

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 2

1963

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

VII. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ И ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, Я. П. Василенко,
Л. М. Сергеева*

В предыдущих сообщениях [1 — 3] нами было показано, что взаимодействие поверхности наполнителя с полимерными молекулами приводит к заметному изменению физико-химических свойств полимера, находящегося на поверхности, по сравнению со свойствами полимера в объеме. Адгезия полимера к поверхности должна приводить к изменению релаксационного поведения полимера и прежде всего температур перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Действительно, имеющиеся в литературе данные [4, 5] показывают на изменение температур стеклования наполненных полимеров. Однако эти данные не носят систематического характера.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования температур стеклования и плотностей упаковки наполненных пленок полистирола и полиметилметакрилата.

Методика измерений

В качестве объектов исследования были взяты блочный полистирол и полиметилметакрилат. Пленки полимеров готовили формованием из 3%-ного раствора полистирола и 3%-ного раствора полиметилметакрилата в бензole. После высыхания пленки сушили до постоянного веса при температуре 100—110°. В качестве наполнителя было использовано стеклянное волокно в виде нитей длиной 20—50 мм, очень мелко нарезанное стеклянное волокно (до 0,1—0,2 мм) и стеклянный порошок. Способ его приготовления описан в предыдущем сообщении [6]. Для получения пленок, содержащих наполнитель, стеклянное волокно длиной 20—50 мм равномерно раскладывали в чашке Петри и заливали раствором полимера. Мелко нарезанное стекловолокно равномерно распределяли в растворе полимера путем энергичного перемешивания и затем раствор заливали в чашки. Аналогично готовили пленки, содержащие порошок стекла.

Пленки, содержащие пластификатор, готовили введением пластификатора (диметилфталата) непосредственно в раствор перед формованием пленки.

Температуры стеклования определяли при помощи дилатометра, аналогичного описанному в работе [7]. Диаметр капилляра дилатометра составлял 1 мм. Перед помещением в дилатометр пленку мелко нарезали для более полного заполнения объема. Заполнение дилатометра ртутью производили после откачки дилатометра и ртути до форвакуума путем поворота ампулы с ртутью, через шлиф, соединенный с дилатометром. Перед заполнением ртуть прогревали в вакууме. Вес полимера в дилатометре составлял 3—4 г. Заполненный дилатометр помещали в термостат, температура которого повышалась со скоростью примерно 2° в минуту. Температуру измеряли с точностью 0,1°; высоту поднятия ртути в капилляре — 0,5 мм. На основании зависимостей высоты поднятия ртути от температуры рассчитывали изменение объема полимера с температурой. Из этих данных обычным способом определяли температуры стеклования. Каждый опыт проводили 2—3 раза как на одной, так и на разных загрузках дилатометра. Температуры стеклования при этом совпадали с точностью до 0,5°.

Набухание наполненных и ненаполненных пленок проводили по методике, описанной ранее [3]. Набухание полистирола проводили в смеси бензол : метанол (30% : 70%), полиметилметакрилата — в смеси метанол : ацетон (70% : 30%).

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты определения температур стеклования (T_c) наполненных и ненаполненных пленок полистирола и полиметилметакрилата при различных способах приготовления пленок и различных

Таблица 1

Температуры стеклования пленок полистирола и полиметилметакрилата в присутствии наполнителя

Содержание наполнителя, % (мелко нарезанное волокно)	T_{c_1} , °C	T_{c_2} , °C	Содержание наполнителя, % (мелко нарезанное волокно)	T_{c_1} , °C	T_{c_2} , °C
Полистирол			Полиметилметакрилат		
0	84	—	0	85,5	113,2
10	86	—	15	94	126
23	87	—	30	102	129,3
38	91	—	50	110	131,8
50	94	—	60	116	—
50 *	88	—			
50 **	108	—			
70	102	—			

* Длинное волокно.

