

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 12

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

B. Н. Кулезнев, К. М. Игнешева

Известно, что большинство полимеров несовместимы друг с другом, что выражается в неравновесности их смесей, наличии в смеси микрообластей, содержащих тот или иной полимер. Такие микрообласти, возникшие при смешении, далее не меняют свои размеры, вследствие высокой вязкости системы, и в последней не наблюдается макрорасслоения.

Известны многочисленные случаи применения в промышленности композиций несовместимых полимеров, имеющих удовлетворительные эксплуатационные свойства, что указывает на отсутствие необходимости стремиться обязательно к получению гомогенной смеси. Более того, ряд свойств смеси ухудшается при макромолекулярном смешении компонентов, по сравнению с обычной микронеоднородной смесью [1]. Все это указывает на важность исследования структуры таких систем.

В настоящей работе было предпринято исследование плотности смесей полимеров, полученных в разных условиях.

Экспериментальные данные

В качестве объектов исследования были выбраны технические полимеры: эмульсионный полиметилметакрилат (ПММА), блочный полистирол (ПСТ) и полихлоропрен (ПХП). ПСТ и ПММА дополнительно не очищали, а ПХП переосаждали метанолом из 2%-ного бензольного раствора, растворяли вновь и раствор центрифугировали при 9000 об/мин для удаления нерастворимых студнеобразных частиц. Пленки из раствора полимеров и их смесей толщиной $\sim 0,01$ мм отливали на воде или целлофане при разных температурах, а затем сушили до постоянного веса при $\sim 25^\circ$ в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. Соотношение компонентов варьировало через каждые 10 объемн. %. Таким образом, были получены пленки ПСТ, ПММА и их смесей на воде и целлофане из 5%-ных растворов в криоскопическом бензole при температуре $21-24^\circ$ и из 5%-ных растворов в химически чистом толуоле на целлофане при $60, 80$ и 100° , а также пленки ПХП и его смесей с ПСТ и ПММА на целлофане из 3%-ного раствора в бензole при 20° . Пленки всех смесей полимеров были мутные, что указывает на несовместимость компонентов. Пленки смесей ПХП : ПСТ и ПММА : ПХП с соотношениями компонентов $4 : 6$, $1 : 1$ и $6 : 4$ внешне неоднородны и имели неодинаковую плотность образцов, взятых из разных частей пленки.

Плотность пленок смесей ПММА : ПХП и ПСТ : ПХП, полученных на целлофане при 20°

Смесь ПММА : ПХП				Смесь ПСТ : ПХП			
Объемная доля ПММА	Значение плотности, г/мл			Объемная доля ПСТ	Значение плотности г/мл		
	эксперимен- тальное	аддитив- ное	Δd		эксперимен- тальное	аддитив- ное	Δd
0,00	1,244	—	—	0,00	1,244	—	—
0,10	1,233	1,236	0,003	0,11	1,223	1,225	0,002
0,21	1,223	1,226	0,003	0,23	1,198	1,200	0,002
0,31	1,216	1,218	0,002	0,31	1,180	1,182	0,002
0,81	1,169	1,175	0,006	0,83	1,082	1,085	0,003
0,89	1,161	1,167	0,006	0,91	1,063	1,069	0,006
1,00	1,159	—	—	1,00	1,051	—	—

Плотность пленок при температуре $25 \pm 0,2^\circ$ измеряли с помощью градиентных труб с заполнением их по методу, предложенному Миллсом [2]. В качестве жидкостей для создания градиента плотности применялись водные растворы NaCl или NaBr, профильтрованные через стеклянный фильтр № 3, а в качестве калибровочных жидкостей смеси σ -ксилола ($d^{25} 0,8756$) и тетрахлорэтилена ($d^{25} 1,6142$), предварительно длительное время находившихся в контакте с водой. Для работы использовали только участок трубы с линейным градиентом; точность определения плотности полимеров превышала $0,001 \text{ g/cm}^3$.

