

О ВЗАЙМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

V. МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЕ СОВМЕЩЕНИЕ

Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова

Известно, что смеси полимеров можно получить различными способами. Однако все множество таких смесей легко разделяется на две большие группы. К первой из них можно отнести смеси любого происхождения, если только при смешении не произошло химического изменения молекул. Подобного рода смеси полимеров — это по существу либо подлинные растворы полимера в полимере, либо микрогетерогенные системы; они подробно рассмотрены в работах [1—5], а также [6—10]*. Во вторую группу входят смеси полимеров, полученные при одновременном изменении строения их молекул. При интенсивных механических воздействиях цепные молекулы смешиваемых полимеров разрываются, как известно, на макрорадикалы [11—15], которые комбинируют друг с другом или инициируют полимеризацию мономерных соединений, если они содержались в полимере. Яркий пример такого типа смесей — полученные при помощи механических воздействий блок-полимеры и привитые полимеры [16—20].

Открытое недавно явление химической текучести [21—23] непосредственно связано с возможностью получать смеси второго типа даже из пространственно-структурных исходных полимеров.

Таким образом, смесь двух полимеров может быть получена по крайней мере в трех различных формах: истинного раствора полимера в полимере, микрогетерогенной смеси различных сортов цепных молекул (совместимость без взаимной растворимости) и механо-химически модифицированной смеси цепных молекул (блок-сополимеры). Зависимость свойств первых двух форм смесей от состава и строения смешиваемых полимеров подвергалась изучению, в то время как зависимость свойств смесей, полученных механо-химическими методами от состава исходных полимеров и режима переработки, пока исследована мало и почти не сопоставлена со свойствами смесей того же состава, но полученных перемешиванием молекул без химических изменений. Задача данного исследования — установить основные данные в этой области.

Объекты и методы исследования

Для опытов были выбраны смеси бутадиенового каучука (СКБ) с бутадиенстирольным каучуком (СКС-30А), так как ранее [1—4] было показано, что подобного рода системы обладают рядом аномалий, а резины, полученные на основе комбинаций этих каучуков, микрогетерогенны.

* Заметим, что в работах Алексеенко с сотр. содержится ошибочный тезис о решающей роли полярности полимеров для их совместимости. Как следует из теории, развитой одним из авторов данной статьи [1—5], взаимная растворимость определяется тепловым эффектом смешения, который только частично зависит от полярности смешиваемых полимеров.

Поскольку ранее изучался каучук СКС-30, мы повторили аналогичные исследования для смесей СКБ, не содержащего антиоксидантов, с СКС-30А.

Каучуки перерабатывали на микровальцах (размером 180×30 мм, с фрикцион 1 : 1,11), на рифайнер-вальцах (размером 405×146 мм, с фрикцион 1 : 1,22), а также на специальном модификаторе полимеров (тип «улитка»), описанном ранее [24]. Воздействующие на полимер металлические части аппаратуры интенсивно охлаждали холодной водой. Если применяли модификатор, перерабатываемые каучуки находились либо на воздухе, либо в азоте, специально очищенном от кислорода.

В таких условиях изготавливали смеси каучуков в различных соотношениях, а также соответствующие сырье резиновые смеси. Длительность переработки менялась от 5 до 60 минут. Полученные смеси каучуков растворяли и изучали поведение этих растворов, а также (для сравнения) поведение смесей растворов из этих каучуков.

Комбинированные резиновые смеси составляли двумя способами; либо в исходные каучуки вводили необходимые ингредиенты и полученные таким образом сырье резиновые смеси комбинировали*, либо в уже готовую смесь каучуков вводили соответствующие ингредиенты**.

У готовых резин стандартными механическими методами определяли сопротивление разрыву, относительное и остаточное удлинения, модуль 200% и модуль 300% (т. е. напряжения при деформациях растяжения, равных 200 и 300%) и усталостную прочность при многократной деформации растяжения (максимальная деформация 100% при частоте 250 циклов в минуту при комнатной температуре).