** Порошок.

степенях наполнения. T_c полистирола, найденная нами, хорошо согласуется с литературными данными [8, 9]. Литературные данные о температурах стеклования полиметилметакрилата весьма разноречивы, и разными авторами указываются T_c в области 80—90° или 120° (см., напр., [8—10]). В работе [8] из результатов измерений динамической вязкости найдены температуры перехода при 89 и 120°.

Полученные нами данные также указывают на наличие двух областей перехода (рис. 1) при температурах $T_{c_1} = 85,5$ и $T_{c_2} = 113^\circ$, близких к найденным в работе [8]. Возможно, что именно наличие двух областей перехода и определяет различие T_c , даваемых разными авторами.

На рис. 2 представлена зависимость изменения температуры стеклования пленок, наполненных мелко нарезанным волокном, по сравнению с температурой стеклования ненаполненного полистирола от содержания наполнителя, выраженного в вес. %, а на рис. 3 — такие же зависимости для температур T_{c_1} и T_{c_2} в случае наполненных пленок полиметилметакрилата. Как видно из приводимых данных, с увеличением содержания наполнителя температуры стеклования повышаются. При этом, как следует из данных табл. 1, даже при одном содержании наполнителя разность температур стеклования наполненного и ненаполненного полимера зависит от величины общей поверхности наполнителя и условий, созданных при формировании пленки для контакта полимера и наполнителя. Для полиметилметакрилата температура перехода T_{c_1} линейно возрастает с ростом содержания наполнителя, а температура T_{c_2} возрастает более медленно.

При содержании наполнителя 60 % температура перехода T_{c_2} на дилатометрических кривых не обнаруживается.

Приведенные данные показывают, что адгезия полимера к поверхности приводит в результате возникновения физических связей между

полимерными молекулами и поверхностью стекла к заметному ограничению подвижности цепей, эквивалентному снижению их гибкости. Это ограничение подвижности сказывается тем заметнее, чем более развита

поверхность наполнителя. Аналогичное явление наблюдалось Усковым [4]. При этом повышение температуры стеклования выражено более заметно для полярного полиметилметакрилата, где возможно

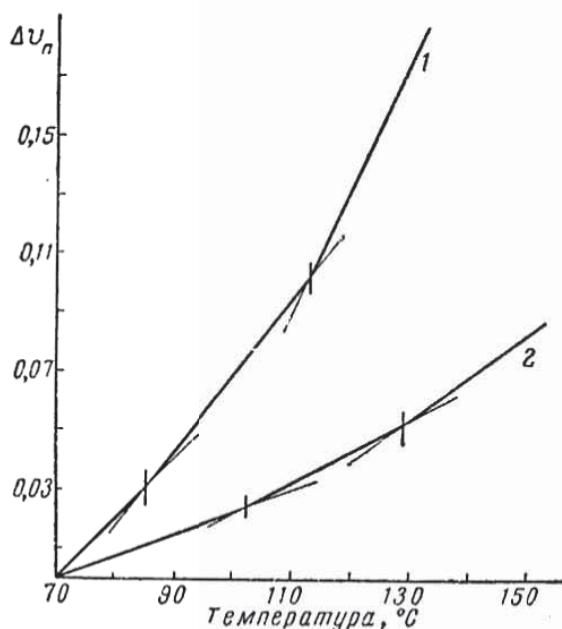


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость изменения объема ненаполненного (1) и содержащего 30% наполнителя (2) полиметилметакрилата от температуры

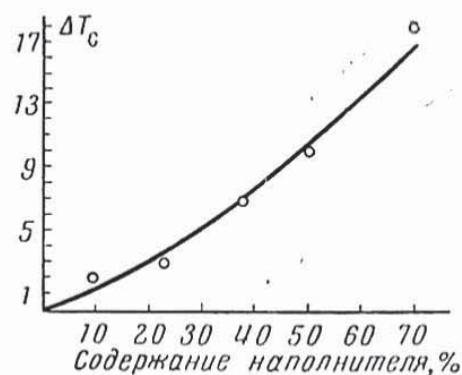


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ΔT_c (разности температур стеклования наполненного и ненаполненного полистирола) от содержания наполнителя

образование водородных связей между группами $C=O$ молекул полимера и группами $Si-OH$ поверхности стекла [11]. Таким образом, повышение T_c на единицу содержания наполнителя характеризует адгезию полимера к поверхности.

