

УДК 541.6

О СТРУКТУРНОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ*H. B. Михайлов*

Одной из важнейших физико-химических проблем современного учения о полимерах является проблема термодинамики смешения высокомолекулярных соединений на основе их структурной совместимости как в растворах и расплавах, так и в твердом состоянии, что составляет сущность некоторых методов модификации полимерных материалов.

Все многообразие разработанных за последние годы путей и методов модификации свойств полимерных материалов можно свести к трем направлениям: а) физические, б) химические, в) физико-химические методы. Известно, что химические методы модификации полимерных материалов (пленок, волокон) основаны на изменении химического состава и строения молекул основного полимера в результате их химического превращения, а также структуры вновь образовавшегося полимера [1].

Существует несколько путей химических превращений полимеров, приводящих к химической модификации свойств полимерных материалов. Одним из них является замещение функциональных групп исходного полимера, в особенности гидроксильных групп, в целлюлозе, поливиниловом спирте и других подобных высокомолекулярных соединениях. Другим путем является синтез привитых сополимеров, состоящий в химическом присоединении к молекуле исходного полимера молекулы другого полимера. Поскольку в этом случае необходимо предварительное инициирование взаимодействующих компонентов, возможна более или менее значительная деструкция молекул основного полимера, что не всегда приемлемо для практических целей. Кроме того, сложность проведения процессов химических превращений в полимере часто создает трудности в осуществлении этих процессов на производстве.

Физические методы модификации полимерных материалов являются довольно простыми в технологическом оформлении, поэтому они нашли широкое применение в промышленности. Возможности этого метода в основном сводятся к изменению как молекулярной, так и надмолекулярной структуры пленок и волокон за счет ориентационных вытяжек в процессе формования материала из раствора или расплава, а также за счет фазовых превращений и регулирования первичного структурообразования полимера путем введения в растворы или расплавы искусственных зародышей структурообразования. Этим достигается значительное повышение механических свойств полимерных материалов и улучшение некоторых физико-химических характеристик их эксплуатационных свойств, относящихся к кинетической природе.

Физико-химические методы модификации свойств полимерных материалов состоят в одновременном изменении их химического состава и структуры в подавляющем большинстве случаев на уровне надмолекулярных образований, получаемых без химических реакций между компонентами различной химической природы [2].

Возможность структурной совместимости полимеров за счет своеобразной упаковки структурных элементов субмикронных размеров (а возможно и большей величины) в полимерном материале основывается на современных представлениях учения Каргина о надмолекулярной организации полимеров, учитывающего тот факт, что концентрированные растворы или расплавы любых полимеров представляют собой структурно-микрогетерогенные системы, величина и форма частиц которых соразмерна с величиной коллоидных частиц; при этом смешение полимеров не ограничено термодинамическими условиями смешения молекул полимеров, различных по химической природе. Чаще всего при этом образуются неустойчивые в термодинамическом и кинетическом отношении системы, время «жизни» которых определяется скоростью диффузии надмолекулярных частиц. Однако это время может быть достаточно велико для таких вязких систем, как полимеры в конденсированном состоянии, что было показано нами на примере волокон из смесей хлорированного поливинилхлорида и ацетата целлюлозы.

Осаждение твердой фазы при формировании пленок или волокон из таких структурно-смешанных растворов полимеров приводит к своеобразной «сборке» полимерных веществ из ранее образованных надмолекулярных структурных «заготовок», подобно тому, как это происходит в наполненных полимерных компаундах, содержащих активный наполнитель (например сажу в каучуке), с размером частиц, близких к размеру структурных элементов основного полимера. Свойства таких систем невозможно предвидеть заранее, так как они определяются как структурой самих надмолекулярных образований смешиваемых полимеров, так и межмолекулярным взаимодействием этих образований на поверхности их контактов между собой. Однако, как показывает опыт многих работ, в том числе и наших, изложенных далее, свойства таких структурно-смешанных полимерных материалов не являются аддитивной функцией состава полимерной смеси. Отклонение свойств системы от аддитивности не всегда имеет положительный знак, однако и отрицательный знак отклонений, например для терморелаксационных усадок, может иметь практически важное значение.

Указанные три направления модификации полимеров развивались неравномерно и в настоящее время химический путь модификации обладает некоторым преимуществом по глубине разработки самих методов и по их практической реализации. Причины опережающего развития этого направления модификации, как нам кажется, состоят не в том, что он незаменим или универсален, а в том, что его теоретической основой является достаточно изученный механизм той или иной химической реакции, который, однако, не всегда обоснован для процессов, протекающих в гомогенной и в гетерогенной средах. Такому преимуществу способствовало также накопление большого экспериментального опыта, тогда как в области физической или физико-химической модификации, характеризующейся структурными превращениями на надмолекулярном уровне, экспериментальные данные только начинают интенсивно накапливаться.

Рассмотрим в дальнейшем весь комплекс вопросов, связанных с совместимостью полимеров, общих для всех методов модификации полимерного материала.

В настоящее время имеется достаточно оснований считать, что для всех типов модификации одного полимера другим в результате их смешения надмолекулярная структура обоих компонентов смеси будет формироваться раздельно для каждого полимера. Следовательно, в этом случае возникает структурная гетерогенность системы, и характер взаимодействия надмолекулярных структурных элементов каждого из полимерных компонентов будет зависеть только от межмолекулярных связей на поверхностях контактов таких элементов.

Это вытекает из общего рассмотрения природы и морфологических осо-

бенностей надмолекулярной организации полимеров, развитой в последние годы Каргиним и его школой. Основой таких представлений, как известно, является общепризнанный экспериментально-обоснованный факт структурной гетерогенности полимеров, выражющийся в существовании в полимерах надмолекулярных структурных элементов различных по форме и размерам (рис. 1).

