 + \xi^2} \ll 1$ в рассматриваемом диапазоне оптических частот, и используя известное соотношение $\ln(1+x) \approx x$, справедливое при $x \ll 1$, окончательно получаем:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \frac{\varepsilon''(\omega)\omega_0\Delta\omega}{\omega_0^2 + \xi^2}. \quad (6)$$

Если у рассматриваемых полимеров сильное поглощение происходит на нескольких общих частотах, то, как было подчеркнуто выше, их вклад в силу взаимодействия суммируется. В этом случае формула (6) имеет вид:

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \sum_n \varepsilon''(\omega_n) \frac{\omega_n \Delta\omega_n}{\omega_n^2 + \xi^2}, \quad (7)$$

где n – число полос поглощения данного вещества; ω_n – частота начала n -й полосы поглощения; $\Delta\omega_n$ – ширина полосы поглощения; $\varepsilon''(\omega_n)$ – значение $\varepsilon''(\omega_n) = \text{const}$ внутри n -й полосы поглощения.

Проведенный переход дает возможность проводить оценку вклада отдельных спектральных областей, отдельных полос поглощения в диэлектрическую проницаемость полимера и, соответственно, в силу взаимодействия. При этом более четко видна роль индивидуальных свойств материалов, связанных с их молекулярным строением, химическим составом и структурой, определяющих интенсивность и положение в спектре полос поглощения.

В «идеальной» полимерной смеси межмолекулярное взаимодействие протекает на границе раздела двух химически чистых компонентов, причем, как было изложено выше, можно считать, что между обеими поверхностями находится вакуум с диэлектрической проницаемостью, равной единице, а ширина зазора равна среднему межатомному расстоянию. В реальной полимерной смеси на поверхностях компонентов может присутствовать прослойка третьего вещества – либо специально введенного модификатора, компатибилизатора и др., либо образующаяся за счет низкомолекулярных и олигомерных продуктов, выделяющихся из полимера, а также продуктов термоокисления. Толщина такой прослойки может изменяться в значительных пределах – от мономолекулярных слоев до десятков микрометров. Определение диэлектрических и оптических свойств этой прослойки представляет собой самую трудную задачу при прогнозировании свойств полимерных смесей, даже если эта прослойка сформирована из известного реагента, поскольку вещества, переведенные в состояние тонких пленок («состояние граничных слоев»), могут обладать свойствами, существенно отличающимися от свойств вещества в объеме. Еще сложнее решить этот вопрос, если прослойка сформировалась в процессе изготовления композита и включает в свой состав различные вещества.

Для «идеальной» полимерной смеси подстановка диэлектрических проницаемостей $\varepsilon(i\xi)$ для каждого материала в соответствии с формулой (7) в формулу (2) дает следующее выражение для силы молекулярного взаимодействия контактирующих полимерных поверхностей в смеси:

$$F(l) = \frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_0^\infty \frac{\sum_i \varepsilon_1''(\omega_i) \varepsilon_2''(\omega_i) \Delta\omega_i^2 \omega_i^2 / (\omega_i^2 + \xi^2)^2}{\pi^2 + \pi \left(\sum_n \varepsilon_1''(\omega_n) \frac{\Delta\omega_n \omega_n}{\omega_n^2 + \xi^2} + \sum_k \varepsilon_2''(\omega_k) \frac{\Delta\omega_k \omega_k}{\omega_k^2 + \xi^2} \right) + \sum_i \varepsilon_1''(\omega_i) \varepsilon_2''(\omega_i) \frac{\Delta\omega_i^2 \omega_i^2}{(\omega_i^2 + \xi^2)^2}} d\xi, \quad (8)$$

где ω_i – частота начала i -й зоны перекрытия полос поглощения; $\Delta\omega_i$ – ширина этой зоны; $\varepsilon_1''(\omega_n)$ и $\varepsilon_2''(\omega_n)$ – значения функции $\varepsilon''(\omega)$ соответственно первого и второго полимера в данном частотном интервале.

Анализ формулы (8) позволяет выделить те факторы, от которых зависит сила взаимодействия поверхностей в смеси двух полимеров: чем больше интенсивных полос в спектрах поглощения компонентов полимерной смеси и чем сильнее они перекрываются, тем значительнее силы молекулярного взаимодействия их поверхностей и тем выше механическая прочность получаемого композиционного материала.

Вывод, полученный после анализа формулы (4), о том, что сила притяжения между поверхностями полимеров в их смеси будет тем больше, чем сильнее отличаются статические диэлектрические проницаемости этих полимеров друг от друга, остается в силе и является дополнительным условием наличия интенсивного межфазного взаимодействия в полимерной смеси.

Заключение

Таким образом, для того чтобы сила межфазного молекулярного взаимодействия компонентов в полимерной смеси была максимальной, необходимо выполнить следующие условия:

- в спектрах обоих полимеров должно быть как можно больше общих полос поглощения;
- эти полосы поглощения должны иметь как можно более высокую интенсивность;

- если максимумы полос поглощения обоих полимеров не совпадают, необходимо чтобы близкие полосы перекрывались как можно сильнее;
- величины статических диэлектрических проницаемостей полимеров в их смеси должны максимально отличаться.

Литература

1. Полимерные смеси: Систематика и функциональные свойства : в 2 т. / под ред. Д. Р. Пола, К. Б. Бакнелла. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2009. – 1225 с.
2. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2013. – 216 с.
3. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 3 / редкол.: В. А. Кабанов (гл. ред.) [и др.]. – М. : Совет. энцикл., 1977. – 1152 с.
4. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Изд. 4-е. – М. : Науч. мир, 2007. – 576 с.
5. Заикин, А. Е. Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением / А. Е. Заикин, Г. Б. Бобров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2012. – Т. 54, № 8. – С. 1275–1282.
6. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 9: Статистическая физика. Ч. 2: Теория конденсированного состояния / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – М. : Физматлит, 2004. – 496 с.
7. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 8: Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Физматлит, 2005. – 651 с.
8. Израелашвили, Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы / Дж. Израелашвили. – М. : Науч. мир, 2011. – 457 с.

Получено 26.05.2021 г.