

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*Н. В. Смирнова, А. Б. Айазов, Б. Н. Динэбург,
В. И. Алексеенко*

Совместимость полимеров можно рассматривать с термодинамической [1] и коллоидно-химической [4] сторон. Термодинамика процесса смешения рассмотрена в работах [1–3]. В термодинамике под совместимостью подразумевается способность полимерных компонентов образовывать гомогенную систему. Процесс смешения будет приводить к гомогенизации смеси только при условии уменьшения свободной энергии F [5]. Определение значения ΔF представляет собой очень сложную задачу, поэтому изучению термодинамических параметров смешения бинарной смеси полимеров посвящено небольшое количество работ [5–7]. Термодинамика общих закономерностей при смешении различных полимеров показала, что большинство комбинаций является несовместимыми системами. Смеси полимеров можно рассматривать и как особый тип коллоидных систем, представляющих дисперсию полимера в полимере [8].

Рассматривая совместимость полимеров со структурной точки зрения, к совместимым системам целесообразно отнести системы, однородные по своим физическим свойствам, например системы с одинаковой температурой стеклования. Смесь двух полимеров, имеющая две температуры стеклования, является несовместимой, гетерогенной и двухфазной. Наряду с одно- и двухфазными системами имеются промежуточные бинарные смеси полимеров, например те смеси, которые до вулканизации обладают двумя температурами стеклования, а после – одной. Свойства таких систем исследованы в работе [9].

Существуют смеси полимеров, у которых наблюдается сближение T_c исходных компонентов, на основании чего их относят к «ограниченно совместимым» [10, 11]. В этом случае значительное влияние на структуру смесей полимеров оказывает взаимодиффузия компонентов на границе раздела фаз. Впервые диффузионные явления на границе раздела двух полимеров были рассмотрены в работах Воюцкого с сотр. [12, 13]. Дальнейшие исследования специфики диффузионных явлений на межфазной границе в смесях несовместимых полимеров были проведены Кулезневым с сотр. [14]. Исходя из двойственного характера природы полимеров, основой которых является макромолекула, состоящая из сегментов, авторы работы [14] предположили возможность сегментальной растворимости полимеров на межфазной границе и образования в результате этого переходного слоя. Наличие переходного слоя показано в работе [15] электронно-микроскопическими исследованиями.

В связи с изложенным представляло интерес исследовать структуру таких сложных систем, где, с одной стороны, можно предположить наличие гетерогенности, а с другой – способность полимеров к взаиморастворимости.

В качестве объекта исследования использовали смесь бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30РП с полибутидостиролом СКС-85, содержащим 85% стирола. Образцы готовили на вальцах (320×160 мм) при температуре смешения 100° в течение 30 мин.

Установлено, что характер смеси двух полимеров оказывается на особенностях их молекулярного движения, в том числе на релаксационных явлениях в полимерах и их смесях [16]. Поэтому в данной работе исследованы релаксационные свойства смесей полимеров. Для изучения релаксационных процессов в смеси каучука СКМС-30РП и СКС-85 использован метод радиотермолюминесценции (РТЛ), сущность которого изложена в работе [17].

Из рис. 1, а видно, что максимум кривой высвечивания СКМС-ЗОРП расположен в области T_c данного полимера ($202,5^\circ\text{K}$). Кривая же высвечивания СКС-85 не имеет максимумов и характеризуется большой протяженностью («хвостом»).

Анализ кривых высвечивания индивидуальных полимеров и их смесей (рис. 1) позволяет сделать следующее заключение: низкотемпературный максимум смеси СКМС-ЗОРП+СКС-85 (2:1) сдвинут в сторону более высоких температур на $\sim 6-8^\circ$ по сравнению с положением максимума исходного компонента СКМС-ЗОРП.

С увеличением содержания СКС-85 в смеси свыше одной трети дальнейшего сдвига низкотемпературного максимума по шкале температур не происходит, но наблюдается некоторое его уширение и падение интенсивности по мере уменьшения доли каучука СКМС-ЗОРП.