Результаты измерений

Как и следовало ожидать, зависимости механических свойств от состава для систем СКБ с СКС-30А и СКБ с СКС-30 совершенно аналогичны, что видно из сравнения рис. 1, б с соответствующим рисунком из [1]. На рис. 1, а показаны те же зависимости для резин, изготовленных из той же смеси, подвергнутой значительно более длительному вальцеванию при совмещении.

Как видно из рисунка (кривые рис. а, б), наблюдавшиеся максимумы и минимумы, расположенные при соотношении СКС-30А с СКБ 1 : 3, сохраняются и при больших временах вальцевания.

Здесь же следует отметить, что смеси 5%-ных растворов этих каучуков в бензоле (а также в бензине) делятся на две фазы. Таким образом, поведение каучука СКС-30А не отличается от поведения каучука СКС-30, и все выводы, сделанные в работах [1—4] относительно взаимной растворимости СКС-30 и СКБ, верны и для системы СКС-30А и СКБ.

Поскольку можно было опасаться ингибирующего влияния примесей, имеющихся в обычных, технических каучуках, были проведены аналогичные опыты с несколько более чистыми каучуками, а именно с СКС-30А, не подвергнутым предварительной термопластикации и с СКБ без противостарителей и стабилизаторов.

Исследования привели к выводу, что общий характер зависимостей свойств таких резин от состава в основных чертах сохраняется, но на графиках наблюдается небольшое смещение положений максимумов и минимумов, а также некоторое их сглаживание (особенно при более длительных и более тяжелых механических воздействиях, например на рифайнер-вальцах).

В связи с этим было интересно испытать совмещение этих же каучуков в еще более жестких условиях механической переработки и при отсутствии

* Полученные этим способом смеси обозначаются как смеси типа I.

** Эти смеси в дальнейшем обозначаются как смеси типа II.

кислорода, способного активно взаимодействовать со свободными углеводородными радикалами. Это было осуществлено на модификаторе типа «улитка», в среде чистого азота. Приведенные на рисунке (кривые рис. *a*, *б*) результаты для резин, полученных из смесей типа I и II, ясно показывают значительное уменьшение аномалий зависимостей механических свойств от состава. Графики этих зависимостей имеют гораздо более плавный характер.

