

Совместимость фазопереходного наполнителя с полимерной матрицей в композиционных теплоаккумулирующих материалах

Шабалина С.Г., Данилин В.Н.,

Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ)

Прогнозирование свойств материалов представляет интерес, когда используются новые комбинации фазопереходных веществ, наполнителей и связующих. Его следует рассматривать как необходимый этап первоначальной работы над композиционным материалом. Прогнозирование свойств композиционных ТАМ включает предварительную оценку двух параметров:

- оценку совместимости компонентов смеси;
- оценку влияния степени дисперсности и нефазопереходного наполнителя на физико-химические характеристики плавящегося компонента.

Процесс кристаллизации фазопереходных компонентов зависит от степени дисперсности фазопереходного наполнителя и от присутствия в нем неплавких добавок, таких как алюминиевая пудра, аэросил, нитрид бора, стеклосферы и т.п. В основном эти добавки изменяют кинетику кристаллизации, а не температуру фазового перехода. На процесс кристаллизации в присутствии наполнителей влияют два основных фактора: взаимодействие плавящегося компонента с наполнителем, вызывающее адсорбцию на поверхности раздела фаз, способствующих началу кристаллизации, а также само присутствие наполнителя, повышающего вязкость системы, что должно препятствовать протеканию кристаллизации. Указанные факторы предопределяются природой поверхности наполнителя и его концентрацией. При малом содержании наполнителя скорость кристаллизации возрастает, поскольку частицы наполнителя играют роль зародышей кристаллизации; с увеличением же концентрации наполнителя происходит торможение этого процесса, поскольку преобладающим становится увеличение вязкости системы.

Для обоснования критерия совместимости компонентов ТАМ можно использовать термодинамические соотношения, описывающие адгезию. Максимальное взаимодействие наблюдается в тех системах, для которых межфазная энергия $\sigma_{\text{ТЖ}}$ минимальна, т.е. поверхностное натяжение компонентов равно или его значения близки между собой. Предварительную оценку совместимости фазопереходного компонента и полимерной матрицы проводили по величине работы адгезии компонентов смеси, которая представляет собой свободную энергию Гиббса межфазного взаимодействия, и поверхностной свободной энергии системы.

Согласно уравнению Джирифалко – Гуда межфазное поверхностное натяжение и термодинамическую работу адгезии можно выразить зависимостью [1]:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\Phi\sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_2}, \quad (1)$$

$$W_a = 2\Phi\sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_2} = \sigma_2(1 + \cos \theta) \quad (2)$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение контактирующих фаз;

Φ – эмпирический параметр, который можно рассчитать теоретически через константу Гамахера и потенциал Ленарда-Джонса.

Для большого числа твердых полимеров и жидкостей

$$\Phi = 1 - 0.0075\sigma_{\text{тжс}}. \quad (3)$$

Если σ_1 и σ_2 заметно различны, то снижение энергии взаимодействия меньше для тех систем, в которых поверхностная энергия материала полимерной матрицы (адгезива) ниже, чем поверхностная энергия наполнителя (субстрата). В этом случае

$$\Phi = 0.5(1 + \cos \theta) \cdot \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Для полимера $\sigma_1 = 0.5 \cdot \sigma_2(1 + \cos \theta)$

Для использования предложенного подхода необходимы знания о поверхностном натяжении компонентов материала. В то же время данных о величине поверхностного натяжения в литературе недостаточно. В этом случае применяют

расчетные модели, основанные на представлениях о взаимодействии молекул на границе раздела фаз и на строении молекул вещества

Для веществ, поверхностное натяжение которых не известно, теоретическую оценку провели по уравнению [2]:

$$\sigma_2 \approx \frac{\Delta H_2^{ucn}}{2\pi} \left(\frac{M_2 \rho_2^2}{N_A} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где $\Delta H^{исп}$ – теплота испарения жидкости, Дж/моль; M – молекулярная масса жидкости, кг/кмоль; ρ – плотность жидкости, кг/м³; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

И по уравнению Маклеода—Сагдена [3]

$$\sigma_m^{1/4} = [P] \cdot (\rho_{ж} - \rho_{г}) \quad (6)$$

$\sigma_m^{1/4}$ – поверхностное натяжение жидкости; $[P]$ – паракор, $\rho_{ж}$, $\rho_{г}$ – плотности жидкой и газообразной фазы, соответственно.

