

УДК 541.64:532.77

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК
НА СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ**

Л. С. Крохина, В. Н. Кулезнев, Е. Ф. Буканова

Показано, что на совместимость полистирола и полизопрена в растворе влияет введение 2–10% хинона, сдвигающего предел расслаивания смеси в область больших концентраций. Действие хинона в отсутствие нагревания или облучения обусловлено специфической адсорбцией его на молекулах полизопрена, приводящей к такому изменению конформации цепей, которое в значительной степени препятствует их ассоциации, что ведет к росту совместимости полимеров в растворе. Установлено, что хинон практически не взаимодействует с полистиролом, бутадиен-стирольным и полибутадиеновым каучуками в растворе в условиях эксперимента.

Известно, что большинство полимеров несовместимо друг с другом, и несовместимость столь велика, что в сравнительно разбавленных растворах смеси полимеров расслаиваются. Расслаивание, например, полизобутилена с мол. весом $1,2 \cdot 10^6$ и полистирола (ПС) с мол. весом $0,85 \cdot 10^6$ в растворе в толуоле происходит при концентрации 0,7 г/дл. Многие пары полимеров, имеющих обычно меньшие молекулярные веса, расслаиваются при концентрации 2–5 г/дл [1]. Малая область концентраций, в которой смеси полимеров в растворе однофазны, ограничивает возможности их применения, так как при получении пленки из раствора смеси полимеров в процессе удаления растворителя концентрация столь быстро достигает предела расслаивания, что из-за небольшой вязкости разделение системы на две фазы заходит достаточно глубоко. В результате этого размер частиц полимеров в полученной пленке может достигать сотен микрометров, что делает пленку грубо неоднородной [2]. Повышение предела расслаивания смеси полимеров в растворе могло бы обеспечить замедление процесса фазового разделения и привести к получению более однородных пленок.

В работах [3, 4] показано, что предел расслаивания смеси полимеров в растворе можно увеличить (при сохранении молекулярного веса) улучшением качества растворителя. Так, предел расслаивания смеси ПС и ПММА увеличивается от 5,6 до 9,9 г/дл при замене бутилацетата на хлороформ. Известно также, что предел расслаивания можно увеличивать при введении сравнительно небольших количеств добавок низкомолекулярных веществ [5]. Низкомолекулярные вещества применяли до сих пор в системах, где хотя бы один полимер был полярным, поэтому их действие рассматривали как результат экранирования полярных групп одного или обоих полимеров, что увеличивало сродство полимеров друг к другу. Такое объяснение не может рассматриваться удовлетворительным, например, в случае неполярных полимеров. Кроме того, соображение о том, что экранирование полярных групп и выравнивание полярностей полимеров может увеличить их совместимость, не соответствует современным представлениям. Известно, что не разница в полярностях, а именно высокомолекулярная природа полимеров является причиной их несовместимости [4].

Проведенное ранее исследование процессов структурообразования [6], протекающих при смешении растворов двух полимеров, показало, что фазовому разделению смеси предшествует интенсивная ассоциация однородных макромолекул. Расслаивание растворов наступает лишь при достижении определенной степени ассоциации макромолекул, выделяющихся в виде новой фазы. Развитию ассоциации способствует развертывание макромолекул, которое происходит при увеличении общего содержания полимеров в объеме раствора [7], но особенно усиливается в присутствии второго полимера [6].

Цель данной работы — изучение влияния на совместимость полимеров в растворе малых добавок различных веществ, в том числе таких, которые по литературным данным способны вызывать «глобулизацию» — свертывание макромолекул, тем самым затруднять ассоциацию однородных макромолекул и увеличить область существования однофазного раствора смеси полимеров.

В качестве объектов исследования использовали неполярные полимеры: ПС блочный ($M_n=3,7 \cdot 10^5$) и синтетический *цис*-полиизопрен ($M_n=10^6$), а также каучуки по либутадиеновый (СКД), натуральный (НК) и бутадиен-стирольный (СКС-ЗОАРК).

На смеси ПС и ПИ в бензоле проверяли влияние веществ, которые оказались эффективными в смесях полярных полимеров [5]. О влиянии добавки на предел расслаивания смеси судили по изменению оптической плотности растворов, измеряемой с помощью фотоэлектрического нефелометра ФЭКН-54. Пределу расслаивания на концентрационной зависимости оптической плотности соответствовало резкое возрастание плотности, связанное с помутнением раствора при расслаивании. Добавки вводили в раствор с концентрацией 2,5 г/дл при комнатной температуре, предел расслаивания этих полимеров без добавки соответствовал 2,2 г/дл.

Исследовали действие алифатических спиртов от C_1 до C_{12} ; кетонов: ацетона, метилэтилкетона, циклогексанона; эфиров: диэтилового, этилацетата, бутилацетата, а также циклогексанола, хлорбензола, диметиланилина, пиридина и других веществ. Ни одно из них, введенное в количестве до 15%, не устранило расслаивания данной смеси растворов. Введение более 15% низкомолекулярной добавки приводило к разбавлению раствора ниже предела расслаивания и поэтому нами не исследовалось.

