

## Эффекты механического размягчения и упрочнения пористых полимерных пленок в растворителях

© А.В. Максимов, О.Г. Максимова, А.А. Никоноров

Череповецкий государственный университет,  
Череповец, Россия

E-mail: a\_v\_maximov@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 мая 2023 г.

В окончательной редакции 22 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Для описания механических свойств пористых полимерных пленок в хороших растворителях использована теория Гросберга–Хохлова. Показано, как и в известной теории растворов Флори, учет эффектов набухания пленок и вовлечения в них растворителя, позволяет обнаружить области механического размягчения и упрочнения пленок. В обеих теориях получены сходные зависимости коэффициента Пуассона от параметра взаимодействия Флори–Хаггинса, которые позволяют подобрать идеальный растворитель ( $\theta$  растворитель), в котором модуль Юнга пленки такой же или больше, чем для сухой пленки.

**Ключевые слова:** 2-е вириальное приближение, полимерная пористая пленка, модуль Юнга, степень набухания,  $\theta$ -растворитель, порозластический эффект, литий-ионные аккумуляторы.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56752.5161k

Механическая стабильность полимерных компонентов может играть важную роль в долгосрочной работе различных устройств [1], например, пористых пленочных сепараторов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). В работах [2,3] экспериментальные измерения толщины и модуля упругости полипропиленовых (ПП) пленок-сепараторов показали, что изменение модуля Юнга сепаратора в хороших растворителях может быть связано с набуханием пленок [2], и объяснили эти результаты на основе тщательного анализа параметров Гильдебранда и Флори–Хаггинса [3]. Однако, было обнаружено, что с одной стороны, некоторые растворители, такие как диметил-и диэтилкарбонат и этилацетат, вызывают заметное снижение механических свойств (т.е. размягчение) сепаратора. С другой стороны, авторы работ [2,3] не смогли объяснить, почему в других растворителях, таких как пропиленкарбонат и ацетонитрил, сепаратор сохранял механические свойства сухой пленки или даже улучшал их, т.е. происходил так называемый порозластический эффект [4]. Для объяснения этих результатов в данной работе во 2-м вириальном приближении будет разработана феноменологическая теория упругости пористых полимерных пленок в растворителях.

Простейшей физической моделью набухания непористых полимеров под действием растворителей является модель гауссовых субцепей „бусинки на нитке“ [5], которую можно описать уравнением Флори для коэффициента набухания  $\alpha \equiv R/N^{0.5}a$ , где  $N$  — число субцепей в цепи, а параметры  $a$  и  $R$  — среднеквадратичные расстояния между соседними бусинками и концами цепи. В этой модели свободная энергия набухшей пленки, содержащей  $n$  полимерных цепей (клубков), характеризуемых среднеквадратичными размерами  $R$ , имеет вид [5]:

$$F \equiv \frac{3kTn}{2} \left[ \frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2} + \frac{BN^2}{2\pi R^3} \right]. \quad (1)$$

В формуле (1)  $T$  — абсолютная температура,  $B$  — второй вириальный коэффициент, первое и второе слагаемые характеризуют соответственно энтропийную упругость пленки при ее растяжении и сжатии, а третье — связано с изменением концентрации цепей в ее объеме.

Считаем, что для пористых набухших полимерных пленок, как и для сеточных систем, достаточно крупные участки цепей (субцепи) деформируются одинаково вместе с самим образцом пленки, т.е., если до деформации вектор расстояния между концами цепи  $\mathbf{R}_1$  имеет координаты  $\{R_{1x}, R_{1y}, R_{1z}\}$ , то после деформации его координаты определяются как

$$R_{2x} = \lambda_x R_{1x}, \quad R_{2y} = \lambda_y R_{1y}, \quad R_{2z} = \lambda_z R_{1z}, \quad (2)$$

