

**НАПОЛНЕННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Введение

Наполнение – один из основных способов создания пластмасс, резин, лакокрасочных материалов и других полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами. Для получения наполненных полимеров применяют следующие наполнители: тонкодисперсные с частицами зернистой или пластинчатой формы, а также разнообразные волокнистые материалы (элементарные волокна, нити, жгуты, ткани, маты и т. д.). Одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных и армированных систем, является адсорбция полимеров на поверхности дисперсной фазы наполнителя. Структура формирующегося при адсорбции поверхностного слоя полимера определяет важнейшие физико-химические и механические свойства композиционных материалов.

Введение

Адсорбция полимеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, характер упаковки макромолекул в граничных слоях, а следовательно, подвижность цепей, их релаксационные и другие свойства.

Адсорбционное взаимодействие полимерных молекул с твердыми телами на границе раздела уменьшает подвижность цепей и в процессе формирования полимерного материала, и при его эксплуатации, что приводит к изменению структуры граничного слоя, изменению температур, при которых в граничных слоях происходят термодинамические и структурные переходы.

Плотность упаковки макромолекул в аморфных наполненных полимерах

Плотность упаковки макромолекул является одной из важнейших структурных характеристик полимера, определяющей его физико-химические и физико-механические свойства. Всякое изменение межмолекулярных взаимодействий в системе приводит к изменению плотности упаковки макромолекул, которая в зависимости от характера воздействия на полимер может изменяться в ту или другую сторону. Так, если полимер в результате воздействия на него переходит в неравновесное состояние, то процесс сопровождается увеличением свободной энергии и плотность упаковки полимерных молекул как правило уменьшается.

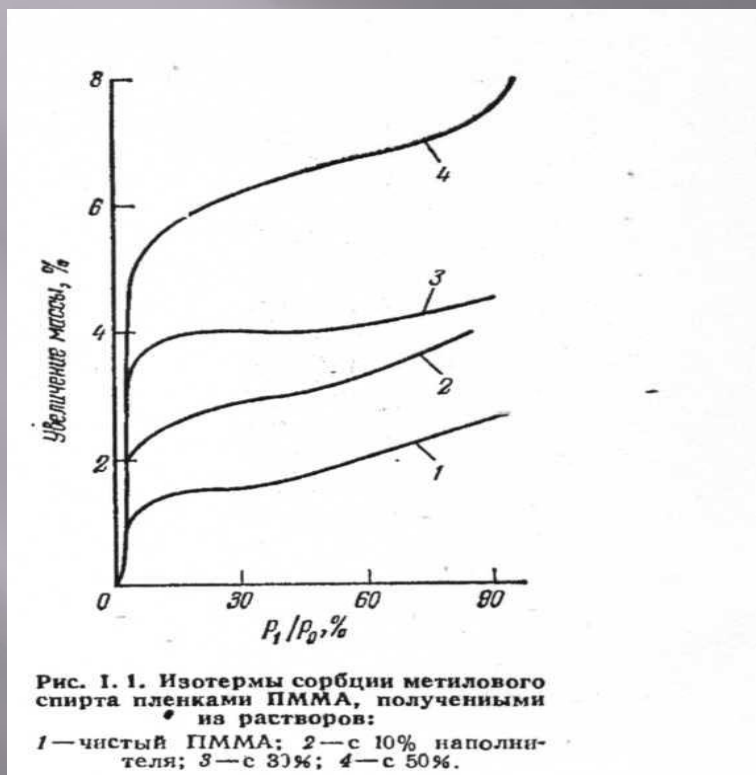
В наполненных полимерах присутствие наполнителя оказывает некоторое ограничение подвижности молекул полимера в поверхностном слое на границе раздела, обусловленное взаимодействием молекул с поверхностью наполнителя, т.к. при этом происходит изменение распределения межмолекулярных сил и это отражается на плотности упаковки макромолекул.

Плотность упаковки макромолекул в аморфных наполненных полимерах

Количественная оценка изменений структуры полимера, происходит при формировании полимера в присутствии наполнителя, и может быть проведена методом определения удельных поверхностей и объемов пор, который позволяет количественно оценить плотность упаковки макромолекул.

Для этой цели были сняты изотермы сорбции паров инертного по отношению к полимеру растворителя. В качестве объектов исследования выберем полистирол и полиметилметакрилат, содержащие различное количество наполнителя – мелко нарезанного стеклянного волокна.

Плотность упаковки макромолекул в аморфных наполненных полимерах



На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров метилового спирта (p_1 – давление паром над раствором, p_0 – давление насыщенных паров) пленками полиметилметакрилата, содержащими различные количества наполнителя. (Соответствующие изотермы для полистирола имеют аналогичный вид).