Из работ Зубова [8] известно, что на макромолекулы желатины в растворе влияет хинон, вызывая их глобулизацию. Мы использовали хинон в виде бензольного раствора и вводили в расслаивающуюся смесь. Оптическую плотность растворов изменили через сутки.

Как видно из рис. 1, а, хинон сдвигает предел расслаивания в область больших концентраций. Увеличение совместимости полимеров в растворе может быть очень значительным и зависит от количества введенного хинона.

Для выяснения механизма явления определяли вязкость 3%-ных растворов ПС и ПИ на вискозиметре Геппнера (падающий шарик). Измерения вязкости проводили через сутки после введения хинона. Из рис. 1, б видно, что хинон сильно снижает вязкость раствора ПИ и практически не меняет вязкости ПС. Мало вероятно, что падение вязкости происходит вследствие ухудшения качества растворителя, как это происходит при добавлении осадителя к раствору полимера. Действительно, при максимальном содержании хинона (10% в расчете на полимер) концентрация его в расчете на весь объем 3%-ного раствора составляет 0,3%. Падение вязкости может быть вызвано специфической адсорбцией хинона на полизопрене. Это подтверждается, например, тем, что вязкость падает не сразу после введения хинона, а во времени (рис. 2). Хинон, по-видимому, прочно адсорбируется макромолекулами ПИ, так как при его введении снижается характеристическая вязкость ПИ, например, в шесть раз в присутствии 1,7% хинона. При этом концентрация хинона в растворе составляет ~0,005%, и адсорбционное равновесие должно было бы сдвинуться в сторону перехода хинона в раствор.

В работе [8] предполагалось, что эффект глобулизации желатины в присутствии хинона связан со спшиванием макромолекул, что приводит к более компактной упаковке. Рабек [9] считает, что падение вязкости при

добавлении веществ типа хинона к ПИ обусловлено фотодеструкцией макромолекул.

Хинон хорошо известен как ингибитор полимеризации [10] или окисления [11], однако нам казалось необходимым проверить возможность химического взаимодействия хинона с ПИ конкретно для нашего образца полимера в условиях эксперимента.

Из бензольных растворов ПИ (контрольный раствор) и раствора ПИ с 1,7% хинона от веса полимера, выдержанных предварительно в течение суток, были получены пленки и проэкстрагированы горячим ацетоном для

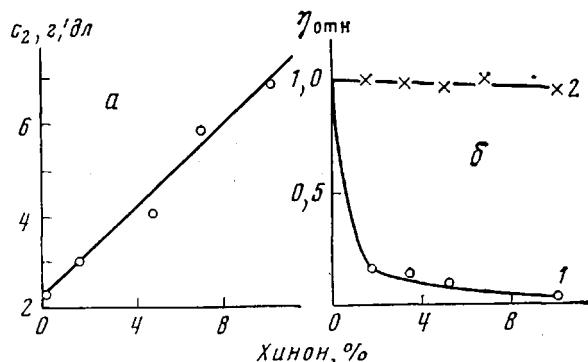


Рис. 1. Зависимость предела расслаивания c_2 бензольного раствора смеси ПС и ПИ (1 : 1) (а) и $\eta_{0\text{тн}}$ бензольных растворов ПИ (1) и ПС (2) (б) от количества введенного хинона (в расчете на полимер).

удаления хинона. Из экстрагированных сухих пленок были приготовлены разбавленные растворы в CCl_4 для определения \bar{M}_w полимера методом светорассеяния и концентрированные (1,47 г/дл) в бензоле для определения вязкости на вискозиметре Гепплера. В обоих случаях \bar{M}_w оказался одинаковым. Вязкость концентрированных растворов была также практически одинаковой: у контрольного раствора 65,0 спуз. и у раствора ПИ с хиноном — 63,5 спуз. Результаты надежно доказывают отсутствие химической реакции хинона с ПИ.

Об отсутствии химической реакции хинона с ПИ свидетельствует и тот факт, что предельная величина вязкости раствора при добавлении хинона не зависит от типа растворителя (рис. 2), хотя растворители отличались химической инертностью (бензол и CCl_4) и полярностью (бензол и циклогексанон) и могли оказывать влияние как на радикальные, так и на ионные химические реакции в растворе.

Интересно, что адсорбция хинона на ПИ в высшей степени специфична и не обусловлена лишь наличием двойных связей в ПИ по сравнению с ПС. Так, из рис. 3 видно, что введение 10% хинона в расчете на полимер мало меняет вязкость растворов СКД и СКС-ЗОАРК, т. е. действует примерно так же, как и на ПС.