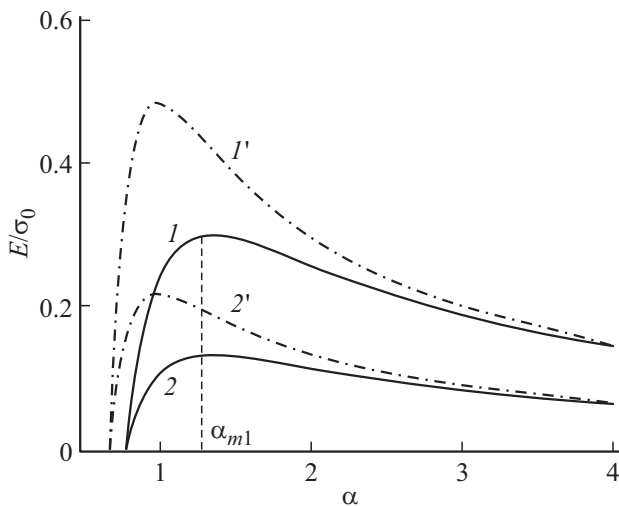
где  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  — абсолютные деформации пленки в направлениях  $x, y$  и  $z$  соответственно.

Однако, в отличие от сеточных систем, при деформации которых сохраняется их объем ( $V_2 = V_1$ ) [5], при деформации образцов пористых полимерных пленок он может меняться ( $V_2 \neq V_1$ ). Анизотропию относительных деформаций пленки в различных ее направлениях, характеризует коэффициент Пуассона

$$\mu = -(\lambda_x - 1)/(\lambda_z - 1), \quad (0 \leq \mu \leq 0.5).$$

Для одноосного сжатия образца полимерной пленки (вдоль оси  $z$ ) коэффициенты в соотношениях (2) имеют вид:  $\lambda_x = \lambda_y = 1 - \mu(\lambda_z - 1) > 1$ , где  $\lambda = \lambda_z < 1$ . При такой деформации изменение ее свободной энергии  $\Delta F \equiv F(R_2) - F(R_1)$  в теории Гросберга–Хохлова [5] определяется как

$$\Delta F = \frac{3kTn}{2} \left[ \frac{1}{Na^2} (R_2^2 - R_1^2) + \frac{Na^2}{R^2} \left( \frac{1}{R_2^2} - \frac{1}{R_1^2} \right) + \frac{BN^2}{2\pi} \left( \frac{1}{R_2^3} - \frac{1}{R_1^3} \right) \right]. \quad (3)$$



**Рис. 1.** Зависимости приведенного модуля Юнга  $E/\sigma_0$  от коэффициента набухания  $\alpha$  в теории Флори (1, 2) и Гроссберга–Хохлова (1', 2') при  $\mu = 0.2$  (1, 1'), 0.3 (2, 2'). В области ( $1 < \alpha < \alpha_{m1}$ ) в теории Флори возможен порозластический эффект ( $\alpha_{m1} \sim 1.342$ ).

В формуле (3)  $R_1$  и  $R_2$  — размеры цепи до и после сжатия соответственно, а число субцепей  $n = \nu V$  в образце пленки при ее деформации предполагается инвариантной величиной, т.е.  $\nu_1 V_1 = \nu_2 V_2 = \nu_0 V_0$ , где  $\nu_0 = n/V_0$  — число цепей в единице объема сухой ненабухшей пленки,  $V_1 = \alpha^3 V_0$  и  $V_0$  — объемы набухшей и сухой пленки соответственно.

Изменение свободной энергии (3) и уравнение состояния в теории Гроссберга–Хохлова [5] для коэффициента набухания пленки  $\alpha$  позволяют рассчитать зависимость напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$  набухшей пленки (вдоль оси  $z$ ) по формуле  $\sigma = (1/V_1) \partial \Delta F / \partial \varepsilon$ . Получим

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\alpha^3} A(\varepsilon, \mu) \left[ \alpha^2 \left( 1 - \frac{1}{C^{2.5}(\varepsilon, \mu)} \right) - \frac{1}{\alpha^2} \left( \frac{1}{C^2(\varepsilon, \mu)} - \frac{1}{C^{2.5}(\varepsilon, \mu)} \right) \right], \quad (4)$$

где функции

$$C(\varepsilon, \mu) = [(1 + \varepsilon)^2 + 2(1 - \mu\varepsilon)^2] / 3 \\ = 1 + [2\varepsilon(1 - 2\mu) + \varepsilon^2(1 + 2\mu^2)] / 3$$

$$A(\varepsilon, \mu) = \frac{3}{2} \frac{dC(\varepsilon, \mu)}{d\varepsilon} = 1 - 2\mu + \varepsilon(1 + 2\mu^2),$$

а параметр  $\sigma_0 = kT\nu_0$ .

