

Д. В. Ежов, магистрант,
В. В. Климов, канд. хим. наук, доц.,
А. Н. Гайдадин, канд. тех. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

НОВЫЙ ПОДХОД В ИССЛЕДОВАНИИ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПАР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В современном высокотехнологическом мире всё более остро возникает вопрос совместимости полимеров в различных отраслях промышленности. Создание смесей полимеров обычно мотивировано очень важной целью – приданием будущему изделию уникальных свойств, отличных от аналогов, изготовленных из одного полимера. Примером тому выступают полимерные электролиты, которые активно разрабатываются и изучаются по всему миру, как потенциальное будущее химических источников тока.

Традиционно разработка полимерных электролитов сводится к выбору полимерной матрицы, а также генератора иона – солей металлов. При этом выбор полимера обосновывается его строением, механической устойчивостью и возможностью взаимодействия с ионами металлов [1, 2]. Но более перспективными выступают электролиты на основе двух полимеров с различными степенями совместимости [3–5]. Их большая эффективность, по нашему мнению, связана с образованием межфазного слоя в электролитной матрице и диффузии в него ионов, возникших при сольватации соли.

Подходы к прогнозу совместимости полимеров постоянно улучшаются, однако большая их часть основана на оценке параметров совместимости, определяемых по теории Флори-Хаггинса [6]. Например, широко распространённый метод Аскадского [7], определяющий изменение изобарно-изотермического потенциала в зависимости от соотношения полимеров в промежутке между температурами деформации и стеклования, что представлено в одной из наших предыдущих работ [8].

Вышеперечисленная группа методов несовершенна, так как построена на расчёте энергетических инкрементов отдельных атомов или атомных группировок, что не отражает действительного строения макромолекул. Поэтому более перспективными выступают квантово-химические методы расчёта, позволяющие с большей точностью рассчитывать свойства молекулярных систем с учётом закономерностей, свойственных соединениям. Одним из наиболее подходящих для прогноза совместимости квантовохимических методов выступает полу-

эмпирический РМЗ, созданный специально для расчёта органических молекул. При этом расчётные модели полимеров должны соответствовать длинам сегментов Куна того или иного полимера для учёта гибкости макромолекул в расчёте [9].

В настоящей работе был проведён расчётный прогноз совместимости полуэмпирическим методом РМЗ в программном пакете HyperChem v. 8.0 (HyperChem for Windows AC Release 8.0. HyperCube Inc. 2007 s/n 12-800- 1501700060). При проведении расчётов выбраны соотношения [полимер 1]:[полимер 2] = 2:1, 1:1 и 1:2 по числу сегментов Куна в виртуальной расчётной модели.

Критерием совместимости полимерной пары предлагается использовать изменение полной энергии системы, которая рассчитывается по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{смеси}} - (E_a + E_b), \quad (1)$$

где $E_{\text{смеси}}$ – полная энергия полимерной пары, ккал/моль, $E_{a,b}$ – полные энергии отдельных полимеров а и b, ккал/моль.

Условием совместимости выбрано отрицательное значение изменения полной энергии системы ΔE , что аналогично самопроизвольно протекающим реакциям и саморегулирующимся системам, оцениваемым по величине изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG .

Выбор полимеров обосновывался их функциональным назначением и наличием экспериментальных данных о совместимости. Расчёт проводился как в чистом рабочем поле программы, так и в периодическом боксе (рис.1), с условиями, позволяющими аппроксимировать условно бесконечную систему к размерам элементарной ячейки.