Прямые наблюдения процессов структурообразования в полимерах с помощью электронного микроскопа показали, что для всех форм структурных элементов размеры их могут достигать порядка нескольких ми-

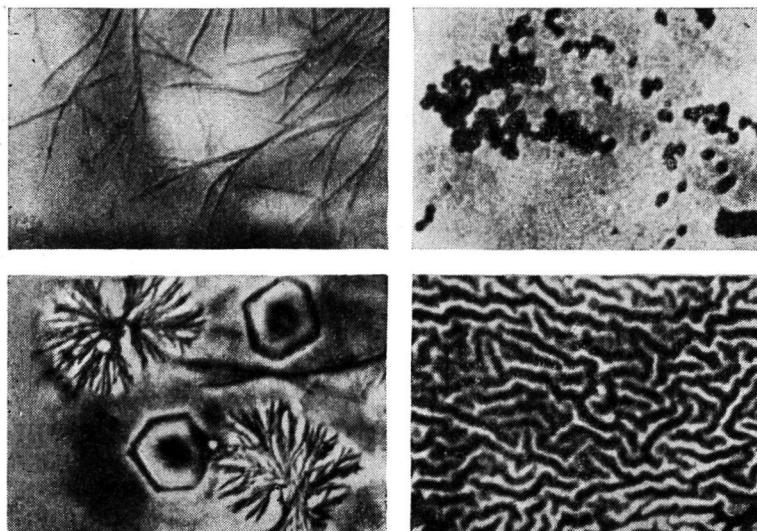


Рис. 1. Основные типы надмолекулярных образований полимеров по Каргину

рон или долей микрона, т. е. по своей величине они соразмерны с величиной коллоидных частиц типичных гидрофобных коллоидов. В ряде работ указывалось, что это характерно как для кристаллических, так и для аморфных полимеров [3]. Каргин впервые обратил внимание на принципиальную особенность структурообразования полимеров, отличающую их от низкомолекулярных веществ, которая состоит в преимуществе межмолекулярного взаимодействия над тепловым движением, приводящим к возникновению при тепловых или концентрационных флуктуациях большого разнообразия устойчивых структурных образований без фазовых переходов в полимере. Это приводит, в свою очередь, к появлению температурных переходов одних структурных форм в другие без фазового превращения, что и было обнаружено нами на целлюлозе при изучении температурной зависимости темплоемкости [4]. Кроме того, в работе [5] установлено существование нескольких температурных переходов на кристаллических образцах полипропилена, а в работе [6] на ацетилцеллюлозе был обнаружен целый спектр структурных превращений в широком интервале температур.

Совершенно очевидно, что таким температурным превращениям в структуре полимера должно соответствовать появление или исчезновение различных по форме и размерам структурных элементов, независимо от того, является ли это превращение термодинамическим или кинетическим, так как в обоих случаях оно связано с выигрышем внутренней или поверхностной энергии.

Таким образом, наличие в полимерах различных форм надмолекулярных структурных элементов не связано непосредственно с фазовыми

переходами и является следствием кинетических особенностей структурообразования полимеров в растворах или расплавах.

В свете представлений о структурной гетерогенности полимеров, рассмотрим механизм структурообразования при смешении различных по своей химической природе полимеров для наиболее характерного случая, а именно, для случая привитой сополимеризации независимо от соотношений компонентов в привитом сополимере.

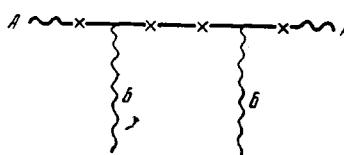


Рис. 2. Схематическая форма молекул привитого полимера. *A* — молекула основного полимера; *B* — молекула прививаемого полимера

Если такая бикомпонентная система не может быть смешана молекулярно по термодинамическим соображениям, то неизбежно должна возникнуть вторая фаза в виде самостоятельных надмолекулярных структурных элементов ПАН, принципиально независимых от целлюлозных структурных элементов, несмотря на имеющуюся между ними химическую связь. Действительно, как это видно из рисунка, взаимодействие между целлюлозой и ПАН осуществляется в виде одной химической связи на тысячи звеньев молекулы ПАН и по этой причине поведение всей молекулы прививаемого компонента не может определяться влиянием этой связи. Следовательно, любая подобная система привитого сополимера представляет собой структурно-гетерогенную систему в подавляющем большинстве случаев термодинамически неравновесную, но кинетически устойчивую, и поэтому многие свойства такой системы должны определяться, главным образом, межмолекулярным взаимодействием обоих полимеров на поверхностях контактов двух микрофаз. Единственное отличие такой системы полимеров от соответствующей физической смеси полимеров, образованной через общий растворитель, будет заключаться в том, что при некотором, вполне определенном межмолекулярном взаимодействии смешанных компонентов последняя может быть разделена обычным способом экстракции в характерном для любого компонента растворителе, тогда как первая система может быть разделена только химическими методами разрушения одного из компонентов. Это подтверждается работами [7] по изучению физико-химических свойств привитого сополимера на основе гидратцеллюлозы и ПАН.

Правомочность такого рассмотрения вытекает из того, что, как указал Каргин [8] «...молекула полимера является весьма сложной системой, обладающей множеством внутренних степеней свободы, что позволяет применить к ней статистическое рассмотрение и ввести даже понятие внутримолекулярного фазового состояния». И далее Каргин полагает, что «... в некотором смысле (по-видимому в термодинамическом) цепная молекула полимера как бы эквивалентна «капле» жидкости или «частице» твердого тела. Таким образом, с точки зрения термодинамики молекулы полимера должны рассматриваться как частицы твердой фазы».

Изложенные соображения являются основными положениями для правильного понимания физической сущности структурной гетерогенности полимеров и природы образования их многокомпонентных смесей.

С этой точки зрения, казалось бы, легко понять возможность образования автономных, многофазных микрогетерогенных структур при любом способе смешения полимеров, если не выполняются термодинамические условия самопроизвольного возникновения равновесных и обратимых сме-

сей компонентов системы. Между тем, в настоящее время физический смысл термодинамики смешения полимеров часто отождествляется с понятием структурной совместимости полимеров и не делается различий между процессами смешения, идущими на молекулярном и надмолекулярном уровнях образования смешанных систем полимеров. Этому вопросу была посвящена работа Гуля с сотр. [9], которая, к сожалению, не получила дальнейшего развития в научных исследованиях. Разнообразие форм и размеров структурных надмолекулярных элементов приводит к тому, что в реальных условиях их смешения в растворах или расплавах и особенно в случае коллоидных дисперсий, распределение одного компонента в другом должно происходить путем совмещения крупных частиц. Такое распределение должно рассматриваться как образование микрогетерогенной многофазной системы, равновесие в которой может достигаться очень медленно или не достигается вовсе.