Предварительные опыты определения плотности проб, взятых из разных участков пленки или из разных (внешне однородных) пленок, показали хорошую воспроизводимость результатов. Экспериментальные данные приведены в таблице и на рис. 1—3.

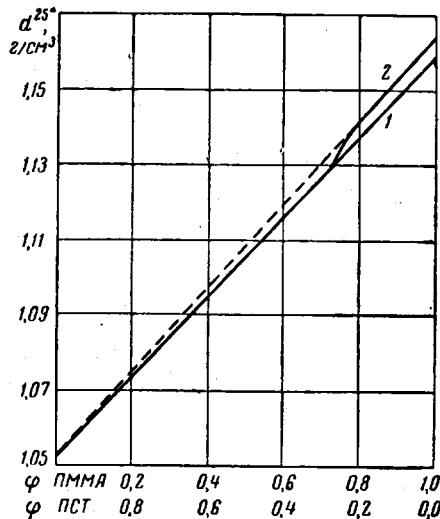


Рис. 1

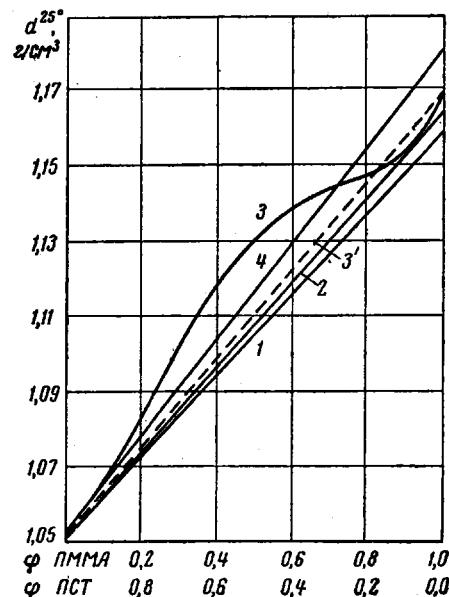


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость плотности от состава пленок, полученных на разных подложках:
1 — на целлофане; 2 — на воде; пунктир — аддитивная зависимость

Рис. 2. Зависимость плотности от состава пленок, полученных на целлофане при разных температурах:

1 — $24^\circ, 60^\circ$; 2 — 80° ; 3 — 100° ($3'$ — аддитивная зависимость); 4 — то же, что 1, прогретые 150 часов при 130°

Прежде всего следует отметить существенное влияние свойств подложки на структуру получаемой пленки. Влияние это настолько велико, что значения плотности пленок, полученных на воде и на целлофане (при одинаковой толщине), заметно отличаются друг от друга. Для ПММА и смесей с большим содержанием его плотность пленок, полученных на воде, на $\sim 0,005 \text{ g/cm}^3$ больше плотности пленок на целлофане, что обусловлено, видимо, большей возможностью релаксации напряжений в пленке на подвижной подложке и связанной с этим более плотной упаковкой молекул полимера. На плотность пленок из ПСТ влияния подложки не обнаружено, как, впрочем, не обнаружено влияния и других условий получения пленки (рис. 1).

Плотность пленок, полученных на целлофане при $24, 60$ и 80° , меняется аддитивно с изменением состава смеси, причем значения плотности пленок, полученных при первых двух температурах, совпадают по абсолютной величине. Плотность пленок, особенно тех, которые содержат много ПММА, заметно возрастает после прогревания при 130° , но и в этом случае сохраняется аддитивность в изменении плотности пленок разного состава (рис. 2). Только в случае пленок, полученных из раствора

при 100°, экспериментальные значения плотности превышают аддитивные почти во всей области составов (рис. 2, кривые 3 и 3'). Лишь при малом содержании ПСТ в смеси экспериментальные значения плотности (кривые 3 и 3') несколько меньше аддитивных, что подтверждается после неоднократного повторения опытов. Кривые на рис. 1 и 2 проведены

точно по соответствующим значениям плотности, поэтому экспериментальные точки на рисунках отсутствуют в целях большего удобства чтения.