Для оценки поверхностного натяжения смеси веществ использовали уравнение Маклеода—Сагдена [3]

$$\sigma_m^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_{ж} x_i - \rho_{г} y_i) \quad (7)$$

где $\sigma_m^{1/4}$ – поверхностное натяжение смеси; $[P_i]$ – паракор компонента i ; x_i , y_i – мольные доли компонента i в жидкой и газовой фазах, соответственно; $\rho_{ж}$, $\rho_{г}$ – плотности жидкой и твёрдой фазы, соответственно.

Поверхностное натяжение бинарных сплавов оценивали по формуле [4]

$$\sigma_{1,2} = \frac{(N_1 \sigma_1 + N_2 \sigma_2) \left(1 + \frac{\Delta H^{см}}{N_1 \Delta H_1^{ucn} + N_2 \Delta H_2^{ucn}} \right)}{\left(1 + \frac{\Delta H^{см}}{N_1 \Delta H_1^{ucn} + N_2 \Delta H_2^{bcg}} \right)^{2/3}}, \quad (8)$$

теплоты смешения компонентов по уравнению $\Delta H^{см} = \frac{N_1 V_1^0 N_2 V_2^0}{N_1 V_1^0 + N_2 V_2^0} a_{1,2}$

Поверхностное натяжение на границе раздела твердая фаза – собственный расплав оценивали по формуле

$$\sigma = \sigma_{ж/н} \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_{усл}} \quad (9)$$

Работу адгезии и энергию поверхности рассчитали по формулам:

$$\begin{aligned} w_{12} &\approx \frac{\Delta H_2^{усл}}{2\pi} \left(\frac{\mu_2 \rho_2^2}{N_A} \right)^{1/3} (1 + \cos \theta) \\ U_{12} &= \frac{\Delta H_2^{усл} \mu_2}{2N_A} (1 + \cos \theta) \\ V_{12} &= \frac{\Delta H_2^{усл}}{2N_A} \left(\mu_1^2 \mu_2 \frac{\rho_2^2}{\rho_1^2} \right)^{1/3} (1 + \cos \theta) \end{aligned} \quad (10)$$

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз полимерных и олигомерных веществ описывается различными теориями [5]. Гельфанд развил теорию Флори применительно к гетерогенным системам. По этой теории для полимеров мало отличающихся по полярности межфазное поверхностное натяжение может быть записано следующим образом:

$$\sigma_{12} = \left(\chi / 6 \right)^{1/2} \cdot \rho_o \cdot b k T \quad (11)$$

а для полимеров сильно отличающихся по полярности

$$\sigma_{12} = \left(\frac{\beta_A^3 - \beta_B^3}{\beta_A^2 - \beta_B^2} \right) \cdot \frac{2}{3} k T \alpha^{1/2} \quad (12)$$

где $\beta_A^2 = \frac{1}{6} \cdot \rho_{oA} b_A^2$

и $\beta_B^2 = \frac{1}{6} \cdot \rho_{oB} b_B^2$,

ρ_{oA} и ρ_{oB} – плотности фаз А и В,

ρ_o – плотность межфазного слоя,

χ – параметр взаимодействия Флори,

b – длина звена .

α определяют по уравнению Гильдебрандта:

$$\alpha = \left(\frac{1}{kT} \right) \cdot (\delta_A - \delta_B)^2$$

где δ_A и δ_B – плотности энергии когезии (параметры растворимости).

Зависимость поверхностного натяжения от размеров капли наполнителя оценивали по соотношению:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left(1 - 2 \frac{\delta}{R} \right) \quad (13)$$

где σ и σ_{∞} - поверхностное натяжение при конечном и бесконечно большом (плоская поверхность) радиусе кривизны;

δ – толщина поверхностного слоя.

R - радиус кривизны поверхности.

Для низкомолекулярных веществ толщина поверхностного слоя примерно равна 10^{-3} см., т.е. формула приобретает вид

$$\sigma = \sigma_{\infty} (1 - 2 \cdot 10^{-3} R^{-1})$$

Для высокомолекулярных веществ и олигомеров толщина адсорбционного слоя δ и степень полимеризации N связаны скейлинговым соотношением $\delta \sim N^{0.5}$ при $\delta > R$. Таки образом можно приблизительно оценить толщину адсорбционного слоя. В то же время известно [6], что для высокомолекулярных веществ и олигомеров поверхностное натяжение зависит от размера системы лишь при $d > 0,7$ см. Т.е для наполненных полимеров эта зависимость не является значимой т.к. радиус кривизны частичек ФПВ не превышает 0,1 см.