В связи с этим представляется необходимым, хотя бы кратко остановиться на основных положениях термодинамики смешения компонентов в растворах или расплавах вообще и полимерных компонентов в частности. Как известно, под смешением компонентов понимается взаимное распределение молекул одного вещества в другом с уменьшением свободной энергии или изобарно-изотермического потенциала, идущее до состояния истинного равновесия, независящего от способа или пути смешения. Согласно второму началу термодинамики такое смешение может происходить за счет изменения внутренней энергии (энталпии) или энтропии по известной зависимости $dF = dU - TdS$, когда dF или $dS < 0$. Случай одновременного изменения обеих величин не меняет смысла дальнейших рассуждений. Отсюда следует, что если в системе при смешении произошло изменение внутренней энергии, то свойства системы, находящейся в равновесии, как, например, объем, упругость пара, теплоемкость и другие, не будут аддитивны мольным долям смеси компонентов, о чем свидетельствует отклонение свойств смесей реальных газов от закона Клапейрона, растворов от закона Рауля и других закономерностей. Поэтому только для идеальных растворов (т. е. для систем при отсутствии взаимодействия между компонентами) возможно соблюдение правила аддитивности объема смеси $V = N_1 V_1 + N_2 V_2$ или зависимости давления пара растворителя над раствором от мольной доли растворенного вещества. Для реальных систем, находящихся в состоянии истинного термодинамического равновесия объем системы, упругость пара над раствором и теплоты смешения не аддитивны, хотя они и находятся в истинном равновесии в термодинамическом смысле, что хорошо иллюстрируется отклонениями упругости пара и теплот смешения от правила мольной доли компонентов в смеси. Но, как было уже сказано, возможны случаи смешения, когда dU или $dH = 0$, и тогда это должно приводить к атермическому процессу за счет энтропийного члена TdS , хотя Гиббс показал, что даже при смешении двух идеальных газов происходит возрастание энтропии по уравнению $dS = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$, где N_1 и N_2 — мольные доли обоих компонентов смеси. Такие изменения энтропии обычно называют идеальной энтропией смешения.

Из изложенного следует, что только в этом случае можно ожидать, что диаграмма состав — свойство для системы, находящейся в равновесии, будет аддитивной функцией мольной доли компонентов (рис. 3). Во всех других случаях термодинамического смешения при проявлении межмолекулярного взаимодействия между компонентами этого наблюдаться не будет, несмотря на то, что система находится в равновесии, т. е. термодинамически устойчива. Указанное положение наблюдается и для систем полимер — растворитель, где почти не имеется случаев аддитивности изменения термодинамических свойств от состава, за исключением некоторых модельных систем растворов полимеров в гидрированном мономере (например полистирол в этилбензоле), что нельзя считать достаточно

строгим примером этого правила. Такие системы были исследованы в работах Тагер с сотр. [10], примером которых является система из полизобутилена и четыреххлористого углерода (рис. 4).

Таким образом, критерием термодинамического смешения системы, находящейся в равновесии, не может являться аддитивность свойств от состава. Тагер в своей книге [11] отделяет понятие «смешение» в отношении термодинамически равновесных систем (например, для случая полимер — растворитель) от понятия «совместимость» для системы полимер — пластификатор, включая и полимерные пластификаторы, допуская, что

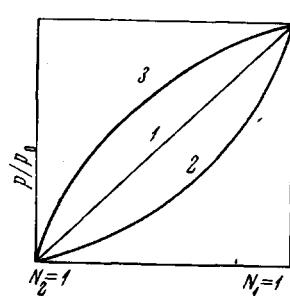


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость давления пара от состава раствора:

1 — идеальный раствор ($\frac{P_1}{P_{10}} = N_1$); 2 — отрицательные ($\frac{P_1}{P} < N_1$);
3 — положительные ($\frac{P_1}{P_{10}} > N_1$) отклонения от идеальности

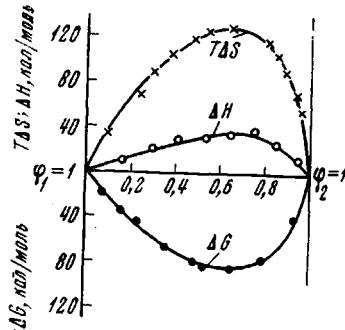


Рис. 4

Рис. 4. Изменение термодинамических функций в зависимости от состава для системы полизобутилен — четыреххлористый углерод

в это понятие входит и случай межпачечной (структурной) пластификации, который, как известно, относится уже не к молекулярному смешению компонентов системы, а к коллоидной диспергации пластификатора в полимере. Последнее уже никак нельзя отождествлять с понятием смешения компонентов в термодинамическом смысле. Принципиальным вопросом приведенных примеров является характер смешения компонентов, который может определяться возникновением либо равновесных гомогенных (однофазных), либо гетерогенных (многофазных) систем, равновесие в которых зависит от кинетики процесса образования таких систем. Действительно, случай пластификации полимера высокомолекулярными пластификаторами, приводящий к возникновению гетерогенных систем, например ацетат целлюлозы — поливинилацетат или ацетат целлюлозы — поливинилхлорид [11], Тагер, по-видимому, не относит к образованию истинного раствора пластификатора в полимере, однако обобщает его с понятием совместимость, очевидно, на том основании, что здесь, как и в термодинамически-равновесных системах наблюдается взаимодействие пластификатора с полимером и, следовательно, отклонение свойств системы от правила аддитивности. И это действительно так, хотя межпачечная пластификация приводит уже к образованию гетерогенной системы с коллоидной, а не молекулярной дисперсией одного компонента в другом, и поэтому в ней не соблюдаются правила пластификации Журкова и Каргина — Малинского. Не может быть никаких сомнений, что случай молекулярного диспергирования пластификатора в полимере при соблюдении условий самопроизвольного смешения приводит к образованию термодинамически равновесной гомогенной, однофазной системы. Если это так,