Был проведен специальный опыт получения смесей ПСТ и ПММА на вальцах. Вальцевание проводилось в течение 10 мин. при температуре валков 140—160°. В этих же условиях подвергались вальцеванию и чистые полимеры. Полученные смеси были непрозрачными и не вполне однородными, однако имели одинаковую плотность образцов, взятых из разных участков пленки, снятой с вальцов. Результаты определения плотности приведены на рис. 3. Видно, что во всей области составов экспериментальные значения плотности лежат ниже аддитивных.

Обсуждение результатов

Ранее уже было показано [3], что при введении второго полимера в раствор увеличивается степень ассоциации полимерных молекул. Образуются только ассоциаты из однородных молекул, участие разнородной молекулы в образовании ассоциата термодинамически невыгодно, так как уменьшает плотность упаковки сегментов макромолекул и, следовательно, увеличивает запас внутренней энергии. При повышении концентрации, например в процессе получения пленки полимера выпариванием раствора, возможно проникновение разнородных молекул в ассоциат того или иного полимера, такое проникновение носит диффузионный характер и связано с уменьшением объема системы. Взаимное проникновение макромолекул особенно усиливается при получении смеси на вальцах, что должно приводить к разрыхлению системы, уменьшению плотности упаковки сегментов макромолекул и увеличению внутренней энергии, которое компенсируется затратой механической работы на вальцах. Такое разрыхление и наблюдается из экспериментальных данных (рис. 3).

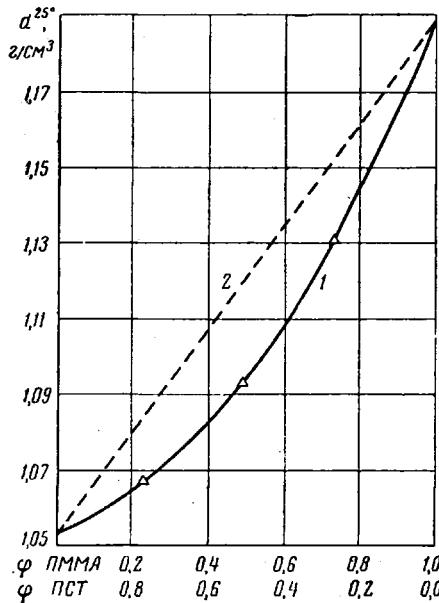
Рис. 3. Зависимость плотности от состава смесей ПСТ: ПММА, полученных на вальцах:

1 — экспериментальная кривая; 2 — аддитивная зависимость

разрываются только ассоциаты из однородных молекул, участие разнородной молекулы в образовании ассоциата термодинамически невыгодно, так как уменьшает плотность упаковки сегментов макромолекул и, следовательно, увеличивает запас внутренней энергии. При повышении концентрации, например в процессе получения пленки полимера выпариванием раствора, возможно проникновение разнородных молекул в ассоциат того или иного полимера, такое проникновение носит диффузионный характер и связано с уменьшением объема системы. Взаимное проникновение макромолекул особенно усиливается при получении смеси на вальцах, что должно приводить к разрыхлению системы, уменьшению плотности упаковки сегментов макромолекул и увеличению внутренней энергии, которое компенсируется затратой механической работы на вальцах. Такое разрыхление и наблюдается из экспериментальных данных (рис. 3).

Таким образом, при смешении полимеров проявляются две противоположные тенденции. Во-первых, это тенденция к увеличению плотности системы за счет повышения степени ассоциации каждого компонента смеси в присутствии молекул другого полимера и, во-вторых, тенденция к разрыхлению смеси полимеров, уменьшению плотности за счет взаимного проникновения молекул, не способных к взаимной достаточно плотной упаковке. Увеличение плотности упаковки в смеси полимеров может наблюдаться и при смешении стеклообразного, рыхло упакованного полимера с плотно упакованным эластомером, когда последний заполняет микропустоты, имеющиеся в первом полимере, что также ведет к уплотнению смеси.