Плотность упаковки макромолекул в аморфных наполненных полимерах

Как видно из рисунка, введение наполнителя приводит к увеличению адсорбции в тем большей степени, чем выше содержание наполнителя. Проведенный расчет показывает, что повышение адсорбции не может быть связано с сорбцией паров на наполнителе и обусловлено только изменениями структуры полимера в присутствии наполнителя.

Вывод: введение наполнителя приводит к увеличению удельной поверхности и объема пор, что свидетельствует об уменьшении плотности упаковки и, следовательно, о сильном влиянии наполнителя на процессы структурообразования, происходящие при формировании полимерного материала в присутствии наполнителя. Наполнитель раздвигает молекулы полимера, т.е. взаимодействие с полимером препятствует созданию

Плотность упаковки макромолекул в аморфных наполненных полимерах

Кратко рассмотрим процессы пленкообразования в присутствии наполнителя. Возникновение адсорбционных связей макромолекул с поверхностью наполнителя уже в ходе формирования пленки способствует дополнительному структурированию системы и заметно ограничивает подвижность полимерных цепей вблизи поверхности. Связывание макромолекул и молекулярных агрегатов с поверхностью и их ориентация в поверхностном слое сильно затрудняют установление равновесного состояния полимера вблизи поверхности и препятствуют образованию плотно упакованной структуры. При повышении концентрации раствора или при снижении температуры уже на поверхности облегчается формирование надмолекулярных структур, которые будут упакованы менее плотно.

Плотность упаковки макромолекул в аморфных наполненных полимерах

Действительно, сорбция это молекулярный процесс, сопровождающийся раздвижением цепей полимера затрагивающий (при достаточной концентрации растворителя в полимере) и надмолекулярные структуры. Таким образом, чем больше поверхность наполнителя, тем сильнее ограничивается подвижность цепей уже в ходе формирования поверхностного слоя и тем более рыхлая упаковка молекул в нем.

Эффекты изменения плотности упаковки в граничном слое, обусловленные ограничением подвижности макромолекул зависят от гибкости цепи. Повышение жесткости цепи или, наоборот, увеличение гибкости сглаживают влияние поверхности на изменение свойств.

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

Способность к сорбции низкомолекулярных веществ, в частности растворителей, является важной характеристикой структуры полимера. Особенностью сорбционных процессов является их зависимость от гибкости макромолекул, а также от плотности их упаковки. Неплотная упаковка приводит к появлению более развитой внутренней поверхности полимера, и в этом случае при малых давлениях паров сорбируемых веществ уже не гибкость цепи, а именно неплотность упаковки макромолекул определяет адсорбцию. Изменения структуры полимера при тех или иных воздействиях на него (механических, термических) неизбежно отражаются на плотности упаковки макромолекул и величине сорбции. Образование неплотной упаковки одновременно приводит к изменению межмолекулярного взаимодействия в полимере, так как в зависимости от расположения молекул полимера друг относительно друга число и интенсивность их контактов друг с другом могут изменяться.

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

При изучении процессов сорбции наполненными полимерами могут быть рассмотрены различные случаи. Если бы сорбция наполненными полимерами подчинялась правилу аддитивности, т.е. складывалась из сорбции полимером и поверхностью наполнителя, то коэффициент сорбции s мог быть использован для расчета растворимости данного вещества в наполненном полимере по уравнению: $s = v_n s_n + v_p s_p$ (*), где v_n, v_p – объемные доли наполнителя и полимера; s_n, s_p – коэффициенты сорбции наполнителем и полимером. Однако реальное поведение полимера зависит от взаимодействия на границе раздела. Если адгезия на границе раздела полимер-наполнитель равна нулю, то оба компонента сорбируют низкомолекулярные вещества независимо друг от друга и система подчиняется уравнению (*) (рис 2а).