то данный случай не следует относить к понятию совместимости, тем более, что термин «совместимость» не адекватен термину «смешение» ни по своему словообразованию, ни по физическому смыслу. В связи с этим следует отметить, что в термодинамике, как показано [11], нельзя говорить об энталпии или энтропии совместимости, так как в ней есть только понятия энталпия или энтропия смешения, которым соответствуют системы с молекулярным смешением компонентов, и, следовательно, допустима применимость мольной доли смешения, соответствующей числу Авогадро. Об ограничениях применимости этой константы для полимеров уже отмечалось выше. Однако ограничения в практически допустимых пределах не противоречат возможности применения понятия истинного, т. е. молекулярного (термодинамического) смешения для полимеров и мы, не считаясь с влиянием величин молекулярного веса полимеров, пользуемся при расчете изменений термодинамических свойств растворов числом Авогадро в пересчете на элементарное химическое звено цепной макромолекулы. В то же время известно, что в отличие от гибкоцепных полимеров для жесткоцепных полимеров (полистирол, эфиры целлюлозы и др.) тепловые эффекты растворения зависят от молекулярного веса [12]. Однако мы считаем такие системы термодинамически равновесными, хотя наблюдаемый факт невозможно согласовать с требованиями термодинамики. Но, как известно, есть термодинамика не только гомогенных, но и гетерогенных систем, относящаяся к равновесию фаз одно- и многокомпонентных систем. Закономерности этого равновесия известны как правило фаз Гиббса ($F = K - \Phi + 2$). Обычно для конденсированных состояний полимеров ввиду отсутствия у них газовой фазы пренебрегают параметром давления и поэтому число степеней свободы, при помощи которых можно менять состав фаз без нарушения состояния равновесия фаз в системе, будет на единицу меньше (например в расплаве полиэтилена и полипропилена). В этом выражении содержится всего лишь два термодинамических требования: граница раздела между фазами и гомогенность каждой фазы с постоянством термодинамических функций во всем ее объеме. В нем нет никаких ограничений по размеру частиц, образующих фазу, и по составу фазы, если в ней не изменилось состояние равновесия. Поэтому существование фаз в условиях равновесия системы должно обуславливаться только взаимодействием их на поверхности контактов, так как без этого немыслимо состояние равновесия системы. Для смеси полимеров, находящихся в твердом состоянии, по причине очень высокой вязкости и больших размеров самих молекул и их надмолекулярных агрегатов, а также различий в межмолекулярном взаимодействии (E) между одноименными и разноименными полимерами ($E_{1,1}$ или $E_{2,2}$ и $E_{1,2}$) возможны случаи не термодинамической, а кинетической, длительной устойчивости гетерогенных систем, обладающих истинным равновесием полимера в каждой частице любой фазы.

Такие системы с коллоидной дисперсностью одного полимера в другом могут подчиняться правилу фаз, например в случае смешения фракций различного молекулярного веса одного и того же полимера или смеси полимеров различного химического состава, способных взаимодействовать друг с другом (по определению Гиббса обмениваться хотя бы одним компонентом). В этих случаях энергия межмолекулярного взаимодействия по контактам на поверхностях между фазами может удовлетворять условию $E_{1,2} > E_{1,1} + E_{2,2}$.

Однако в ряде случаев система, состоящая из двух или нескольких фаз, образованных из полимеров коллоидной степени дисперсности, может быть термодинамически неравновесной, т. е. не достигать равновесия за время наблюдения за ней ввиду большой вязкости внутри каждой частицы и очень большого размера самих молекул полимера. Но тем не менее такая система не будет просто механической смесью, в которой отсутствует межмолекулярное взаимодействие типа $E_{1,2}$. Различие в межмолеку-

лярном взаимодействии между полимерными фазами на поверхностях контактов частиц надмолекулярных структурных элементов полимеров — будет обеспечивать сплошность системы, по крайней мере, для тех взаимодействий, которые определяют физические и физико-механические свойства системы. А это означает, что мы вправе ожидать в результате проявления сил межмолекулярного взаимодействия контактов на поверхностях частиц полимеров отклонения свойств системы от правила аддитивности. Формально это будет выражаться теми же количественными характеристиками, что и для гетерогенных систем, находящихся в равновесии, в которых отклонение от аддитивности соответствующих свойств зависит от характера межмолекулярного взаимодействия, аналогично тому, как это имеет место в системе двух смешивающихся жидкостей.

К сожалению, до настоящего времени почти не было работ с применением прямых методов изучения фазового состояния микрогетерогенных систем, образованных

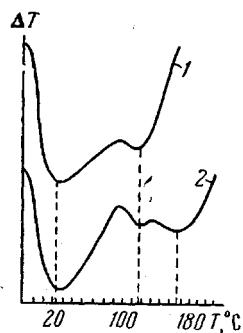
смесями полимеров, аналогичных термографическому фазовому анализу многокомпонентных низкомолекулярных веществ. В этой связи необходимо лишь упомянуть работу Рылова [13], изучавшего вопросы смешения каучуков методом электронной и рентгеновской дифракции, в которой было установлено существование раздельной интерференционной картины для компонентов смеси полимеров, что указывало на микрогетерогенность системы. Правда, это явление не было связано в то время с проблемой совместимости полимеров на надмолекулярном уровне. Только в самое последнее время появилась, по-видимому, первая работа [14] по смесям полистирола с бутадиенстирольным сополимером, полученным через общий растворитель и смешанием на вальцах, которые изучали с помощью электронной микроскопии и термографического метода на пиromетре Курнакова.