Поэтому модуль Юнга пленки в растворителе постоянен, и он равен

$$E(\alpha) = \frac{E_0(\mu)}{\alpha^3} \left( 5\alpha^2 - \frac{1}{\alpha^2} \right), \quad \alpha \geq 1/\sqrt[4]{5} \approx 0.669. \quad (5)$$

В формуле (5) функция  $E_0(\mu) = \frac{5}{3} \sigma_0 (1 - 2\mu)^2$ . Для сухой непористой ПП-пленки с поликристаллической

структурой значение  $\mu = 0.3$ , коэффициент набухания  $\alpha = 1$ , и модуль Юнга  $E(1) = 4E_0(\mu)$ , что приводит к значению  $\sigma_0 = 3E_0/8 = 92.63$  МПа. Максимальное значение модуля Юнга

$$E_m = 0.8E_0 \approx 1.33\sigma_0(1 - 2\mu)^2$$

реализуется при  $\alpha = 1$  (рис. 1), что соответствует сухой пленке или пленке в  $\theta$ -растворителе. Величина  $E_m$  монотонно уменьшается с увеличением коэффициента Пуассона  $\mu$  от значений  $E_0 = 1.33\sigma_0$  (при  $\mu = 0$ ) соответственно до нуля (при  $\mu = 0.5$ ).

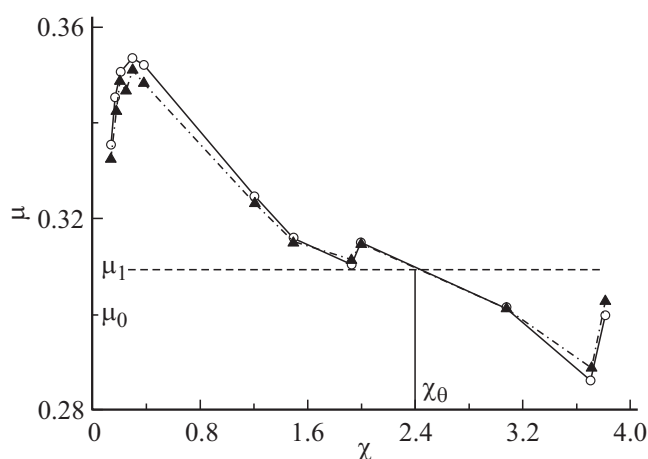
В области  $\alpha > \alpha_{m1}$  в обеих теориях модуль Юнга  $E$  монотонно уменьшается до нуля с увеличением степени набухания  $\alpha$  (рис. 1) по одному и тому же асимптотическому закону  $5\sigma_0(1 - 2\mu)^2/3\alpha$ , т.е. образец размягчается, что качественно подтверждает данные экспериментов [2,3]. В теории Гроссберга–Хохлова модуль Юнга набухшей пленки ( $\alpha > 1$ ) всегда меньше модуля Юнга сухой пленки ( $\alpha = 1$ ), и эффект упрочнения пористых полимерных пленок (пороэластический эффект) невозможен в никаких хороших растворителях.

Однако в теории Флори в области  $1 < \alpha < \alpha_{m1}$ , т.е. для растворителей, близких к  $\Theta$ -растворителям, модуль Юнга даже увеличивается, т.е. имеет место порозластический эффект, предсказанный с помощью моделирования [4], при котором в некоторых растворителях (пропиленкарбонат и ацетонитрил) этот же сепаратор сохраняет или даже улучшает свои механические свойства вследствие вытеснения растворителя из пористой полимерной пленки.

Зависимости модуля Юнга в теориях Гроссберга–Хохлова и Флори медленно убывают с ростом набухания, поэтому не объясняют количественно экспериментальные значения модуля Юнга, измеренные в работах [2,3], где показано, что даже небольшое набухание (в пределах 1.04) пористых ПП-пленок в большинстве хороших растворителей приводит к заметному изменению уменьшению (на 50%) модуля Юнга и заметному их „размягчению“.

