

**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.

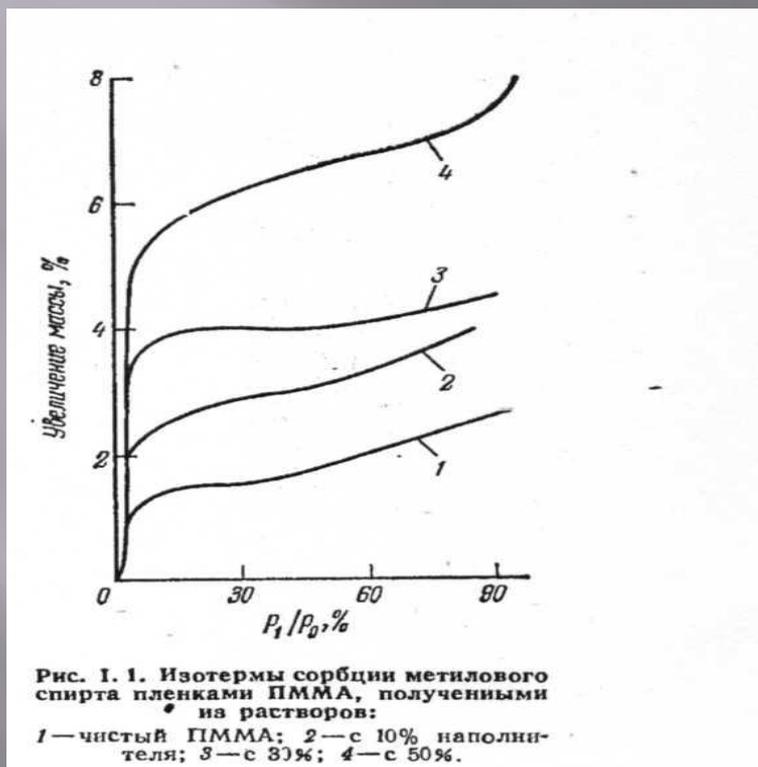
В наполненных полимерах присутствие наполнителя оказывает некоторое ограничение подвижности молекул полимера в поверхностном слое на границе раздела, обусловленное взаимодействием молекул с поверхностью наполнителя, т.к. при этом происходит изменение распределения межмолекулярных сил и это отражается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