Температурное положение максимумов должно оставаться постоянным до тех пор, пока уменьшение размеров фаз не приведет к изменению температуры структурного перехода, которое происходит в тот момент, когда размеры неоднородностей достигают $100-200\text{ \AA}$ [18]. При рассмотрении представленных на рис. 2 микрофотографий (см. вклейку к стр. 364) рельеф при всех соотношениях компонентов смесей виден, что гетерогенную структуру типа «включение — матрица», размер неоднородностей в смеси составляет $500-5000\text{ \AA}$ и не может служить причиной снижения интенсивности РТЛ. Однако уширение максимумов в смеси и их сближение должно наблюдаться только при увеличении однородности системы [19]. Поэтому было сделано предположение о том, что изменение температурного положения максимума на кривой высвечивания смеси СКМС-ЗОРП и СКС-85 происходит в результате частичной совместимости (взаиморастворимости) полимеров. Поскольку мы имеем дело с ограниченной растворимостью, сдвиг максимума будет наблюдаться до определенного соотношения компонентов. Дальнейшее увеличение доли одного из компонентов не будет влиять на температурное положение максимума, что и происходит в случае смешения СКМС-ЗОРП с СКС-85 (рис. 1, б).

Рис. 1. Кривые высвечивания РТЛ каучука СКМС-ЗОРП, СКС-85 (а) и их смеси (б):

а: 1 — СКМС-ЗОРП; 2 — СКС-85; б: СКМС-ЗОРП + СКС-85 при соотношении 2:1 (1), 1:1 (2), 1:2 (3)

фа поверхности смесей видно, что смесь имеет гетерогенную структуру типа «включение — матрица», размер неоднородностей в смеси составляет $500-5000\text{ \AA}$ и не может служить причиной снижения интенсивности РТЛ. Однако уширение максимумов в смеси и их сближение должно наблюдаться только при увеличении однородности системы [19]. Поэтому было сделано предположение о том, что изменение температурного положения максимума на кривой высвечивания смеси СКМС-ЗОРП и СКС-85 происходит в результате частичной совместимости (взаиморастворимости) полимеров. Поскольку мы имеем дело с ограниченной растворимостью, сдвиг максимума будет наблюдаться до определенного соотношения компонентов. Дальнейшее увеличение доли одного из компонентов не будет влиять на температурное положение максимума, что и происходит в случае смешения СКМС-ЗОРП с СКС-85 (рис. 1, б). Итак, анализ данных, полученных при исследовании смеси СКМС-ЗОРП с СКС-85, дает основание полагать, что данные полимеры способны к частичному взаиморастворению.

В силу того, что метод РТЛ не позволяет провести изучение релаксационных явлений данной смеси в области высоких температур, исследования в широком интервале температур проведены на приборе ДИП [20]*. Данные по температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ приведены на рис. 3, из которого видно, что в смеси наблюдается два четко выраженных перехода — низкотемпературный и высокотемпературный и один промежуточный переход. Несмотря на то что температурные переходы исходных компонентов в смеси несколько сдвинуты навстречу друг другу, судить об их истинном смещении ввиду размытости переходов довольно трудно, так как смещение в $3-5^\circ$ лишь незначительно

* В измерениях принимал участие В. Н. Подлесный, за что авторы выражают ему благодарность.