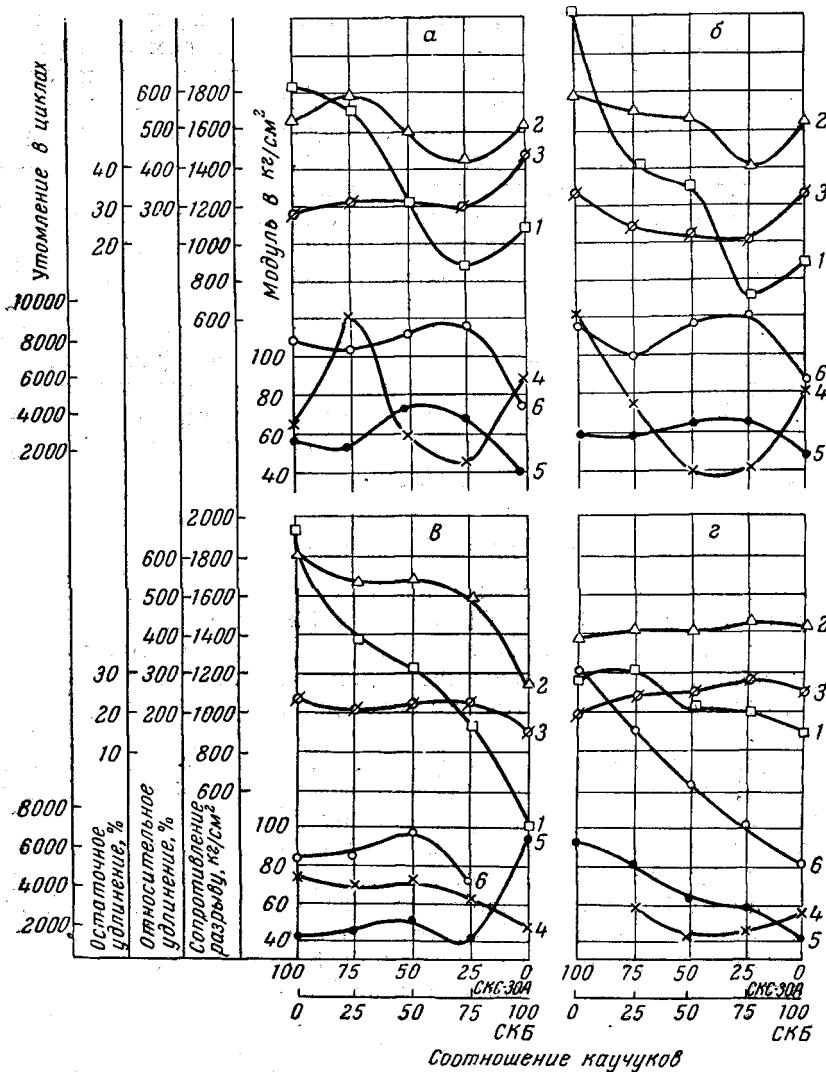


Рис. 1. Механические свойства комбинированных резин из СКС 30А-СКБ:
а, б — полученных при различной длительности вальцевания на микроВальцах, на воздухе (*а* — смесь готовили 60 мин, *б* — 5 мин); *в, г* — полученных разными способами на специальном модификаторе «улитка» в среде азота (*а* — смеси типа I, *б* — типа II).

1 — сопротивление разрыву, *2* — относительное удлинение, *3* — остаточное удлинение, *4* — утомление, *5* — модуль при 200%, *6* — при 300%.

Следует заметить, что переработка технических каучуков СКС-30А и СКБ в таких же, более тяжелых условиях и при отсутствии кислорода не устраивает характерных максимумов и минимумов на графиках зависимостей свойств от состава.

Обсуждение результатов

Изложенные выше данные свидетельствуют, что микрогетерогенные смеси полимеров, получаемые при совместной переработке каучуков СКС-30А и СКБ, могут быть в определенных условиях гомогенизированы. Последние сводятся, с одной стороны, к усилению величины и длительности механических воздействий, а с другой стороны — к устраниению какой-либо возможности ингибиравания свободных радикалов. Последнее условие требует очень чистых каучуков и изоляции смеси от кислорода, содержащегося как в окружающем воздухе, так и в самой смеси (в растворенном или окклюдированном состоянии). К сожалению, очень чистые каучуки, свободные от стабилизаторов, антиоксидантов и противоутомителей, химически мало стабильны и поэтому обладают неопределенной исходной структурой. Именно в связи с этим мы пользовались не до конца очищенными системами.

Тем не менее полученные результаты представляют, по нашему мнению, принципиальный интерес. Они доказывают, что даже уменьшение содержания ингибирующих примесей уже ощутимо влияет на характер смесей, образующихся при совместной переработке этих двух взаимно-нерасторимых полимеров. Из этого следует, что процессы смешения двух полимеров — это процессы, в которых происходит не только перемешивание цепных молекул, но их механический разрыв с образованием свободных радикалов, взаимодействующих между собой. Количество актов разрыва цепных молекул, естественно, зависит от интенсивности механических воздействий, а количество актов комбинаций радикалов может резко меняться в зависимости от чистоты смешиваемых полимеров. Короче говоря, процессы смешения полимеров и механические процессы получения блок-сополимеров имеют общую природу. Различие в том, что при смешении полимеров на вальцах или при помощи других смесителей интенсивность механических воздействий меньше, а ингибирующая роль кислорода воздуха и других примесей больше, чем в случае механо-химической блок-сополимеризации, при которой применяются специальные приемы тяжелой механической переработки в отсутствие кислорода и при использовании чистых полимеров.