Полученные данные подтверждают предположение, высказанное ранее [1, 12], о том, что с поверхностью наполнителя взаимодействуют пачки цепей. Непосредственный контакт с поверхностью может иметь только незначительное число молекул полимера, и ограничение их подвижности не привело бы к появлению обнаруживаемых изменений T_c . Следовательно, ограничение подвижности цепи, непосредственно контактирующей с поверхностью, отражается на поведении непосредственно не связанных с поверхностью цепей, но входящих в одну молекулярную пачку. Это предположение согласуется с данными Каргина и сотр. [13] о согласованности изменений конформаций всех молекул, входящих в пачку. Ранее мы отмечали [12], что первичным актом образования пленки на поверхности является адсорбция поверхностью наполнителя пачек молекул, существующих в растворе. В результате этого подвижность цепей, входящих в пачку, ограничивается уже в ходе формирования полимерной пленки на поверхности. Следовательно, свойства сформированной на поверхности пленки должны определяться также и свойствами раствора, т. е. характером вторичного структурообразования в растворе и строением пачек.

Зависимость свойств пленок, полученных из растворов в разных растворителях, от их природы была показана в работе Дорохиной, Зубова и Новикова на наполненных пленках каучука [14]. Ограничение подвижности цепей, приводящее к повышению температуры стеклования уже сформированной пленки, должно отразиться и на плотности упаковки мо-

лекул в пленке, так как при формировании пленки в присутствии наполнителя протекание релаксационных процессов должно быть затруднено. Мы исследовали величину набухания наполненных пленок полистирола и полиметилметакрилата в зависимости от содержания наполнителя. В табл. 2 приведены величины равновесного набухания этих пленок, которое характеризует плотность упаковки. Мы видим, что для тех же пленок, у которых при наполнении наблюдается повышение температуры стеклования, одновременно наблюдается снижение плотности упаковки. При этом, как следует из табл. 2, снижение плотности упаковки (увеличение степени набухания) линейно возрастает со степенью наполнения. Следовательно, взаимодействие полимерных пачек, еще находящихся в растворе, с поверхностью наполнителя приводит за счет ограничения подвижности пачек и цепей к более рыхлой упаковке полимера на поверхности.

Возникновение рыхлой упаковки должно было бы облегчать протекание релаксационных процессов в уже сформованной пленке. Полученные нами ранее [2] данные о термо-механических свойствах наполненных пленок полистирола показывают, что энергия активации деформации для них снижается по сравнению с ненаполненными. Более рыхлая упаковка характеризуется меньшим числом межмолекулярных связей в полимере [15]. Можно было бы ожидать, что уменьшение числа межмолекулярных связей, увеличивая подвижность цепей, должно привести к снижению температур стеклования.

Таблица 2

Равновесное набухание наполненных и ненаполненных пленок

Образец	Набухание, %
Полиметилметакрилат, пленка	220
То же с 15% стекла	230
» » с 30% стекла	270
» » с 50% стекла	310
Полистирол, пленка	80
То же с 23% стекла	190
» » с 50% стекла	290

ограничения подвижности цепей на поверхности. Можно было предположить, что в условиях, когда связи между полимером и наполнителем ослаблены, различия свойств пленок на поверхности будут сказываться в меньшей степени.