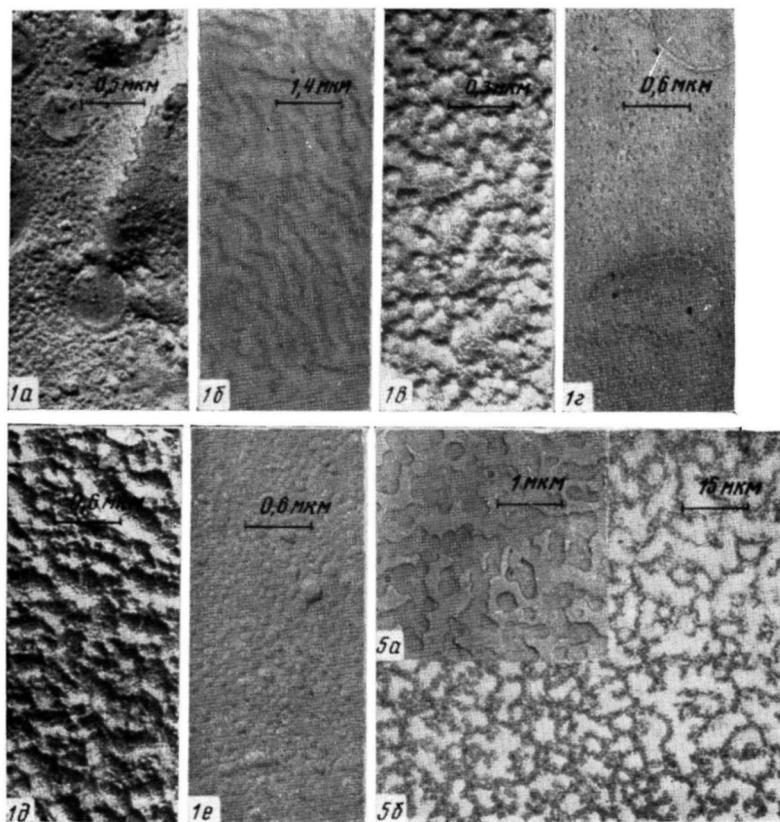


Рис. 1. Микрофотографии пленок на основе МЭА (а, б), МТПА (в, г) и МПА (д, е), полученных в вакууме (а, в, д) и на воздухе (б, г, е)

Рис. 5. Электронно-микроскопическая (а) и оптическая (б) микрофотографии пленок МПА, подвергнутых старению в течение 160 час.

К статье Н. В. Смирновой и др., к стр. 406

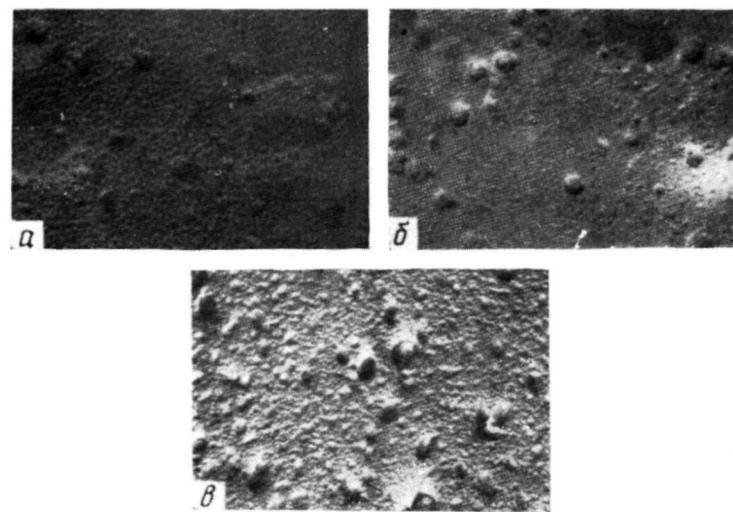


Рис. 2. Микрофотографии рельефа поверхности смесей каучука СКМС-30РП и СКС-85 при различных соотношениях компонентов (вес. ч.): а – 2:1; б – 1:1; в – 1:2

превышает ошибку измерений на данном приборе ($\pm 1,5^\circ$). Практически положение низкотемпературного перехода совпадает с областью стеклования макромолекул каучука СКМС-ЗОРП, а высокотемпературного — с областью стеклования макромолекул СКС-85. Наличие промежуточного максимума механических потерь можно связать с реализацией подвижности кинетических единиц, находящихся в «межфазном» слое. Этот промежуточный слой образовался вследствие способности сегментов макромолекул компонентов к взаиморастворению и состоит из их раствора.

Подтверждение образования диффузионного межфазного слоя в смеси СКМС-ЗОРП с СКС-85 получено также при исследовании низкотемпературной области релаксации методом ЯМР широких линий. Спектры ЯМР

