

УДК 541.64:536.7

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Липатов Ю.С., Шифрин В.В., Василенко О.И.

Установлена взаимосвязь термодинамических и адгезионных свойств наполненных бинарных смесей полимеров. Введение наполнителя в смесь двух термодинамически несовместимых полимеров приводит к повышению термодинамической устойчивости, термодинамической работы адгезии, адгезионной прочности к твердой поверхности и адгезионной прочности между составляющими наполненной бинарной смеси полимеров. Обнаружено наличие четкой корреляции между термодинамической работой адгезии и термодинамической устойчивостью наполненной бинарной смеси полимеров, а также между адгезионными свойствами и термодинамическим состоянием полимерной смеси.

При создании гибридных полимерных матриц, в качестве которых могут быть использованы смеси полимеров [1], возникает вопрос о взаимосвязи термодинамических и адгезионных свойств бинарных смесей полимеров и влиянии на эти характеристики наполнителя. Хотя количество экспериментальных данных, посвященных решению этой проблемы весьма ограничено [2–4], можно предположить, что введение наполнителя оказывает различное воздействие на изменение термодинамической совместимости компонентов [5, 6]. При этом, если один из компонентов селективно взаимодействует с наполнителем, могут наблюдаться эффекты его преимущественной адсорбции на поверхности, приводящие к изменению состава смеси в граничном слое и в объеме. Поскольку совместимость является функцией концентрации [7], то, благодаря этому эффекту, при введении наполнителя либо ухудшается, либо улучшается термодинамическая совместимость компонентов смеси. Следовательно, варьируя природу наполнителя и подбирая полимеры с разным сродством к наполнителю, можно, как показано в работах [8, 9], в зависимости от термодинамического состояния исходной смеси существенно изменять реологические, структурные и, в конечном счете, физико-механические характеристики наполненных смесей.

Основные физико-механические характеристики наполненных смесей полимеров во многом определяются адгезией между компонентами смеси и между ними и наполнителем. Несмотря на то, что изучению адгезионных свойств в системах полимер — полимер, полимер — наполнитель посвящено много работ [10, 11], исследования адгезионного взаимодействия в бинарных системах, содержащих наполнитель, только начаты [12–15].

Согласно работе [16], необходимо четкое разделение двух понятий — адгезии и адгезионной прочности. Существует понятие адгезии как физического явления [17] и определение адгезии как термодинамической величины [18, 19]. Одновременно существует другое понятие — адгезионная прочность соединения, относящаяся к разрушению твердых тел. Она является кинетической величиной (а не равновесной характеристикой) и зависит от скорости расслаивания. Известно, что теоретическая прочность твердых тел не соответствует их реальной механической прочности. Теоретическая прочность определяется молекулярными силами, в то время как реальная прочность зависит от дефектов структуры и других факторов. Процесс деформации твердых тел — неравновесный. Несоответствие меж-

ду теоретически вычисленной работой адгезии и определенной экспериментально адгезионной прочностью является следствием того, что при разрушении адгезионного соединения его прочность определяется в неравновесных условиях. По мнению авторов работ [18, 19], между понятиями адгезия и адгезионная прочность соответствие будет существовать только в том случае, когда последняя определяется в равновесных условиях разрушения идеальной структуры. При постоянстве термодинамической работы адгезии (величины, определяемой только природой взаимодействующих поверхностей) работа разрушения адгезионного соединения может зависеть от многих факторов. Поэтому термодинамическая работа адгезии является единственной корректной величиной, характеризующей адгезию и имеющей физический смысл независимо от условий испытания или условий формирования адгезионного соединения.