Механизм увеличения совместимости полимеров в растворе под действием низкомолекулярных добавок не ясен в полной мере. Не ясна, например, причина специфического действия добавки на тот или иной полимер. Так, в [5] показано, что аналогичный эффект в смеси ПС с ПММА оказывает гептиловый спирт. По-видимому, он специфически сорбируется на макромолекулах ПММА, ибо в смеси ПС с ПИ предел расслаивания при добавлении гептилового спирта не меняется. Хинон не сорбируется на СКД, также имеющем двойные связи.

Можно, по-видимому, предполагать, что вещества типа хинона, вследствие сорбции на макромолекулах одного из полимеров и обусловленного

этим изменения конформации, препятствуют ассоциации макромолекул, так как затрудняют правильную укладку сегментов при их сближении, а это предотвращает фазовое расслаивание в растворе смеси полимеров. Чем больше хинона сорбируется на макромолекулах, тем больше, по-видимому, нарушается их регулярность и тем больше затруднена правильная укладка сегментов, необходимая для образования ассоциатов. Характерно, что вязкость растворов падает почти до предела при добавлении 2% хинона.

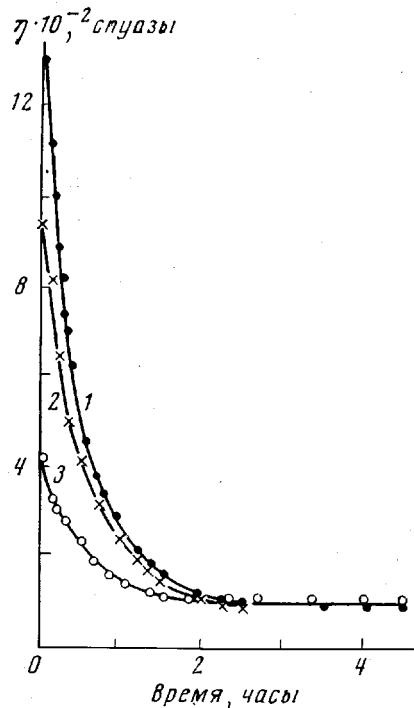


Рис. 2

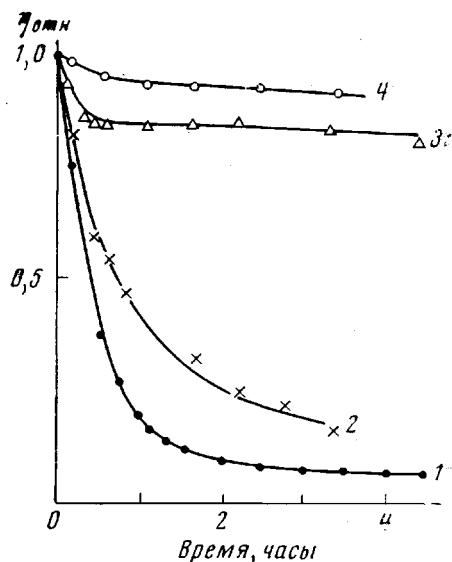


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика изменения η растворов ПИ в присутствии 10% (от веса полимера) хинона в бензоле (1), четыреххлористом углероде (2) и в циклогексаноне (3).

Рис. 3. Кинетика изменения $\eta_{\text{отн}}$ бензольных растворов ПИ (1), НК (2), СКС-30АРК (3) и СКД (4)

на (рис. 1, б), а предел расслаивания растет пропорционально содержанию хинона и не стремится к предельному значению.

Предполагаемое нами разрушение ассоциатов макромолекул в результате сорбции хинона, видимо, имеет ту же природу, что и разрушение узлов флуктуационной сетки растворов «по сорбционному механизму», на что указывал Трапезников [12].

Заметим, что действие хинона на предел расслаивания противоположно действию плохого растворителя [4]. Так, в плохих растворителях предел расслаивания уменьшается благодаря тому, что становятся предпочтительными контакты полимер — полимер и возрастает степень ассоциации, это приводит к расслаиванию при меньших концентрациях. При этом клубки уплотняются, и снижается их вязкость. Хинон также приводит к снижению вязкости, однако ассоциация при этом затрудняется, что ведет к увеличению предела расслаивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Friese, Plaste und Kautschuk, 12, 90, 1965.
2. M. H. Walters, D. N. Keyte, IRI Trans., 38, T-40, 1962.
3. O. Fuchs, Makromolek. Chem., 90, 293, 1966.
4. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, Л. М. Злачен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
5. С. С. Воюцкий, А. Д. Зайончковский, Г. А. Резникова, Коллоидн. ж., 18, 515, 1956; С. М. Липатов, Коллоидн. ж., 22, 639, 1960; В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Коллоидн. ж., 24, 306, 1962.
6. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Высокомолек. соед., A15, 906, 1973; Л. С. Крохина, Диссертация, 1971.
7. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
8. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 16, 109, 1954.
9. J. F. Rabek, Chem. stosow., A11, 89, 1967.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 232.
11. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Гос. техиздат, 1957, стр. 61.
12. Т. А. Ассонова, А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 26, 640, 1964.