Поэтому авторы предполагают, что набухание пленки приводит к изменению ее структуры, это значит, коэффициент Пуассона  $\mu$  пленки в обеих теориях зависит от параметра взаимодействия Флори–Хаггинса  $\chi$ . Эти зависимости можно получить полуэмпирически, подставляя в левую часть уравнения (5) экспериментальные значения модуля Юнга, измеренные для растворителей с известным значением параметра  $\chi$ , а из правой части — вычисляя значения  $\mu$ . Полученные таким образом зависимости  $\mu(\chi)$  представлены на рис. 2.

Видно, что при малых значениях  $\chi < 0.6$  коэффициент Пуассона  $\mu$  пленки монотонно возрастает. Это значит, что доля растворителя, вовлеченного в пленку, также увеличивается, что приводит к заметному ее „размягчению“. И только, начиная с пентана (при  $\chi > 0.6$ ) зависимости  $\mu(\chi)$  монотонно убывают. Для идеального ( $\theta$ -) растворителя, в которых отсутствует набухание ( $\alpha = 1$ ), значения  $\chi_\theta = 2.25$  (в теории Флори [6]) и



**Рис. 2.** Полуэмпирические зависимости коэффициента Пуассона от параметра взаимодействия Флори–Хаггинса  $\chi$ ; в теории Флори (○) и Гросберга–Хохлова (▲).

$\chi_\theta = 2.39$  (в теории Гросберга–Хохлова [7]). Поэтому точка пересечения зависимости  $\mu(\chi)$  с вертикальной линией  $\chi = \chi_\theta$  дает возможность уточнить значение коэффициента Пуассона, уже для сухой пористой ПП-пленки:  $\mu_1 = 0.31$  (напомним, что, для сухой непористой ПП-пленки  $\mu_0 = 0.3$ ). Область значений параметра  $\chi$  для растворителей, в которых возможен порозластический эффект и происходит упрочнение пленки, соответствует точкам, которые лежат ниже прямой  $\mu = 0.31$ . Для ПП-пленок это растворители ацетонитрил ( $\chi = 3.07$ ) и пропиленкарбонат ( $\chi = 3.7$ ).

Результаты подтверждают слабую корреляцию между набуханием ПП-пленок-сепараторов и уменьшением их модуля упругости в большинстве хороших растворителей, которая была обнаружена экспериментально [2,3]. Показано, что основной причиной размягчения пленок является не набухание пленки, а вовлечение растворителя в сепаратор. Совместный учет этих эффектов позволил согласовать экспериментальные значения модуля Юнга с теоретическими расчетами, как в теории Гросберга–Хохлова, так и в теории Флори, и предложить метод для подбора идеального растворителя, в котором ее модуль Юнга такой же или больше, чем для сухой пленки.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R.A. Gerasimov, V.A. Eremeyev, T.O. Petrova, O.G. Maksimova, A.V. Maksimov. In: Wave dynamics and mechanics of composites for microstructured materials and metamaterials / Ed. Mezhlum A. Sumbatyan. Springer Ser. In: Advanced Structured Materials. Springer, Berlin–Heidelberg (2017). 59. P. 35. DOI: 10.1007/978-981-10-3797-9\_3

- [2] G.Y. Gor, J. Cannarella, J.H. Prevost, C.B.J. Arnold. *Electrochem. Soc.* **161**, 11, F3065 (2014). DOI:10.1149/2.0111411jes
- [3] G.Y. Gor, J. Cannarella, A. Vishnyakov, C.B. Arnold. *J. Power Sources* **294**, 10, 167 (2015). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.028
- [4] C.T. Love. *J. Power Sources* **196**, 5, 2905 (2011). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.083
- [5] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, М. (1989). P. 34.
- [6] A.V. Maksimov, M. Molina, O.G. Maksimova, G.Y. Gor. *ACS Appl. Polymer Mater.* **5**, 1, 2026 (2023). DOI: 10.1021/acsapm.2c02074.
- [7] А.В. Максимов, О.Г. Максимова. *Материалы XXV Международ. конф. „Релаксационные явления в твердых телах“ / Отв. ред. Л.Н. Коротков. Воронеж (2022) С. 18.* [http://www.nanometer.ru/2015/04/15/relaksacia\\_464098.html](http://www.nanometer.ru/2015/04/15/relaksacia_464098.html)

Редактор Т.Н. Василевская