Вместе с тем существует определенная связь между работой адгезии W_a и когезии W_k [19]. Как следует из ранее проведенных работ [18, 19], условием минимизации свободной энергии между двумя фазами с энергиями когезии W_{k1} и W_{k2} ($W_{k1} > W_{k2}$) будет $W_a = W_{k2}$. Поскольку $W_{k2} = -2\gamma_2$, то $W_a = W_{k2} = -2\gamma_2$. Поэтому, определив одним из известных методов поверхностное натяжение твердого тела, можно вычислить термодинамическую работу адгезии исследуемых материалов для случая отсутствия специфического взаимодействия между ними.

Исходя из изложенных положений и учитывая, что большинство пар полимеров термодинамически несовместимы [4], в данной работе была поставлена задача найти взаимосвязь между термодинамическим состоянием наполненной смеси (термодинамической совместимостью) и ее адгезионными свойствами.

Объектом исследования служила система: ПЭВП – полиуретан (ПУ) на основе тетраметиленгликоля с $M=1000$ и 4,4'-дифенилметандиизопианата, удлиненного бутандиолом. M , полимеров соответственно равны $2,3 \cdot 10^5$ для ПЭ и $4,0 \cdot 10^4$ для ПУ. Исследованная пара полимеров характеризуется близкими значениями поверхностных натяжений исходных компонентов, но разными значениями их полярности. К тому же, в данном случае один компонент аморфный (ПУ), а другой – кристаллический (ПЭ). В качестве наполнителя использовали каолин. Смещение компонентов проводили механическим способом из мелкодисперсных порошков полимеров с добавлением наполнителя. Приготовленные смеси подвергались сушке в вакууме с последующим прессованием при температуре плавления компонентов.

Методом обращенной газовой хроматографии в широком диапазоне температур и составов исследовали параметры термодинамического взаимодействия между компонентами бинарной смеси как в чистом виде, так и в присутствии наполнителя. Параметр термодинамического взаимодействия для смесей оценивали по упрощенной формуле [20].

$$\frac{\chi_{23}}{V_2} = \frac{1}{\varphi_2 \varphi_3 V_1} \left[\ln V_{g \text{ см}} - \sum \varphi_i \ln V_{gi} + \sum \varphi_i \ln v_i - \ln (\omega_2 v_2 + \omega_3 v_3) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где $V_{g \text{ см}}$ – удельный удерживаемый объем сорбата смесью полимеров; V_{gi} – то же индивидуальными компонентами; ω_2 , ω_3 , φ_2 , φ_3 – весовые и объемные доли компонентов смеси; v_2 и v_3 – их удельные объемы; V_1 – мольный объем сорбата; V_2 – мольный объем одного из компонентов смеси.

Термодинамическую работу адгезии наполненной бинарной смеси полимеров рассчитывали по формуле

$$W_a = W_k = 2\gamma \quad (2)$$

Величину поверхностного натяжения определяли по методике [21].

Адгезионную прочность исследуемой смеси к твердой поверхности (стали) определяли на приборе, описанном в работе [22]. Адгезионное взаимодействие между компонентами смеси и на границе раздела смесь полимеров – наполнитель оценивали по методу нарушения сплошности [13]. Его физическая основа состоит в следующем: если исследуемый образец подвергать растяжению, то при определенном напряжении начинается локальное нарушение сплошности образца, обусловленное нарушением структуры в области адгезионного контакта. Это следует из работы [14], в которой установлено, что в вершине частицы наполнителя при растяжении возникают напряжения в 2 раза большие, чем в сечении связующего. Такое напряжение действует на площади, равной $2/3$ проекции площади частиц. Таким образом, задача сводится к фиксированию момента нарушения сплошности в процессе деформации материала и расчету соответствующей величины адгезионной прочности. При ее определении указанным методом для упрощения принимается, что разрыв всех адгезионных связей происходит в одной плоскости сечения образца одновременно и