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

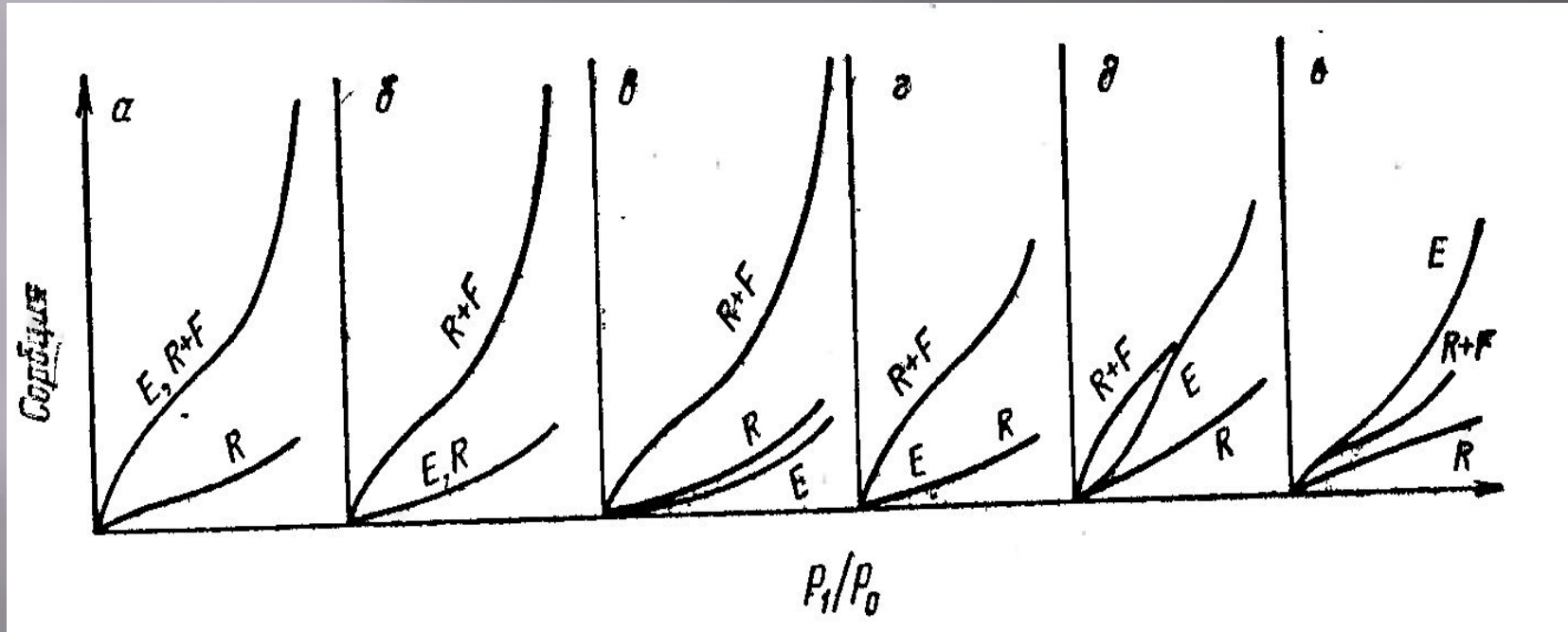


Рис. 2. Изотермы сорбции паров наполненными полимерами:

Е – экспериментальные изотермы; R – адсорбция только полимером; R+F – аддитивная адсорбция полимером и наполнителем.

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

Если же адгезия столь сильна, что при сорбции не происходит нарушения межфазных связей, то в уравнении (*) первый член равен нулю и сорбция наполненным полимером будет такой же, как и чистым полимером (рис. 2б). Сорбция может быть даже меньше, чем в случае чистого полимера, если в результате сильной адгезии группы полимера, отвечающие за сорбцию окажутся блокированными (рис. 2в).

Возможен случай, когда при низких давлениях пара сорбируемого вещества адсорбция происходит только на полимере, а выше некоторой критической концентрации этого вещества начинается адсорбция и на наполнителе (рис. 2д). Возможен случай, когда количество сорбированного растворителя больше, чем следует из уравнения (*). Это можно объяснить появлением дополнительных пустот в материале. В этом случае (рис. 2е)

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

Термодинамику сорбции для наполненных полимеров рассмотрим на примере поливинилацетата в отсутствии и в присутствии TiO_2 . Было установлено, что при температуре выше $30\text{ }^\circ\text{C}$ температурный коэффициент сорбции ацетона отрицателен для ненаполненного и положителен для наполненного полимера.

Изменение энергии взаимодействия при смешении полимера с растворителем можно представить следующим образом:
$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}),$$
 где w_{12} , w_{11} и w_{22} – энергии взаимодействия (1-растворитель, 2-полимер).

Так как w_{11} и w_{12} не зависят от присутствия наполнителя, то следовательно w'_{22} (относится к наполненному полимеру) меньше чем w_{22} , т.е. энергия требуемая для разрушения полимер-полимер, в наполненном полимере меньше, чем в ненаполненном, т.к. для ненаполненного полимера $\Delta w_{12} < 0$, для наполненного $\Delta w_{12} \geq 0$.