Прогнозирование проводят для жидкостей, т.е. для расплавленного состояния. Мы сравнили результаты прогнозирования по известной методике и формуле, предложенной выше. В таблице 1 приведены исходные данные и результаты расчета величины поверхностного натяжения для плавящихся наполнителей ТАМ.

Данные, полученные по двум моделям близки между собой, но отклонения от экспериментальных данных для всех веществ меньше у результатов, полученных по феноменологической модели.

Таблица 1. Свойства органических компонентов смесей

Вещество	Молекулярная масса, кг/кмоль	Плотность, $\cdot 10^{-3}$ кг/м ³	Плотность, кмоль/м ³ $\rho_L \cdot 10^3$	[P]	Теплота испарения, кДж/кг	Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²		
						по корреляции Маклеода-Сагдена	по уравнению (5)	справочные данные
Гексадекан	226,45	0,773	3.41	671	226,48	27.4	21,92	
Октадекан	254,5	0,790	3.05	751	214,36	27.52	21,64	
Трибутилфосфат	266.33	0,973	3.65	666.1	230,62	34.94	27,45	27,2
Эйкозан	282,56	0,7887	2.79	831	203,75	28.9	21,51	
Генэйкозан	296,65	0,791	2.67	871	196,15	29.24	21,09	
Пальмитиновая кислота	256,42	0,8414	3.28	689.3	237,11	26.12	25,31	
Пентадекановая кислота	242,39	0,8423	3.47	649.3	225,00	25.8	23,6	
ПЭГ-1000	1000	1,12	1.12	1419	448	63.7	43,3	41.3
ПЭГ-2000	2000	1,12	0.56	2782	224	59.07	57,37	42,3
ПЭГ-3000	3000	1,12	0.37	4146	149,3	55.37	43,78	42,5
ПЭГ-5000	5000	1,12	0.22	6873	225	52.6	43,8	43,0

Расчетные величины поверхностного натяжения бинарных сплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Поверхностное натяжение бинарных сплавов органических веществ

Состав сплава	Мас.доля компонента, %	Мольная доля компонента	$\Delta H_{\text{смешения}}$ Дж/моль	a_{12}	$\sigma_{\text{сплава}}$ Н/м
Пальмитиновая кислота-	50	0,49	9,5	0,128	24,4
пентадекановая кислота	50	0,51			
Октадекан-	50	0,54	29,99	0,311	21,4
генэйкозан	50	0,46			
ПЭГ2000 и	70	0,78	3520	8,45	42,45
ПЭГ-3000	30	0,22			
ПЭГ2000 и	30	0,4	4132	8,45	42,6
ПЭГ-3000	70	0,6			
ПЭГ2000 и	50	0,6	4526	8,448	42,5
ПЭГ-3000	50	0,4			

Нами проведены измерения краевого угла смачивания на границе раздела фаз полимер - фазопереходный наполнитель методом лежащей капли.

В качестве модельной поверхности было выбрано стекло. Результаты измерения приведены в таблице 3.

Таблица 3. Поверхностное натяжение ФПВ на границе со стеклом

Вещество	$(\text{Cos}\theta)_{\text{экс}}$		$\sigma_{1\text{экс}}$, Н/м		$\sigma_{1\text{теор}}$, Н/м
	(1)	(2)	(1)	(2)	
сплав октадекан - генэйкозан	0,2723	0,2558	24,1	30,0	21,3
сплав октадекан - парафин	0,5517	0,5141	21,3	22,4	-
октадекан	0,1529	0,1153	23,9	24,1	21,01
генэйкозан	0,1788	0,1762	22,4	20,2	21,9
пентадекановая кислота	0,2640	0,2395	30,0	26,2	25,8
пальмитиновая кислота	0,1413	0,1216	33,1	25,4	26,12
парафин	0,1110	0,0889	20,9	19,1	-
сплав пальмитиновой и пентадекановой кислот	0,7291	0,7150	29,5	27,0	24,4
ПЭГ-2000	0,43	0,48	41,3	45,3	42,3
ПЭГ-3000	0,30	0,40	30,0	32,0	42,5

Для полиоксиэтилена при температуре 140°C величина поверхностного натяжения равна 33.8 Н/м что подтверждено нашими результатами [7]. Различия в результатах экспериментального и теоретического определения величины поверхностного натяжения показывают, что расхождения составляют не более 15 %.