Как и следовало ожидать, в соответствии с рассмотренными выше закономерностями структурной совместимости полимеров на уровне надмолекуляр-

Рис. 5. Термограммы смеси полистирол СКС-85 (1:1), полученной смешанием на вальцах; время прессования 10 (1) и 90 мин. (2)

ных образований, на дифференциальных термограммах, при некотором минимальном времени вальцевания смесей, наряду с раздельно проявляющимися эндотермическими пиками фазовых переходов второго рода для каждого из индивидуальных полимеров, проявляется промежуточный эндотермический пик. Этот пик, по мнению авторов, связан с образованием новой фазы «переходного слоя» в результате диффузии одного или обоих компонентов друг в друга на границах контактов между надмолекулярными структурными элементами, представляющими собой равновесные фазы исходных компонентов смеси полимеров, как это показано на рис. 5. Эти термографические данные фазового анализа были качественно подтверждены электронно-микроскопическими наблюдениями исчезновения границ раздела между структурными элементами исходных полимеров смеси. Не подлежит сомнению, что дальнейшие исследования в этом направлении на других системах, особенно на смесях кристаллизующихся полимеров, принесут надежные подтверждения кинетической природы структурной совместимости полимеров с незавершенным термодинамическим равновесием, приводящим, однако, к образованию практических устойчивых систем.

Нетрудно убедиться, что физической причиной процесса самопроизвольной диффузии полимеров из одной микрофазы в другую является межмолекулярное взаимодействие полимерных молекул обоих компонентов смеси на границах контактов их надмолекулярных образований. Прямыми подтверждением эффектов межмолекулярного взаимодействия меж-



ду надмолекулярными структурными элементами смеси полимеров, образованной через общий растворитель, которая расслаивается в растворе почти во всем интервале соотношений полимеров даже в области никаких концентраций, являются термохимические данные, полученные в нашей работе по теплотам растворения волокон из смеси ацетилцеллюлозы и хлорированного поливинилхлорида [15].

Таким образом, в таком случае, когда существование фаз носит кинетический характер (независимо от того, как далеко система находится от равновесия), и система обнаруживает отклонение физических и физико-химических свойств от аддитивности (на диаграмме состав — свойство), в зависимости от знака отклонения можно говорить о совместимости или несовместимости полимеров на уровне надмолекулярных структурных элементов.

Гуль с сотр. [9] считают такие системы термодинамически несовместимыми и предлагают называть их «эксплуатационно-совместимыми». Предлагаемый термин для характеристики гетерогенных систем смесей полимеров, образованных смешением больших надмолекулярных частиц коллоидных размеров и находящихся в кинетической области смешения, как систем «эксплуатационной совместимости», свойства которых могут изменяться в процессе эксплуатации, вряд ли можно считать обоснованным, учитывая специфику надмолекулярной структуры полимеров. Тем более, что такое определение можно практически распространить и на вещества, находящиеся в термодинамически-равновесном состоянии при нормальных условиях (температуре и давлении), так как под влиянием внешних сил существует фактор утомления и химического разрушения любого материала.

В связи с этим следует отметить, что в свое время проблема совместимости полимеров в общем растворителе изучалась в ряде работ на молекулярном уровне. Так, например, в [16] было найдено, что образование гомогенных нерасслаивающихся растворов наблюдается в очень узкой области весовых соотношений и при малых концентрациях полимеров в растворах. Поэтому образование таких растворов является скорее исключением, нежели правилом, даже для полимеров, обладающих близкой полярностью молекул.

По признаку расслоения растворов смеси различных полимеров стали относить к несовместимым системам, хотя с точки зрения термодинамики смешение полимеров и образование термодинамически устойчивых равновесных систем должно характеризоваться знаком изменения изобарно-изотермического потенциала. Из этого следует, что сродство полимеров друг к другу должно определяться не концентрационной зависимостью расслоения растворов, а знаком изменения энталпии, а иногда и энтропии смешения полимеров, что нашло свое подтверждение в работах Тагер [11]. Объективным недостатком указанных выше работ [16] является не только отсутствие достаточно строгого термодинамического подхода к исследованию совместимости таких систем, но и ограниченность в то время наших знаний о структурных особенностях полимеров, которые, как известно, наиболее плодотворно и на новой основе стали развиваться только в последние 10—15 лет. Однако уже и в те годы некоторые исследователи, сопоставляя поведение смесей полимеров в растворе и в конденсированном состоянии, наблюдали случаи несоответствия свойств таких смесей правилу аддитивности [17] и пришли к выводу о необходимости разграничения понятий о микро- и макронеоднородности смесей. В случае макронеоднородности смесей полимеров наблюдается ухудшение прозрачности пленок, но обнаруживается улучшение механических и физико-химических свойств материала на основе смесей некоторых каучуков или в случае смеси ацетилцеллюлозы и хлорированного поливинилхлорида [18].

В настоящее время представляется возможным понять смысл различий в поведении таких смесей в термодинамическом и структурном аспектах.

Действительно, большинство подобных смесей по-видимому, не являются термодинамически равновесными системами, но являются структурно-совместимыми на уровне смешения их надмолекулярных структурных элементов. Однако из этого не следует, что только термодинамическое равновесие системы является критерием эксплуатационных свойств полимерных материалов, полученных из смесей полимеров. В этом смысле термин эксплуатационной совместимости полимеров, введенный Гулем [9], может получить широкое распространение только в том случае, если он не утверждает неустойчивости свойств такой системы. В настоящее время проблема совместимости полимеров являются принципиальными, так как с правильным их решением связаны большие задачи модификации свойств полимерных материалов.

Следует ожидать, что наряду с известными методами химической модификации полимеров в настоящее время большое развитие получат методы физико-химической модификации свойств полимерных материалов путем смешения разнообразных полимеров через общий растворитель и путем смешения концентрированных растворов полимера с водными дисперсиями другого полимера, т. е. смешение полимеров на уровне структурной совместимости надмолекулярных агрегатов коллоидных размеров.