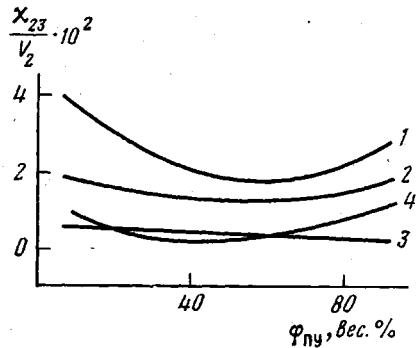


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость параметра термодинамического взаимодействия χ_{23} между компонентами смеси ПЭ – ПУ от содержания ПУ $\varphi_{\text{ПУ}}$ для чистой смеси (1) и смесей, содержащих 10 (2), 20 (3) и 40% наполнителя (4)

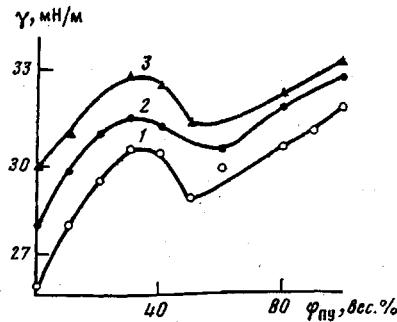


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения чистой смеси ПЭ – ПУ (1) и смесей, содержащих 10 (2) и 20% наполнителя (3)

что изменение объема образца при растяжении очень мало, поэтому им можно пренебречь.

Величину адгезионной прочности на единицу площади рассчитывали по формуле

$$A = F/S, \quad (3)$$

где F – сила, при которой наблюдается нарушение сплошности; S – площадь сечения образца.

Результаты расчетов параметров термодинамического взаимодействия χ_{23} для исследованной смеси представлены на рис. 1. Рассмотрение полученных результатов показывает, что исходная смесь ПЭ – ПУ в расплаве термодинамически несовместима, так как $\chi_{23} > 0$. Однако при введении наполнителя наблюдается резкое уменьшение параметра термодинамического взаимодействия χ_{23} и, следовательно, увеличение термодинамической устойчивости системы. Понижение параметра χ_{23} с увеличением содержания наполнителя можно объяснить образованием граничных слоев обоих компонентов с более рыхлой структурой, что улучшает условия взаимодействия обоих компонентов, снижая χ_{23} и, следовательно, увеличивая термодинамическую устойчивость системы. Поскольку это – система с верхней критической температурой смешения [23], то возможно проводить сравнение результатов исследования термодинамических свойств изученной системы, полученных при различных температурах.

Исходя из полученных данных о влиянии наполнителя на термодинамическую устойчивость бинарной смеси полимеров, исследовали термодинамическую работу адгезии и адгезионную прочность наполненной бинарной смеси полимеров.

Данные измерений поверхностного натяжения, на основании которых были рассчитаны значения термодинамической работы адгезии, приведены на рис. 2. Для смеси без наполнителя зависимость поверхностное натяжение – состав имеет максимум в области 30–40%-ного содержания ПУ в смеси. Далее поверхностное натяжение уменьшается и в области средних составов происходит рост поверхностного натяжения вплоть до значений поверхностного натяжения ПУ. При введении наполнителя наблюдается заметное возрастание максимума поверхностного натяжения. Полученные эффекты объясняются тем, что компонент, взятый в избытке, образует дисперсионную среду, а низкомолекулярные фракции этого компонента в процессе формирования смеси мигрируют на границу раздела с дисперсной полимерной фазой. Введение наполнителя в процессе получения смеси приводит к связыванию путем адсорбции высокомолекулярных фракций дисперсионной среды, и тем самым облегчению миграции низкомолекулярных фракций на межфазную границу. Это и обуславливает общее повышение поверхностного натяжения при введении напол-