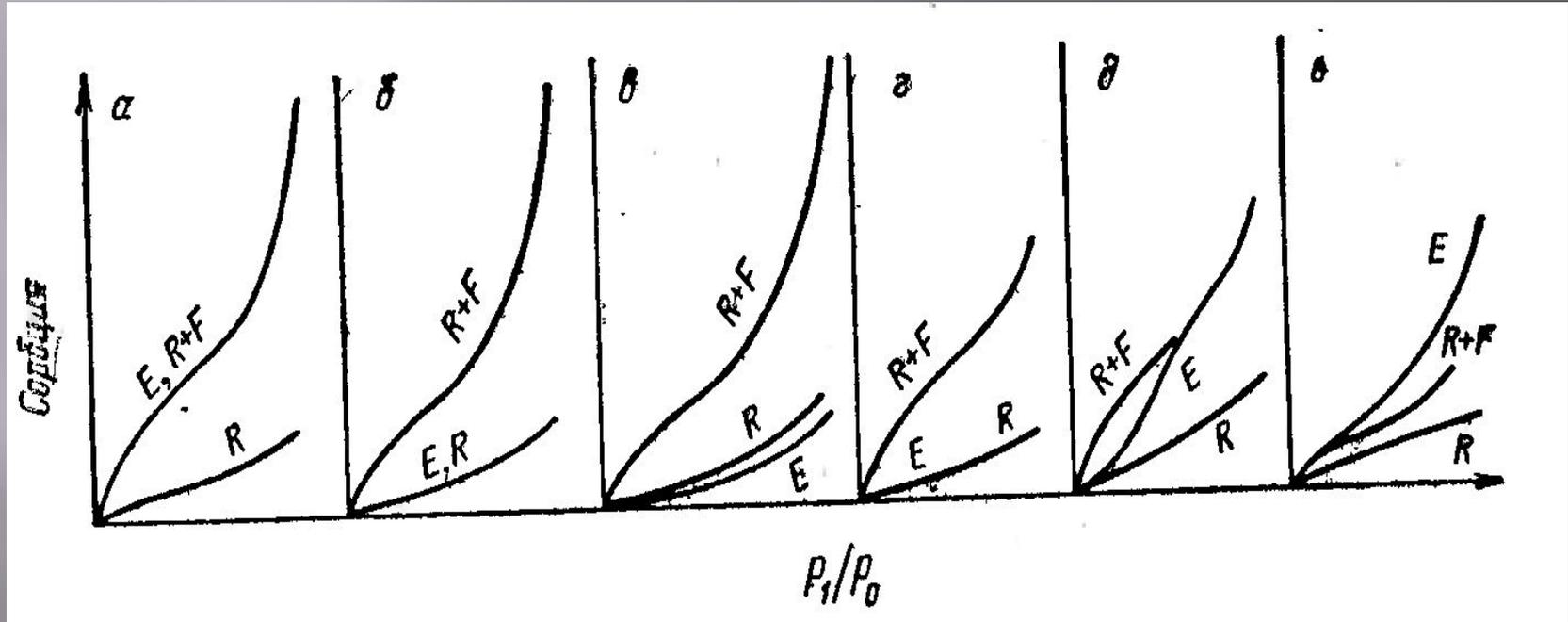


Рис. 2. Изотермы сорбции паров наполненными полимерами:

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  $\text{TiO}_2$ . 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

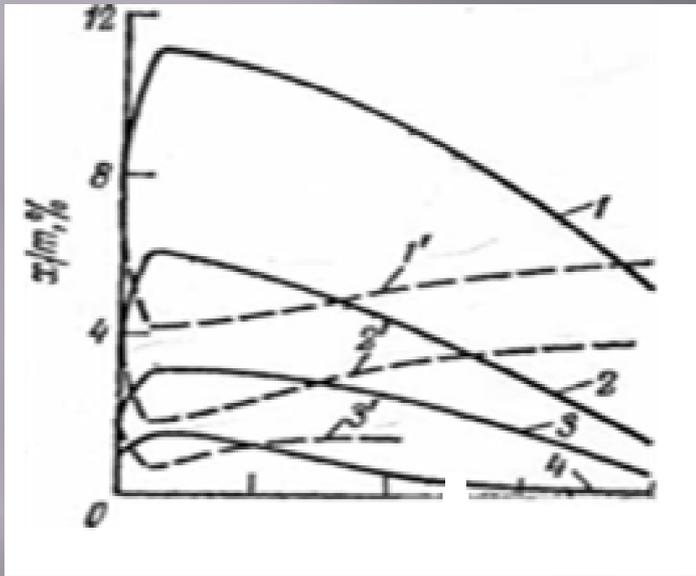
Рассмотрим наполненные полимеры. Изменение термодинамических функций при сорбции может быть изучено при исследовании сорбции паров растворителей пленками наполненных полимеров, в частности полистирола, наполненного стеклянным волокном.

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), достигая при 20%  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  и такое же резкое ее снижение при наполнении графитом. При увеличении содержания наполнителя наблюдается снижение сорбции при наполнении  $\text{SiO}_2$  и ее возрастании при введении коллоидного графита.

# Термодинамика сорбции наполненными полимерами

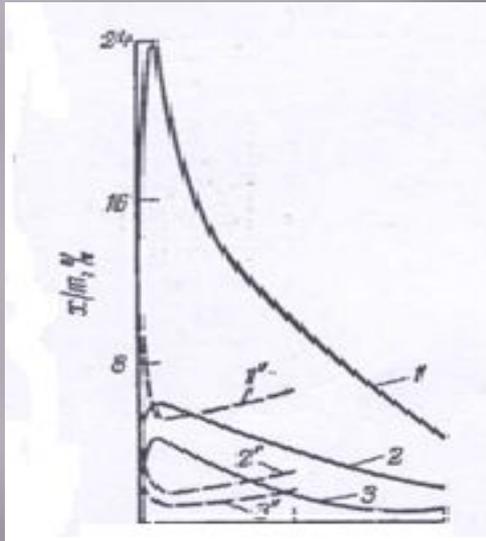


Рис. 4 Зависимость сорбции толуола полифуридом от содержания  $\text{SiO}_2$  и графита.

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.