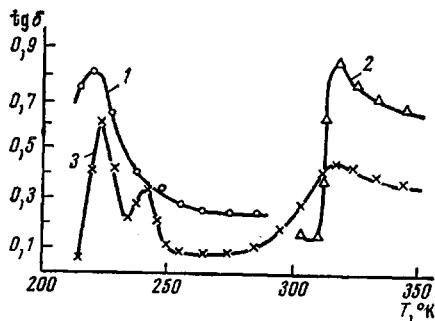


Рис. 3

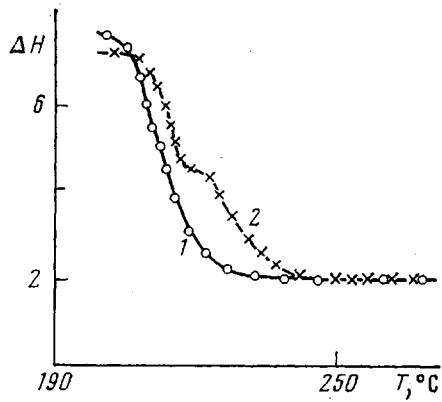


Рис. 4

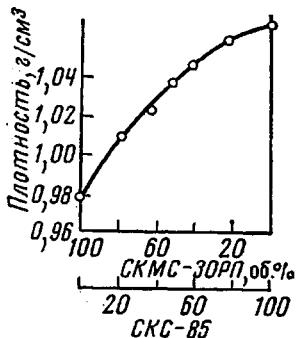


Рис. 5

снимались на спектрометре ЯМР-5535 на частоте 16,3 МГц. На температурной зависимости ширины линии поглощения ΔH для исходного каучука СКМС-ЗОРП (рис. 4) наблюдается лишь резкое уменьшение ширины линии, связанное с размораживанием сегментальной подвижности каучука. Температурная зависимость ΔH смеси СКМС-ЗОРП и СКС-85 (рис. 4) имеет две ступени, что свидетельствует о наличии двух кинетических переходов, один из которых (213°K) можно связать со стеклованием раствора СКМС-ЗОРП и СКС-85, так как его температурное положение несколько сдвинуто по сравнению с переходом исходного СКМС-ЗОРП. Второй слабо выраженный переход не может быть отнесен ни к области стеклования каучука СКМС-ЗОРП, ни СКС-85, что позволяет связать его с размораживанием кинетических единиц, находящихся в межфазном слое.

Следует отметить, что метод РТЛ оказался наиболее чувствительным к изменению молекулярной подвижности в низкотемпературной области релаксации. Отсутствие проявления движения кинетических единиц

в межфазном слое на кривых высвечивания РТЛ связано с тушением люминесценции. О молекулярной подвижности в широком интервале температур можно судить по методу механических потерь на приборе ДИП в инфразвуковой области частот, что обеспечивает достаточно четкое разделение релаксационных максимумов. Каждующееся противоречие в полученных результатах объясняется разной физической природой используемых методов. Поэтому для анализа структуры смесей полимеров необходимо пользоваться комплексом разнообразных методов, так как разные физические методы чувствительны к движению кинетических единиц на разных уровнях молекулярной организации.

Существенная информация о структуре совмещенной системы полимеров может быть получена при определении величины свободного объема межфазного слоя. При определении свободного объема в межфазном слое (или его плотности) необходимо учесть, что возможны три случая: 1) свободный объем межфазного слоя V_{AB} больше, чем компонента A (v_A), но меньше, чем компонента B (v_B); 2) $V_{AB} > v_A > v_B$; 3) $V_{AB} < v_A < v_B$.

На основании данных, полученных при исследовании смеси методом ЯМР, была рассчитана энергия активации эффективных сегментов в пограничном межфазном слое по уравнению [16], $U = 32,2RT_{\max} \equiv 15,5 \text{ ккал/моль}$ (где T_{\max} — температура перехода). Энергия активации процессов стеклования СКМС-ЗОРП и СКС-85 составила соответственно 14,4 и 20,4 ккал/моль. Полученные значения позволяют предположить, что свободный объем в межфазном слое больше, чем в СКС-85 и меньше, чем в СКМС-ЗОРП, и отнести данную систему к первому случаю. Во втором случае следует ожидать появления подвижности кинетических единиц межфазного слоя выше области стеклования полимера с наибольшей температурой стеклования. В третьем случае максимум механических потерь, связанный с реализацией подвижности кинетических единиц межфазного слоя, должен быть расположен на температурной шкале ниже области стеклования эластомера. Следует отметить, что расчетная величина энергии активации эффективных сегментов в пограничном слое меньше аддитивной (16,8 ккал/моль) и, следовательно, структура межфазного слоя должна быть разрыхленной по сравнению со структурой идеального истинного раствора.