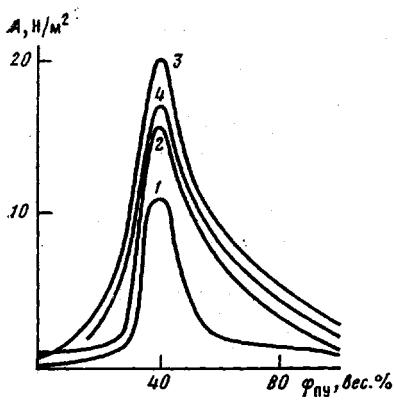


Рис. 3

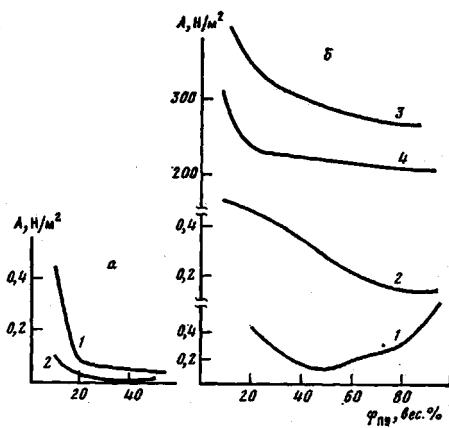


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость адгезионной прочности к стали чистой смеси ПЭ - ПУ (1) и смесей, содержащих 10 (2), 20 (3) и 40% наполнителя (4)

Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности в системе полимер - наполнитель от содержания наполнителя φ для ПУ (1) и ПЭ (2) (а) и зависимость адгезионной прочности между компонентами ненаполненной смеси ПЭ - ПУ (1) и смесей, содержащих 10 (2), 20 (3) и 40% наполнителя (4) от содержания ПУ (б)

нителя в полимерную смесь с низким содержанием другого компонента. Следует учесть, что повышение поверхностного напряжения системы нельзя объяснить появлением в поверхностном слое частиц наполнителя, не покрытых полимером, так как процесс формирования смеси происходит при температуре, обеспечивающей вязкое течение полимера. Полученные результаты коррелируют с более ранними результатами для других систем [3]. Расчет термодинамической работы адгезии показал, что ее величины полностью коррелируют с данными, полученными по изменению термодинамической устойчивости бинарных смесей полимеров в присутствии наполнителя. Области наибольшей термодинамической совместимости исследованной смеси соответствуют максимуму на концентрационной зависимости термодинамической работы адгезии.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости адгезионной прочности к стали смеси ПЭ - ПУ при различном содержании наполнителя. Для смеси без наполнителя зависимость имеет максимум в области 40%-ного содержания ПУ. Введение наполнителя приводит к заметному возрастанию максимума адгезионной прочности к твердой поверхности в этой же области составов. При увеличении содержания наполнителя до 40% наблюдается уменьшение максимума по сравнению с величиной максимума при 20%-ном наполнении. Полученные данные согласуются с результатами работы [12].

Результаты исследования адгезионного взаимодействия между каждым компонентом в отдельности и с наполнителем приведены на рис. 4. Как видно из рис. 4, а, при добавлении наполнителя к каждому полимеру в отдельности величина адгезионного взаимодействия с ростом содержания наполнителя уменьшается. Это свидетельствует об уменьшении плотности упаковки макромолекул в граничном слое [24]. Однако, как следует из данных рис. 4, а, введение в смесь до 20% наполнителя значительно повышает величину адгезионного взаимодействия в наполненной композиции. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя до 40% величина адгезии в системе смесь полимеров - наполнитель уменьшается.

Повышение адгезии в системах смесь полимеров - наполнитель, по нашему мнению, вызвано перераспределением высоко- и низкомолекулярных фракций на поверхности высокоэнергетического наполнителя, что и обуславливает повышение адгезии. Падение этого эффекта при повышении концентраций наполнителя до 40% объясняется тем, что ПУ вследствие преимущественного взаимодействия с наполнителем, при содержании последнего более 20%, полностью переходит в состояние граничного слоя,

т. е. при увеличении содержания наполнителя в смеси до 40% происходит флокуляция его частиц, приводящая к уменьшению общей поверхности наполнителя, доступной для адсорбции высокомолекулярных фракций полимера [25].