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

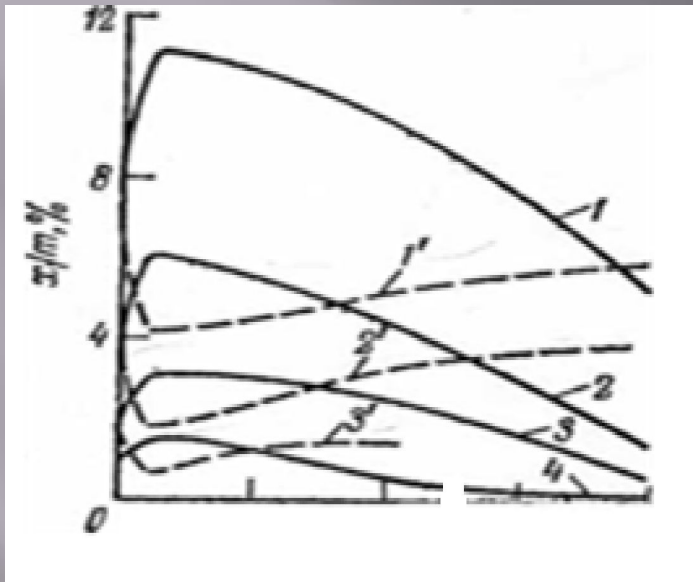
Рассмотрим наполненные полимеры. Изменение термодинамических функций при сорбции может быть изучено при исследовании сорбции паров растворителей пленками наполненных полимеров, в частности полистирола, наполненного стеклянным волокном.

В результате проведенных исследований было установлено, что сорбция увеличивается с ростом содержания стеклянного волокна, что указывает опять же на уменьшение плотности упаковки молекул при введении наполнителя в полимер.

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

По мере увеличения содержания наполнителя в системе, эта система все более удаляется от состояния термодинамического равновесия. Особый интерес представляет сорбция наполненными блок-сополимерами. В случае наполненных блок-сополимеров сорбция определяется селективным взаимодействием наполнителя с блоками различной химической природы. Рассмотрим сорбционные свойства блок-полиуретанов на основе полифурита и олигодиэтиленгликоля наполненных коллоидным графитом и кварцем.

Термодинамика сорбции наполненными полимерами



Рассмотрим зависимость величины сорбции от содержания наполнителя.

(см. рис. 4). Отметим введение в блок-сополимер двуокиси кремния и графита вызывает противоположные эффекты: в первом случае сорбция паров толуола вначале (при небольших количествах наполнителя)

возрастает (по сравнению с сорбцией ненаполненного полимером), а затем монотонно уменьшается, достигая при 20% SiO_2 значения меньшего, нежели для ненаполненного образца. При введении коллоидного графита вначале наблюдается резкое снижение сорбции, а затем ее возрастание. В обоих случаях наиболее резкое изменение сорбции происходит в области малых концентраций наполнителя (около 1%).

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

Интересно было выяснить, какой вклад в обнаруженный эффект вносило взаимодействие с поверхностью каждого из блоков. В связи с этим была изучена сорбция образцов гомополимеров, содержащих такие же количества тех же наполнителей, что и исследованный блок-сополимер. Гомополимер на основе олигодиэтиленгликольадипината (ОДЭГ) обладает низкой сорбционной способностью (при относительном давлении пара $p_1/p_0 = 100\%$ значение $x/m = 0,34\%$, где x/m – величина сорбции). Этот факт свидетельствует о том, что блоки ОДЭГ в полимере обладают весьма низкой гибкостью и введение в гомополимер SiO_2 или коллоидного графита приводит к очень незначительному увеличению сорбции. Что касается изотерм сорбции паров толуола полифуридом, то в этом случае картина совершенно иная. Сорбция резко возрастает с увеличением давления пара, как показано на рис.4. При введении 1 % (масс.) наполнителей наблюдается резкое возрастание сорбции в случае SiO_2 и такое же резкое ее снижение при наполнении графитом. При увеличении содержания наполнителя наблюдается снижение сорбции при наполнении SiO_2 и ее возрастании при введении коллоидного графита.

Термодинамика сорбции наполненными полимерами

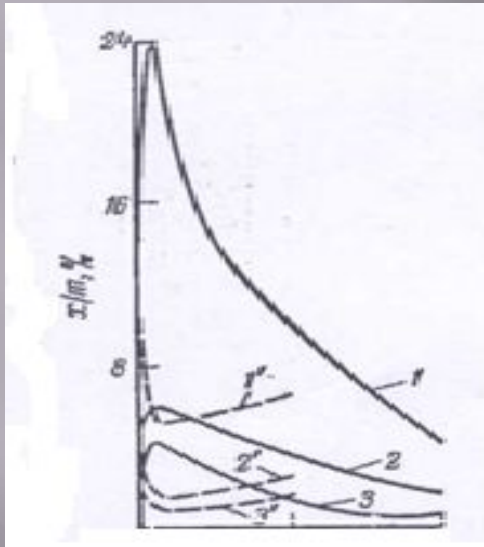


Рис. 4 Зависимость сорбции толуола полифуридом от содержания SiO_2 и графита.

Отметим, что 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, только влиянием наполнителя на формирование надмолекулярных структур взаимодействием их с поверхностью наполнителя, приводящим к изменению условий протекания релаксационных процессов и плотности упаковки макромолекул.