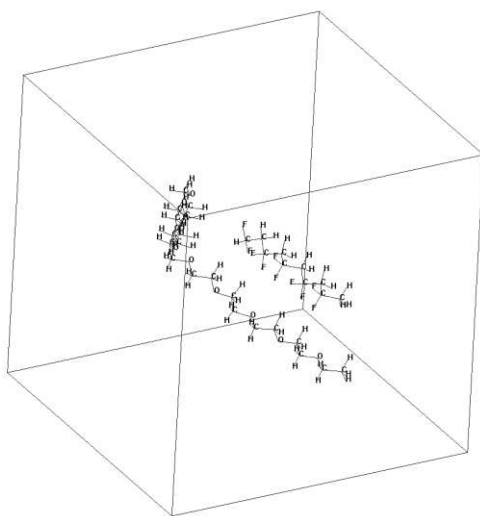


Рисунок 1 – Виртуальная расчётная модель ПВДФ-ПЭО в периодическом боксе

Таким образом, макромолекула полимера может быть обоснованно представлена расчётной схемой. Приближение предполагает, что расчётные сегменты при перемещении за границу бокса не покидают его, а «выходят» из его противоположной грани, участвуя дальше в расчёте. В отличие от расчёта в чистом рабочем поле программы, расчёт в боксе исключает свободное пространство. Данное допущение исходных данных соответствует системам полимер-полимер, представляющим собой сплавы или смеси полимеров [10].

Таблица 1 – Результаты совместимости полимерных пар полуэмпирическим методом РМЗ в «чистом рабочем поле» программы и с использованием периодического бокса

Соотношение полимеров		Параметры системы					
		Е _а ккал/ моль	Е _б ккал/ моль	Е _{Системы} , ккал/ моль	ΔЕ, ккал/ моль	Е _{Системы} (бокс), ккал/моль	ΔЕ (бокс), ккал/ моль
СКЭП	ПЭ						
2	1	–137913,0	–55588,2	–193506,0	–4,8	–193506,0	–4,8
1	1	–62447,7	–55588,2	–118041,0	–5,1	–118042,0	–6,1
1	2	–62447,7	–110474,0	–172921,0	0,7	–172911,0	10,7
ПВДФ	ПЭО						
2	1	–265725,0	–68802,0	–334235,0	292,3	–334232,0	295,3
1	1	–133067,0	–68802,0	–201870,0	–0,7	–201870,0	–0,7
1	2	–133067,0	–136892,0	–269967,0	–8,0	–269961,0	–2,0
ГБНК	ПЭО						
2	1	–268545,0	–68802,3	–337570,0	–222,7	–337568,0	–220,7
1	1	–134632,0	–68802,3	–203653,0	–218,7	–203654,0	–219,7
1	2	–134632,0	–136892,0	–271941,0	–417,0	–271940,2	–416,2

По данным таблицы видно, что совместимость наблюдается для пар СКЭП-ПЭ и ГБНК-ПЭО во всех соотношениях при расчёте в чистом рабочем поле программы, а также с использованием периодического бокса. Для пары ПВДФ-ПЭО совместимость наблюдается при соотношениях 1:1 и 1:2 для обоих методов расчёта.

Прогноз совместимости по изменению полной энергии системы может применяться для различных соотношений полимеров с электроотрицательными группами. Для полимеров, не содержащих электроотрицательных групп, устойчивость результатов падает, что может быть связано с различием числа мономерных звеньев в сегментах Куна полимера и сополимера, используемых при про-

гнозе. Также стоит отметить бесперспективность применения полимеров без электроотрицательных групп для разработки полимерных электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития / О. В. Ярмоленко, К. Г. Хамтуллина // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 3. – С. 59–76.
2. Новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата для литиевых источников тока / К. Г. Ишмухаметова, О. В. Ярмоленко, Л. М. Богданова [и др.] // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 594–599.
3. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries / A. Manuel Stephan, K. S. Nahm // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 5952–5964.
4. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries // Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma [and other] // Polymers. – 2018. – V. 10. – №11. – P. 1–13.
5. A trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi [and other] // Journal of Materials Chemistry. – 2013. – V. 26. – P. 7790–7797.
6. Прогнозирование совместимости полимеров, анализ состава микрофаз и ряда свойств смесей / А. А. Аскадский, Т. А. Мацеевич, М. Н. Попова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57. – С. 162–175.
7. Введение в физикохимию полимеров / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
8. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, Д. В. Ежов [и др.] // Химическая технология и техника: материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. – Минск: БГТУ, 2023. – 401 с.
9. Лачинов М. Б., Литманович Е. А., Пшежецкий В. С. Общие представления о полимерах. Кафедра высокомолекулярных соединений МГУ. – Москва, 2003. – 30 с.
10. Кулезнев В. Н. Смеси и сплавы полимеров. – СПб: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.