Результаты экспериментального определения адгезии на границе раздела фаз «связующее-наполнитель» приведены в таблице 4.

Таблица. 4. Параметры адгезионного взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы в ТАМ

Связующее	Наполнитель	$\text{Cos}\theta_{\text{экс}}$	$\sigma_{12 \text{ экс}}$	$\sigma_{1 \text{ экс}}$	$W_{\text{а экс}}$	$W_{\text{а теор}}$	Φ
Каучук СКТ	генэйкозан	0,7500	28,6	21,00	42,00	50,05	0,93
	октадекан	0,4747	18,30	16,223	32,45	26,99	0,76
	октадекан-генэйкозан	0,0157	38,02	15,23	30,47	38,62	0,61
	Парафин	0,2461	49,69	12,46	24,92	61,92	0,82
	октадекан- парафин	0,7103	40,33	19,15	38,31	68,98	0,99
	пальмитиновая кислота	0,3417	71,8	22,20	44,41	96,33	0,85
	пентадекановая	0,1140	47,95	16,82	33,65	53,42	0,69
Тиокольный каучук	Пентадекановая-пальмитиновая.	0,2615	42,27	18,60	37,22	53,32	0,74
	октадекан	0,6674	20,90	18,34	36,68	35,35	0,86
	генэйкозан	0,1661	44,84	13,99	27,99	24,59	0,74
	октадекан-генэйкозан	0,5123	30,18	22,68	45,37	32,36	0,80
	Пентадек.- пальмит	0,5175	88,14	22,38	44,77	36,72	1,0
	Пальмитиновая	0,3084	83,62	21,65	43,31	33,12	0,86
	пентадекановая	0,2063	41,50	18,22	36,43	28,47	0,71
Каучук СКТНФ	Пальмитиновая кислота	0,0922	41,5	18,22	36,43	28,47	0,68
	Пентадекановая кислота	0,1154	55,4	18,08	36,15	27,64	0,66

Продолжение таблицы 4.

Связующее	Наполнитель	$\text{Cos}\theta$	$\sigma_{12 \text{ экс}}$	$\sigma_{1 \text{ экс}}$	$W_{\text{а экс}}$	$W_{\text{а}}$	Φ	
		экс				теор		
	Сплав пальмитиновой и пентадекановой кислоты	0,7894	38,6	16,84	33,69	26,32	0,92	
	ПЭГ-3000	0,0744	10,4	22,83	45,66	59,49	0,46	
Эпоксидная смола ЭД-16	ПЭГ2000 и ПЭГ-3000 (70:30)	0,4235	77,52	30,21	60,43	81,28	0,86	
	ПЭГ2000 и ПЭГ-3000 (50:50)	0,6840	51,04	35,79	71,57	95,65	0,90	
	ПЭГ2000 и ПЭГ-3000 (30:70)	0,4866	66,27	31,66	63,33	83,70	0,85	
	ПЭГ2000	0,5420	111,91	32,61	65,23	88,46	0,99	
	ПЭГ3000	0,7765	88,92	37,75	75,50	98,36	1,05	
	Октадекан	0,4747	18,50	15,22	31,45	24,65	0,46	
	Полиуретан	пальмитиновая кислота	0,5034	78,45	24,88	49,76	38,05	0,95
		пентадекановая кислота	0,6314	42,60	24,63	49,27	38,50	0,91
пальмитиновая кислота и пентадекановая кислота		0,5121	35,93	22,30	44,61	36,59	0,93	
парафин		0,4497	57,77	14,50	28,99	30,44	0,96	
ПЭГ2000 и ПЭГ-3000 (30:70)		0,2783	86,89	27,23	54,46	71,97	0,81	
ПЭГ2000 и ПЭГ-3000 (50:50)		0,4599	69,72	31,02	62,05	82,92	0,86	
ПЭГ2000 и ПЭГ-3000 (70:30)		0,5886	70,81	33,72	67,44	90,71	0,92	
ПЭГ2000		0,5874	92,02	33,57	67,15	91,07	0,97	
	ПЭГ 3000	0,5883	88,12	33,75	67,50	87,94	0,96	

В таблице 5 приведены данные по удерживающей способности полимерной матрицы при степени наполнения 50 об. %.