Изложенное наглядно подтверждается приведенным эксперименталь-



ным материалом. Два стеклообразных полимера ПСТ и ПММА, имеющие ограниченную подвижность сегментов цепи, при выпаривании раствора образуют микрообласти из однородных, взаимно не проникающих макромолекул. Ограниченная подвижность звеньев и высокий предел расстояния смеси растворов ПСТ и ПММА (расслаиваются в бензole при концентрации $\sim 9\%$) обусловливает, по-видимому, и малое взаимное влияние полимеров на степень ассоциации. Такая смесь ведет себя как простая механическая смесь тонких порошков компонентов, и плотность смеси меняется аддитивно с составом при температурах получения пленки 24, 60 и 80° . В последнем случае ПММА несколько уплотняется, что вызывает пропорциональное уплотнение смеси. В пленках, полученных при комнатной температуре и прогретых при 130° , когда оба полимера находятся в высокоэластическом состоянии, происходит резкое уплотнение сегментов ПММА, не сопровождающееся, однако, их проникновением в среду ПСТ, вследствие высокой вязкости и несовместимости компонентов. При этом аддитивность в изменении плотности с составом смеси сохраняется. Лишь в пленках, полученных из раствора при 100° , когда ПСТ находится в высокоэластическом состоянии, происходит уплотнение смеси как за счет повышения плотности упаковки звеньев ПММА в процессе выпаривания раствора, так и за счет заполнения эластичным ПСТ микропустот в ПММА. Характерно, что при малом содержании ПСТ в смеси и плотность ее меньше аддитивной, вследствие меньшей возможности для заполнения ПСТ микропустот в среде ПММА.

ПХП находится в высокоэластическом состоянии благодаря высокой гибкости своих молекул, подвижные сегменты которых проникают среди сегментов ПСТ и ПММА. Вследствие большей совместимости ПХП с ПММА, чем с ПСТ (более близкие полярности в первой паре), происходит большее взаимопроникновение сегментов в смеси ПХП : ПММА и, следовательно, большее разрыхление смеси по сравнению со смесью с ПСТ (таблица).

Таким образом, благодаря сложным изменениям в структуре самих полимеров при их совмещении изменение плотности в этом процессе нельзя считать критерием степени совместимости компонентов. Нельзя сомневаться, однако, что в совокупности с другими свойствами смеси величина ее плотности может дать нам существенную информацию об изменениях в структуре полимеров при их смешении друг с другом.

Авторы признательны А. А. Тагер за ценные замечания при обсуждении результатов.

Выводы

1. С помощью градиентных труб исследована плотность пленок смесей полимеров, полученных в разных условиях.

2. Значение плотности пленок смесей полимеров может быть больше, меньше или равно аддитивной ее величине в зависимости от условий получения смеси.

3. Исследование плотности пленок смесей полимеров является источником ценной информации о структуре таких пленок, но значение плотности само по себе не может служить критерием совместимости компонентов.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
20 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, Диссертация МИТХТ им. Ломоносова, Москва, 1959.
2. J. M. Mills, J. Polymer Sci., 19, 585, 1956.
3. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, С. Ф. Пряхина. Коллоидн. ж., 21, 174, 1959. В. Н. Кулезнев, В. М. Андреева, Высокомолек. соед., 4, 1851, 1962.

DENSITIES OF POLYMER MIXTURES***V. N. Kuleznev, K. M. Igosheva*****S u m m a r y**

The densities of films of polystyrene — polymethylmethacrylate mixtures and of mixtures of polychloroprene with the above polymers have been measured. The films were obtained either from toluene or benzene solution at various temperatures or by mastication. Depending upon the conditions of preparation of the mixture the densities can be higher, lower or identical with the additive values, i. e. they cannot serve as criteria for compatibility of the polymers. The results have been interpreted as manifestations of two trends occurring in the mixture; namely increase in degree of association of the macromolecules of one component in the presence of the other and a loosening of the mixture due to interpenetration of chain segments of heterogeneous polymers.