Наряду с отмеченными выше данными по таким смешанным полимерным системам, как каучуки, пластики, укажем на способ получения негорючего волокна ацетохлорин, образованного из смеси ацетилцеллюлозы и хлорированного поливинилхлорида в общем растворителе [18]. Физические, механические и химические свойства такого модифицированного волокна для оптимального соотношения полимеров в смеси значительно отличаются от аддитивных и являются устойчивыми в пределах длительной эксплуатации изделий из этого волокна. Интересно, что при такой модификации хлорированного поливинилхлорида ацетатом целлюлозы в количестве 15% от общего веса смеси наблюдается значительное улучшение химических свойств волокна, на что указывает снижение более чем на порядок количества отщепленного хлористого водорода в структурно-смешанном волокне, по сравнению с обычным волокном из хлорированного поливинилхлорида.

В последние годы ряд авторов в своих работах [19] по исследованию растворов полимеров и их смесей в общем растворителе, а также по свойствам получаемых из них полимерных материалов приходит к выводу, что фазовая гетерогенность в системе полимер — растворитель или полимер — полимер, образующаяся путем введения в систему нерастворителя или другого полимера, способствует формированию из нее пленок и волокон с более благоприятной структурой. Такие материалы наряду с сочетанием специфических свойств смешиваемых компонентов обладают прочностными характеристиками, превышающими свойства лучшего из компонентов. В одной из работ по модификации ацетатных волокон формированием из смесей полимеров в общем растворителе и из привитого сополимера того же химического состава [20] было отмечено важное явление, заключающееся в том, что соответствующие волокна из привитого сополимера не обладают преимуществами физико-механических свойств по сравнению с волокнами из смеси полимеров в общем растворителе. Следует также упомянуть о работе [21] по получению волокон из смесей полимеров в общем растворителе (три- и диацетата целлюлозы и полиэтиленоксида в различных растворителях), в которой авторы, заранее предполагая термодинамическую несовместимость этих полимеров, тем не менее наблюдали существенное улучшение эксплуатационных свойств волокон.

Получение искусственных водных дисперсий (латексов) эластомеров и дальнейшая разработка технических способов их получения в процессе эмульсионной полимеризации мономеров в водных средах внесли в физическую химию полимеров принципиально новое и важное направление по использованию гетерогенных систем для формирования полимерных волокон

и цепок. Важным этапом в этом направлении была разработка Трумбаем [22], а затем Догадкиным [23] метода механической диспергации эластомеров с применением известного в коллоидной химии правила обращения фаз. Метод механического диспергирования жесткоцепных полимеров с применением поверхностно-активных веществ был впервые использован в наших работах [24] для получения водных дисперсий полиэфиров, полиамидов, полиамидоэфиров, включая и полиуретаны некоторых производных поливинилового ряда, эфиров целлюлозы и других полимеров, растворимых в органических растворителях. Полученные водные коллоидные системы указанных полимеров с концентрацией до 40—60 % по дисперсионному составу представляют собой, как это видно из рис. 6, полидисперсные системы с преобладающим размером частиц менее 1 мк. Электронно-микроскопические исследования частиц дисперсий (рис. 7) свидетельствуют о том, что эти коллоидные системы действительно полидисперсы и характеризуются набором асимметричных частиц, подобных тем, которые наблюдаются при соответствующем изучении морфологии надмолекулярных структурных образований в твердых полимерах. Такое совпадение структурной гетерогенности изученных полимеров как в водных дисперсиях, так и в твердом конденсированном состоянии, дало возможность высказать предположение [2] о механизме диспергирования жесткоцепных полимеров не по закону случая, в основе которого, как известно, лежит концентрация напряжений в местах дефектов, превышающих некоторое критическое сопротивление усилию, приложенному к твердому телу, а по принципу разделения твердого полимера на надмолекулярные структурные элементы по границам их контактов с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия между молекулами, находящимися на поверхностях этих надмолекулярных образований, так как взаимодействие между молекулами полимера внутри их больше, чем на границе раздела. В соответствии с представлениями Ребиндер [25] о роли понизителей твердости при диспергировании обычных веществ, межмолекулярное взаимодействие на поверхностях контактов надмолекулярных структурных элементов должно ослабляться расклинивающим действием поверхностно-активного вещества. Здесь следует отметить, что в практике механического диспергирования жесткоцепных полимеров с применением поверхностно-активных веществ

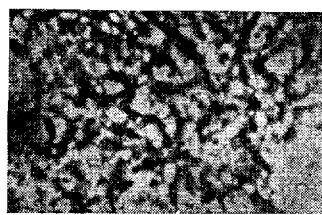


Рис. 7. Микрофотографии водной дисперсии ПАН, полученной методом механического диспергирования (стабилизатор — стиромаль)

веществ при прочих равных условиях диспергирование идет тем легче и быстрее, чем выше твердость исходного полимера. Одним из прямых, как нам кажется, доказательств предполагаемого нами механизма диспергирования жесткоцепных волокнообразующих полимеров являются экспериментальные данные об отсутствии в процессе диспергирования химической деструкции и аморфизации полимера, что должно быть неизбежным при диспергировании по закону случая, как это наблюдается например, при сухом диспергировании полимеров без поверхностно-активных веществ [26].

Действие поверхностно-активных веществ в процессе механического диспергирования полимера является как бы первичной стадией образова-

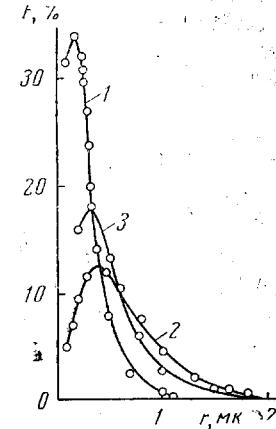


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц водных дисперсий полимеров, полученных методом механического диспергирования (стабилизатор — стиромаль): 1 — ПАН; 2 — ПЭТФ; 3 — полиуретан

мися на поверхностях этих надмолекулярных образований, так как взаимодействие между молекулами полимера внутри их больше, чем на границе раздела. В соответствии с представлениями Ребиндер [25] о роли понизителей твердости при диспергировании обычных веществ, межмолекулярное взаимодействие на поверхностях контактов надмолекулярных структурных элементов должно ослабляться расклинивающим действием поверхностно-активного вещества. Здесь следует отметить, что в практике механического диспергирования жесткоцепных полимеров с применением поверхностно-активных веществ

ния водных коллоидных дисперсий, поскольку они сольватируют поверхность образующихся коллоидных частиц, а затем становятся структурно-стабилизирующим компонентом дисперсии, определяющим ее агрегативную устойчивость. Механизм стабилизации водных дисперсий жесткоцепных полимеров, по-видимому, во многом аналогичен стабилизации гидрофобных коллоидов, стабилизованных поверхностно-активными веществами и зависит от их химической природы, что хорошо подтверждается экспериментальными данными по изучению электро-кинетических и структурно-механических свойств водных дисперсий полимеров [27].