Нами были поставлены опыты по изучению зависимости T_c наполненных и ненаполненных пленок полистирола от содержания в них пластификатора (диметилфталата). Соответствующие данные показаны на рис. 4 для пленок с содержанием стеклянного порошка 50 %. При одинаковом содержании пластификатора снижение температуры стеклования более значительно для наполненных пленок. Уже незначительное количество пластификатора резко снижает температуру стеклования наполненной пленки. Это позволяет предположить, что пластификатор оказывает более заметное влияние на связи между полимером и наполнителем, т. е. именно на те связи, которые определяют резкое повышение температуры стекло-

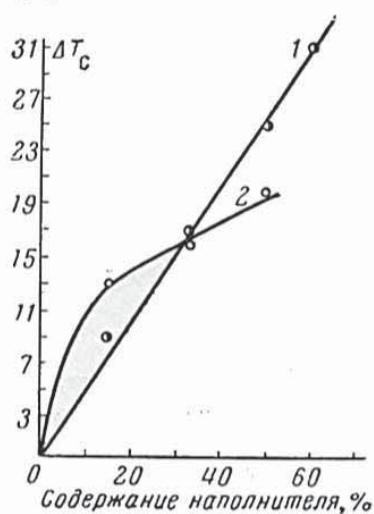


Рис. 3. Зависимость разности температур стеклования ΔT_c (1) и ΔT_{c_2} (2) наполненного и ненаполненного полиметилметакрилата от содержания наполнителя

возникновение рыхлой упаковки характеризуется меньшим числом межмолекулярных связей, увеличивая подвижность цепей, должно привести к снижению температур стеклования.

Действительно, опыты по определению температур стеклования отожженного и закаленного полистирола (условия приготовления образцов описаны в работе [15]) показали, что закаленный и более рыхло упакованный полимер имеет температуру стеклования на 2° ниже, чем отожженный. Понижение температуры стеклования за счет неплотности упаковки значительно меньше, чем рост температуры стеклования за счет

вания наполненных пленок. При дальнейшем увеличении содержания пластификатора температуры стеклования наполненных пленок становятся ниже температур стеклования ненаполненных пленок. В обоих случаях величина снижения температуры стеклования за счет введения пластификатора линейно возрастает с ростом содержания пластификатора, начиная с его концентрации в полимере, равной 3% (рис. 5).

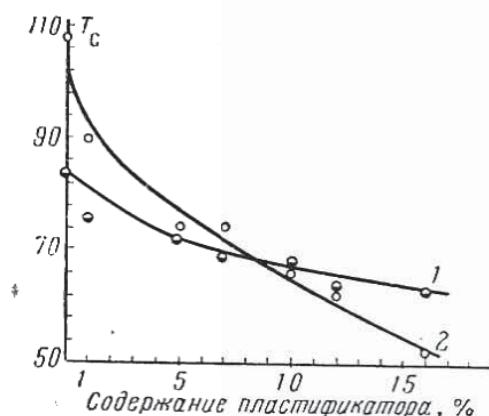


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования ненаполненного (1) и наполненного (2) полистирола от содержания пластификатора

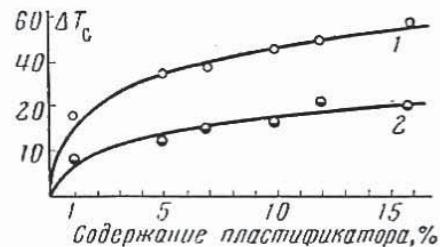


Рис. 5. Зависимость снижения температуры стеклования от содержания пластификатора для наполненной (1) и ненаполненной (2) пленки полистирола

Так как взаимодействие пачек с поверхностью, очевидно, сильнее, чем взаимодействие пачек друг с другом (в противном случае связи с поверхностью распадались бы при более низкой температуре, чем температура стеклования), то нарушение этого взаимодействия в присутствии пластификатора приводит к более заметному снижению T_c наполненного полимера. Очевидно, что в этом случае мы сталкиваемся с явлением, до некоторой степени аналогичным межпачечной пластификации, описанной в работе Каргина и Козлова с сотрудниками [16].

На основании полученных данных мы можем заключить, что взаимодействие достаточно жестких полимеров со стеклянной поверхностью при нанесении пленки полимера из раствора ограничивает подвижность цепей на поверхности. Это приводит, с одной стороны, к росту температур стеклования, а с другой,— к понижению плотности упаковки молекул в поверхностном слое. Таким образом, свойства поверхностных пленок отличаются более высокой температурой стеклования и более рыхлой упаковкой.