Эти соображения подкреплены и исследованием поведения растворов полученных смесей каучуков. Во всех случаях, когда зависимости (свойство — состав) обнаруживали аномалии (наличие максимумов или минимумов), соответствующие растворы делились на две фазы. В случаях же, изображенных на рисунке (см. рис. 6, 2), когда аномалии свойств были выражены слабо, растворы не делились на фазы, а значительная часть смеси вообще оказывалась нерастворимой. Последнее обстоятельство исключает предположение об улучшенном обычном смешении в этих случаях и указывает на глубокое химическое изменение строения самих молекул смешиваемых полимеров.

Выводы

- При смешении двух полимеров наряду с перемешиванием молекул, которое, в зависимости от взаимной растворимости или нерастворимости, может приводить к гомогенным или микрогетерогенным системам, происходит и механо-химическое смешение, состоящее в образовании привитых и блок-сополимеров.

- Соотношение этих двух процессов смешения определяется интенсивностью и длительностью механических воздействий в процессе смешения, а также концентрацией примесей, способных ингибиовать свободные радикалы, образующиеся при смешении. Особое значение имеют специально вводимые в каучуки стабилизаторы, антиоксиданты и другие подобного рода добавки, а также кислород.

3. Обнаруженные ранее аномалии зависимостей механических свойств резин, изготовленных на основе комбинации двух взаимно-нерасторимых каучуков, могут быть уменьшены усилением роли механо-химического смешения. Это открывает пути для получения высококачественных смесей из взаимно-нерасторимых полимеров.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
8 IX 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Комская, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1529, 1956.
2. Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Комская, Ж. физ. химии, 30, 1746, 1956.
3. Г. В. Струминский, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1941, 1956.
4. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2144, 1956.
5. Г. Л. Слонимский, J. Polymer Sci., 30, 625, 1958.
6. Н. Томпра, Polymer solutions, London, 1956.
7. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, Докл. АН СССР, 95, 93, 1954.
8. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 17, 3, 1955.
9. Л. Е. Калинина, В. И. Алексеенко, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 19, 51, 1957.
10. А. Г. Шварц, Колloidn. ж., 18, 755, 1956.
11. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Ревцова, М. Льюис-Риера, Докл. АН СССР, 93, 523, 1953.
12. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Ревцова, М. Льюис-Риера, Сб. «Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости», Госхимиздат, 1955, стр. 100.
13. A. Henglein, Makromol. Chemie, 14, 128, 1954.
14. M. Pike, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
15. G. Auger, C. C. Moore, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 19, 1, 1956.
16. D. J. Angier, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 18, 129, 1955.
17. D. J. Angier, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 20, 235, 1956.
18. D. J. Angier, W. F. Watson, Trans. IRI, 33, 22, 1957.
19. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Хим. пром., 2, 13, 1957.
20. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 112, 485, 1957.
21. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 108, 662, 1956.
22. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Е. В. Ревцова, Ж. физ. химии, 30, 1903, 1956.
23. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 31, 1328, 1957.
24. F. W. Watson, D. Wilson, J. Sci. Instr. 31, 98, 1954.

MUTUAL SOLUBILITY OF POLYMERS. V. MECHANO-CHEMICAL COMPATIBILITY

G. L. Slonimskii, E. V. Reztsova

Summary

A study has been made of the properties of rubbers obtained on the basis of combinations of SKS-30A and SKB elastomers under various conditions of severe mechanical treatment in the presence and in the absence of oxygen.

It has been shown that alongside the mixing of the two polymers mechano-chemical blending takes place, analogous to the mechano-chemical process of preparing graft and block polymers. It has been shown that in the case of mutually insoluble polymers, depending upon the relation between these two mechanisms for the mixing of polymer chain molecules, one may obtain both the earlier investigated microheterogeneous mixtures possessing characteristic anomalous properties, as well as mixtures in which the anomalies are absent.