Как оказалось, такие системы агрегативно устойчивы в течение длительного времени, могут быть неограниченно разбавлены водой, что имеет большое значение при практическом использовании их как в чистом виде, так и в смесях с водно-щелочными растворами других полимеров в качестве основного и вспомогательного компонентов или как структурообразующего компонента (загустителя) коллоидной дисперсии [28].

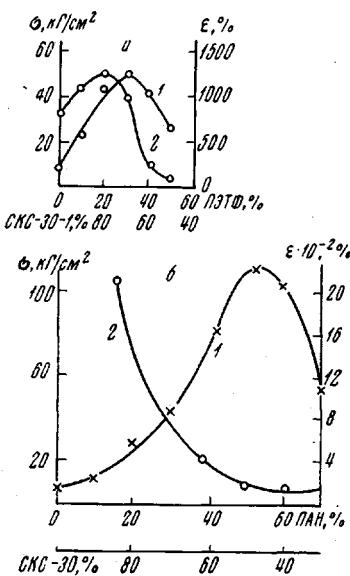
Сравнительно невысокая вязкость водных дисперсий полимеров и возможность регулирования структурообразования в этих системах подбором стабилизатора коллоидной системы выдвинули возможность изучения смесей различных полимеров через их водные дисперсии. Известно, что подобное исследование было проведено на примере латексов и растворов эластомеров. Наши исследования полимеров жесткоцепного типа показали, что их водные коллоидные дисперсии могут смешиваться друг с другом в любых соотношениях. Однако это смешение, в отличие от соответствующих водных дисперсий эластомеров, происходит с определенным изменением реологических свойств смешанной дисперсии.

Рис. 8. Зависимость прочности (1) и разрывного удлинения (2) пленок, полученных из смесей водной дисперсии ПЭТФ, стабилизированной канифольным мылом, и латекса СКС-30-1-ГП от их состава (a); то же от содержания ПАН в композиции дисперсия ПАН — латекс СКС-30 (б)

Наиболее интересным в теоретическом отношении является обнаруженное отклонение реологических свойств смешанной дисперсии от аддитивной зависимости с переменой знака отклонения для некоторой области весовых соотношений полимеров в смеси. Основной причиной такого отклонения от аддитивности реологических свойств смеси полимеров в водной дисперсии, по-видимому, является перераспределение стабилизатора между дисперсными частицами полимеров различного химического состава. Прямое взаимодействие между полимерными частицами двух дисперсий, экранированных стабилизатором, при нормальных условиях эксперимента невозможно. К сожалению, в настоящее время мы пока не имеем прямых данных о характере этого перераспределения стабилизатора и можем только констатировать сам факт.

Особый интерес, как нам кажется, представляют собой смеси водных дисперсий различных полимеров, из которых могут быть получены волокна и пленки с новыми свойствами [29].

Следует полагать, что во всех перечисленных случаях модификации свойств волокон или пленок мы будем иметь дело со структурно-гетерогенными системами. Нами были получены пленки из смеси водных дисперсий эластомеров и жесткоцепных полимеров. С этой целью были использованы



дисперсии полиэтилентерефталата (ПЭТФ), стабилизированные канифольным мылом и сальваром и дисперсии ПАН, стабилизированные сальваром. Вторым компонентом смеси служили латексы карбоксилсодержащих каучуков СКС-30, СКС-40 и Л-МАК-3. Пленкообразование производили при комнатной температуре на воздухе испарением воды. Влияние состава композиции на свойства бикомпонентных пленок характеризовали по механическим свойствам. Как видно из рис. 8, зависимость прочности и разрывных удлинений пленок от содержания ПЭТФ и ПАН в композиции различных смесей латексов и водных дисперсий жесткоцепных полимеров показывает, что прочность, а для некоторых из них и разрывные удлинения пленок имеют экстремальный характер. В некоторых случаях наблюдается смещение максимума в область более высоких содержаний жесткоцепного компонента. Возможно, что положение максимума механических свойств зависит также и от природы стабилизатора, но этот вопрос требует дополнительных исследований.

Изучение механических свойств пленок из смесей полимеров, образованных смещением водных коллоидных систем соответствующих полимеров позволяет предположить, что полученные таким методом пленки по морфологии своей структуры должны представлять нечто вроде структурно-каркасной системы. Такая структура представляется нам в виде каркасной сетки, в узлах которой находятся надмолекулярные агрегаты (частицы) жесткоцепного полимера, а частицы эластомерного полимера заполняют стенки этого каркаса, являясь связующим компонентом, обеспечивающим сплошность пленок (рис. 9). Предположительно изменение прочности пленок и появление максимума в зависимости от содержания жесткоцепного компонента в смеси полимеров можно объяснить тем, что основное напряжение принимает на себя каркас пленки, состоящий из частиц жесткоцепного полимера. При более высоком содержании жесткоцепного полимера в смеси (выше некоторой критической концентрации), т. е. когда в такой каркасной системе ухудшается структурная совместимость полимеров, наступает нарушение сплошности, и система становится механически неоднородной, что и приводит к снижению прочности и разрывного удлинения пленок, подобно тому, как это наблюдается в наполненных системах при избытке наполнителя. Такой механизм действия жесткоцепных полимеров на механические свойства растворенных бикомпонентных пленок позволяет, как нам кажется, объяснить экстремальный характер хода кривых на диаграммах состав — свойство и является экспериментальным подтверждением теоретических представлений о структурной совместимости полимеров на надмолекулярном уровне.