Сравнение полученных нами данных по изменению параметров термодинамического взаимодействия и адгезионных свойств системы ПЭ — ПУ при различном содержании наполнителя показывает, что в данном случае для всех составов смесей и содержаний наполнителя существует четкая корреляция термодинамической работы адгезии с термодинамическим состоянием системы. Действительно, как видно из полученных результатов, повышение термодинамической устойчивости смеси (понижение параметра термодинамического взаимодействия χ_{23}) соответствует возрастанию термодинамической работы адгезии. Область наибольшей термодинамической устойчивости системы наблюдается при 20—40%-ном содержании ПУ в системе. Именно в этой области составов заметно увеличивается термодинамическая работа адгезии, адгезионная прочность смеси к твердой поверхности и адгезионное взаимодействие в системе. При увеличении содержания ПУ в системе ее термодинамическая устойчивость уменьшается, при этом также ухудшаются и адгезионные свойства. С повышением содержания наполнителя система становится еще более термодинамически устойчивой (значения χ_{23} уменьшаются). При этом на концентрационной зависимости термодинамической работы адгезии, адгезионной прочности к твердой поверхности и адгезии в системе смесь полимеров — наполнитель также наблюдается увеличение численных значений этих величин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Механика композитных материалов, 1983, № 5, с. 771.
2. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2375.
3. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шифрин В. В. Докл. АН ССР, 1977, т. 234, № 3, с. 596.
4. Krause S. J. Macromolec. Sci. C, 1972, v. 7, № 2, p. 251.
5. Липатов Ю. С. В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. конф. по композиционным материалам. М.: Изд-во МГУ, 1981, т. 2, с. 192.
6. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1983.
7. Reich S., Cohen J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981, v. 19, № 8, p. 1255.
8. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Шумский В. Ф. Докл. АН УССР, Б, 1983, № 9, с. 39.
9. Липатов Ю. С. Механика композитных материалов, 1983, № 3, с. 499.
10. Берлин А. А., Васин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969, с. 378.
11. Белый В. А., Егоренков Ю. М., Плескачевский Н. А. Адгезия полимеров к металлам. Минск: Наука и техника, 1974, с. 285.
12. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Горичко В. В. Докл. АН УССР. Б, 1981, № 11, с. 38.
13. Царев П. К., Тодосийчук Т. Т., Сергеева Л. М., Чеснокова Н. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1983, вып. 18, с. 31.
14. Петерлин А. В кн.: Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Дж. Канига. М.: Мир, 1982, с. 21.
15. Grabe I., Peterlin A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 2, p. 651.
16. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 300.
17. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смикга В. Г. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973, с. 280.
18. Lipatov Yu., Feinerman A. J. Adhesion, 1974, v. 6, p. 165.
19. Lipatov Yu., Feinerman A. J. Advances Colloid and Interface Sci., 1979, v. 11, № 3, p. 195.
20. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 128.
21. Файнерман А. Е., Вологина Л. Н., Кулик В. Т. Коллоид. журн., 1970, т. 32, № 4, с. 620.
22. Кукин А. Н., Сергеева Л. М. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наук. думка, 1975, с. 146.
23. McMaster L. P. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 760.
24. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 889.
25. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В. Докл. АН ССР, 1976, т. 231, № 2, с. 381.

**CORRELATION OF THERMODYNAMIC AND ADHESION PROPERTIES
OF FILLED BINARY POLYMER BLENDS**

Lipatov Yu. S., Shifrin V. V., Vasilenko O. I.

S u m m a r y

The correlation between thermodynamic and adhesion properties of filled binary polymer blends has been found. Introducing filler into the blend of two thermodynamically incompatible polymers results in the increase of thermodynamic stability, thermodynamic work of adhesion, adhesion strength to the solid surface and adhesion strength between components of filled binary blend. The existence of the evident correlation between the thermodynamic work of adhesion and thermodynamic stability of the filled binary blend and between adhesion properties and thermodynamic state of the polymer blend has been shown.