Выводы

1. Исследовано изменение температур стеклования пленок полистирола и полиметилметакрилата при введении в них стекловолокнистого наполнителя и показано, что с увеличением содержания последнего температуры стеклования повышаются.

2. Повышение температуры стеклования при введении наполнителя определяется ограничением подвижности пачек молекул, находящихся на поверхности за счет образования связей с поверхностью, и более заметно для полярного полиметилметакрилата, имеющего лучшую адгезию к стеклу.

3. На основании данных о набухании наполненных пленок установлено, что ограничение подвижности цепей на поверхности в ходе формования пленки из раствора приводит к возникновению более рыхлой упаковки молекул полимера на поверхности по сравнению с упаковкой пленок, образующихся в отсутствие наполнителя.

4. Показано, что введение пластификатора в наполненные пленки препятствует образованию прочных связей молекул полимера с поверх-

ностью, в результате чего при равном содержании пластификатора снижение температуры стеклования больше для наполненного полимера.

Институт общей и неорганической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
30 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Г. М. Павлюченко, Высокомолек. соед., **2**, 564, 1960.
2. Ю. С. Липатов, Р. П. Хорошко, Высокомолек. соед., **4**, 37, 1962.
3. Т. Э. Липатова, В. Будникова, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **4**, 1398, 1962.
4. И. А. Усков и др., Высокомолек. соед., **2**, 200, 728, 1960; **3**, 37, 1961.
5. С. Куминс, Chem. in Canada, **13**, 33, 1961.
6. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **4**, 1528, 1962.
7. I. Marker, R. Early, S. Aggarwal, J. Polymer Sci., **38**, 369, 1959.
8. R. Коно, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 718, 1960.
9. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. ин. лит., 1958, стр. 52.
10. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд. ин. лит., М., 1952, стр. 172.
11. B. J. Fontana, J. R. Thomas, J. Phys. Chem., **65**, 480, 1961.
12. Ю. С. Липатов, Докл. АН БССР, **5**, 69, 1961.
13. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, **122**, 97, 1958.
14. Т. В. Дорохина, А. С. Новиков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., **1**, 36, 1959.
15. В. А. Каргин, Ю. С. Липатов, Ж. физ. химии, **32**, 326, 1958.
16. В. А. Каргин, П. И. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, **135**, 357, 1960.

STUDIES IN POLYMER-FILLER INTERACTION. VII. THE GLASS
TRANSITION POINT AND PACKING DENSITIES OF FILLED POLYSTYRENE
AND POLYMETHYLMETHACRYLATE

*Yu. S. Lipatov, T. E. Lipatova, Ya. P. Vasilenko,
L. M. Sergeeva*

S u m m a r y

The glass transition point of polymethylmethacrylate and polystyrene films prepared from solutions and containing various amounts of filler in the form of glass fiber or powder has been determined by a dilatometric method. The incorporation of a filler was found to appreciably raise the glass temperature of the polymer located at the filler surface. The rise in glass temperature is greater in the case of polar polymethylmethacrylate which possesses better adhesion to the glass surface. The observed rise in the glass transition point is due to limitation of the mobility of the molecular bundles on the surface due to the formation of sufficiently strong physical bonds. Interaction with the surface of a single molecule in the bundle is enough to limit the mobility of all the molecules in the bundle. The lowered mobility of the chains due to interaction with the surface in the course of formation of the film on the surface of the filler also leads to looser packing of the molecules on the surface as compared with the packing in filler - less films. The fall in packing density is the greater the higher the filler content, as can be seen from the data on swelling of films with fillers. The incorporation of various amounts of plasticizers in the filled films causes a greater fall in the glass transition point than in the case of non-filled films. This is due to hindrance by the plasticizer of the formation of stronger bonds between the polymer molecules and the surface to which is due the rise in glass transition point of filled films. Thus the properties of filled films of rigid polymers differ from those of unfilled films by higher glass transition point and looser molecular packing.