Таблица 5. Удерживающая способность матрицы и параметр Φ

Наполнитель	Полимерное связующее	Потери наполнителя после термообработки, мас. %	Φ	Прочность при сжатии при $T < T_{пл.}$ наполнителя, МПа
ПЭГ-2000	Эпоксидная смола	5,2	0,99	17,2
Октадекан	Эпоксидная смола	8,4	0,46	15,8
Пальмитиновая кислота	СКТНФ	7,2	0,66	0,9
ПЭГ-2000	СКТНФ	6,3	0,46	0,8

Для расчета по теории Гельфанда необходимо знать параметры макромолекулы. Для большинства полимеров сегмент Куна находится в интервале 2-3 нм, а размер звена b – 0,2 – 0,3 нм. Данные для расчета приведены в таблице 4. .

Таблица 6. Параметры цепи некоторых линейных полимеров[8]

Полимер	Формула звена	Сегмент Куна A , нм	Число мономерных звеньев в сегменте.	Размер звена b , нм
Полиэтиленгликоль	-O-CH ₂ CH ₂ -	1,5	5	0,3
Полиэтилен	-CH ₂ CH ₂ -	2,0	8,3	0,24
Полидиметилсилоксан	-Si(CH ₃) ₂ – O-	1,0 – 1,4	4 - 5	0,25-0,28

В таблице 7. приведены параметры растворимости некоторых полимеров и олигомеров

Таблица 7. Параметры растворимости некоторых полимеров и низкомолекулярных соединений

Вещество	$\delta_i = (\Delta H_{i}^{исп}/V_i)^{0.5}$	Вещество	$\delta_i = (\Delta H_{i}^{исп}/V_i)^{0.5}$
Полидиметилсилоксан	14,6	Пальмитиновая кислота	14,22
Полиэтилен	15,9	Пентадекановая кислота	13,74

Эпоксидная смола	21,8	Октадекан	12,9
Полиоксиметилен	22,0	Эйкозан	12,29
Полиуретан	20-21	Генэйкозан	12,46
Полиэтиленоксид	20,4	Тридекановая кислота	14,32

Результаты расчета по теории Гельфанда приведены в таблице 8.

Таблица. 8. Сравнение экспериментальных и расчетных значений межфазного натяжения на границе раздела фаз полимер-наполнитель

Контактирующие вещества		Межфазное натяжение, Н/м		$\alpha * 10^{-3}, \text{м}^{-3}$
Материал непрерывной фазы	Диспергированное ФПВ	$\sigma_{12 \text{ теор}} * 10^3$	$\sigma_{12 \text{ экс}} * 10^3$	
Эпоксидная смола	ПЭГ 3000	107	88	0,8
Эпоксидная смола	Полиоксиметилен	4,13	4,63	0,127
Полиуретан	ПЭГ 3000	31,4	88,12	0.86
Полиуретан	Пальмитиновая кислота	46,3	78,45	0.815

Анализ полученных данных показал, что теоретическая оценка адгезионного взаимодействия полимерных связующих коррелирует с экспериментальными результатами в пределах 20 %. Предварительный теоретический расчет позволяет произвести подбор пар связующее – наполнитель без проведения предварительных экспериментов. В качестве критерия для оценки совместимости предложено использовать величину Φ , которая в случае нефазопереходных наполнителей характеризует механическую прочность материала, а в случае ТАМ-удерживающую способность матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров.- М.: Химия, 1991.-260 с.
2. Матюхин С.И., Фроленков К.Ф., Антонов О.Н., Игошин В.М. Поверхностное натяжение и адгезионные свойства тонкопленочных покрытий.-

3 Рид Р., Шервуд Т., Праусниц Дж. Свойства газов и жидкостей.-Л.: Химия, 1982, 592 с.

4. Данилин В.Н., Срывалин И.Т., Боровский А.Б. Прогнозирование поверхностного натяжения на границе пар-жидкость легкоплавких сплавов по параметрам чистых компонентов.- Тезисы научных сообщений V Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч.1. Теория жидких и аморфных металлов, Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983, с.286-286.

5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров.-М.: Химия, 1980,304 с.

6. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование.- М.: Химия, 1980.-216 с.

7. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. -М.. Высшая школа, 1992.-512 с.