Как уже было отмечено, такие системы смесей полимеров, согласно требованиям термодинамики, нельзя считать истинно равновесными, но они являются микрогетерогенными, многофазными системами хотя бы потому, что установление такого равновесия (если оно даже возможно) при обычных температурах практически недостижимо, так как релаксационные процессы протекают в высоковязкой среде. Поэтому указанное выше определение структурной совместимости полимеров можно считать лишь способом качественного выражения тех реально существующих закономерностей смещения полимеров на надмолекулярном уровне, так как количественные закономерности в настоящее время не могут быть найдены ввиду

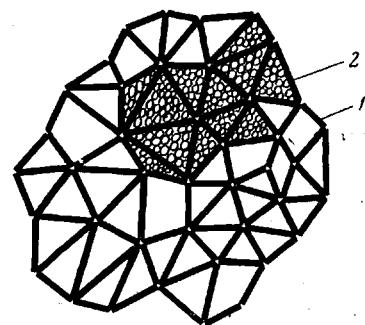


Рис. 9. Схема макроструктуры пленок, полученных из смесей водных дисперсий жесткоцепных полимеров с латексами эластомеров:

1 — частицы жесткоцепного полимера; 2 — глобулы эластомера

отсутствия статистики структурных ансамблей полимерных молекул. Однако совершенно ясно, что подобные системы смесей полимеров не могут относиться к категории механических смесей, так как такая система принципиально и практически не может обеспечить макросплошность системы и должна разделиться на составляющие ее компоненты со всеми вытекающими из этого последствиями для свойств таких материалов.

Следовательно, если такие системы устойчивы в пределах эксплуатационного использования материалов или изделий из смесей полимеров, то они обязаны этим межмолекулярному взаимодействию между полимерными молекулами на поверхностях контактов надмолекулярных структурных элементов и поэтому такая система не может считаться механической смесью. В этом, как нам кажется, основной физический смысл структурной совместимости полимеров, которая подтверждается многочисленными экспериментальными данными о поведении реальных полимерных материалов из таких структурно-смешанных полимерных систем.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Садыков, Химич. волокна, 1968, № 3, 25.
2. Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., А10, 2704, 1968.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 28.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., А9, 920, 1967.
5. В. А. Каргин, Г. П. Анидианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 267, 1967.
6. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, А. М. Курбанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 2047, 1967.
7. Т. С. Садыков, Р. М. Лишиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б11, 89, 1969.
8. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд-во МГУ, 1962.
9. В. Е. Гуль, Е. А. Пенскаяя, В. А. Кулезинев, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.
10. А. А. Тагер, М. В. Цилипопкина, В. Е. Древаль, О. В. Нечаева, Высокомолек. соед., 5, 94, 1963.
11. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 335, 477.
12. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., 1, 21, 1959.
13. Е. Е. Рылов, Диссертация, 1951.
14. А. Н. Каменский, В. Ф. Мальцев, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., Б12, 574, 1970.
15. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 404, 1959.
16. A. Dobry, T. Boyer-Kowenok, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947; R. Kegn, J. Polymer Sci., 15, 83, 1955.
17. Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Комскаяя, Ж. физ. химии, 30, 1941, 2144, 1956.
18. Н. В. Михайлов, З. В. Уханова, В. С. Клименков, Е. А. Курильчиков, Текст. пром-сть, 9, 11, 1954; Н. В. Михайлов, Т. В. Кастина, З. В. Уханова, Химич. волокна, 1959, № 3, 18.
19. М. М. Иовлева, С. И. Бандурия, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б11, 406, 1969; С. П. Папков, Л. Ф. Майборода, В. И. Майборода, Высокомолек. соед., Б11, 418, 1969; М. В. Цилипопкина, А. А. Тагер, Э. В. Маковскаяя, Е. Партина, Высокомолек. соед., А12, 1082, 1970; Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Г. С. Заспинок, Н. Г. Щербакова, В. А. Ландышева, Е. Е. Ложкин, Высокомолек. соед., А12, 1641, 1970.
20. Г. Ф. Киселева, З. А. Зазулина, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1969, № 5, 39.
21. М. А. Половникова, В. А. Козырев, В. К. Пшедецкая, Р. И. Хоменко, И. З. Закиров, Б. Э. Геллер, Химич. волокна, 1970, № 5, 36.
22. Н. Тримбал, Coll. simp. monogr., 6, 215, 1928.
23. Е. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 1, 499, 501, 1935.
24. Н. В. Михайлов, Б. Л. Хавкина, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 112, 116.
25. П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жиган, Понизители твердости при бурении, изд-во АН СССР, 1944.
26. С. А. Комиссаров, Диссертация, 1966.
27. Н. В. Михайлов, Т. А. Шарай, Химич. волокна, 1969, № 4, 32.

28. Н. В. Михайлов, Т. А. Шарай, А. Н. Арсеньев, Химич. волокна, 1968,
№ 5, 3.
29. Н. В. Михайлов, А. Н. Арсеньев, К. Е. Перепелкин, Е. Я. Сорокин.
Химич. волокна (в печати).
-

CONCERNING THE STRUCTURAL COMPATIBILITY OF POLYMERS

N. V. Mikhaillov

Summary

Recent views on the supermolecular structure of polymers and the heterogeneous structure formations commensurate in form and size to disperse colloid particles of typical hydrophobic colloids are presented. Structural formation peculiarities such as asymmetry, high regularity of arrangement of mutually interacting molecules of the polymer and the existence of some intermolecular interaction where their surfaces contact each other, allow us to suggest the possibility of formation of polymer mixtures in the condensed state on a supermolecular level which are looked upon in this article from the point of view of polymer compatibility. Experimental date on the properties of polymer materials obtained this way are presented and the possibility of using these properties for the modification of polymers by mechanical and physical methods in discussed.