Для характеристики структуры всей системы была определена интегральная плотность смеси по методике, описанной в работе [21]. Точность определения плотности составляет $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$. Определение интегральной плотности смесей СКМС-ЗОРП и СКС-85 показало, что плотность этих смесей больше аддитивной при всех соотношениях компонентов (рис. 5). Увеличение плотности упаковки смесей данных полимеров при наличии разрыхленного межфазного слоя происходит, вероятно, за счет уплотнения индивидуальных полимеров в объемах фаз.

По-видимому, при совмещении полимеров может происходить уплотнение смеси полимеров за счет ассоциации макромолекул и увеличения ближнего порядка системы при одновременном разрыхлении структуры путем сегментального растворения полимеров на границе раздела, как это предположено в [22].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи
Московский педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
8 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Струминский, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1941, 1956; 30, 2144, 1956.
2. G. Gee, Quart. Revs. London, Chem. Soc., 1, 265, 1947.
3. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
4. В. Н. Кузнецов, Диссертация, 1974.
5. G. Allen, G. Gee, J. P. Nickolson, Polymer, 2, 8, 1961.

6. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwol, *Macromolecules*, 1, 287, 1968.
7. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилиноткина, Высокомолек. соед., А14, 1424, 1972.
8. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, стр. 293.
9. Б. Н. Динзбург, Н. В. Смирнова, В. И. Алексеенко, В. Г. Никольский, Каучук и резина, 1970, № 12, 5.
10. H. K. de Decker, D. V. Sabatine, *Rubber Age*, 99, 73, 1967.
11. B. H. Clampitt, *Analyt. Chem.*, 35, 577, 1963; *J. Polymer Sci.*, A3, 671, 1965.
12. С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, Механика полимеров, 1969, 495.
13. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., А11, 394, 1969; Докл. АН СССР, 159, 1364, 1964; Высокомолек. соед., 7, 696, 1965.
14. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 29, 170, 1967.
15. С. С. Воюцкий, А. Н. Каменский, Механика полимеров, 1966, 466.
16. А. Б. Айвазов, Диссертация, 1970.
17. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
18. D. Heinz, *Makromolek. Chem.*, 101, 166, 1967.
19. Л. Ю. Златкевич, Диссертация, 1968.
20. А. Б. Айвазов, Ю. В. Зеленев, Заводск. лаб., 34, 750, 1968.
21. Е. С. Хорошая, В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1961, № 10, 60.
22. В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Коллоидн. ж., 24, 306, 1962.

УДК 541.64:542.954

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Н. А. Адррова, М. М. Котон, Л. Е. Прохорова

Одной из характеристик полимеров, применяемых в технике, является их устойчивость к действию гидролизующих агентов. Вместе с тем гидролитическая стабильность ароматических полиимидов изучена крайне недостаточно [1–5], а о гидролитической стабильности полиэфир- и полиаминоимидов сведения в литературе отсутствуют. Нам представлялось интересным провести сравнительное изучение гидролитической устойчивости некоторых ароматических полиимидов, полиэфиримидов и полиаминоимидов.

Гидролиз полимеров осуществляли обработкой пленок полимеров толщиной 40–50 мкм растворами 0,1 и 0,5 н. NaOH при 90°. Количество израсходованной щелочи определяли потенциометрическим титрованием. За степень гидролиза полимера *p* принималось отношение количества израсходованной щелочи к количеству, необходимому для разрушения всех гидролизующихся химических связей данного полимера.

На рис. 1, *a* приведены временные зависимости степени гидролиза полимеров *p*, которые хорошо укладываются на прямые в полулогарифмических координатах (рис. 1, *b*).

Сравнение исследованных полимеров (табл. 1) показало, что наибольшей гидролитической устойчивостью к действию щелочи обладают полипирамеллитимиды (ПМ). Причем полимеру ПМ-V соответствует меньшая константа скорости гидролиза по сравнению с полимерами ПМ и ПФГ. Из зависимости $\ln k = f(1/T)$ (рис. 2) найдена энергия активации гидролиза полиимida ПМ $E_a = 12,5 \pm 1,5$ ккал/моль. Полиэфиримиды (ПЭИ-II, -III, -IV, -V) обладают меньшей гидролитической устойчивостью, чем полипирамеллитимиды.

Введение в полимерную цепь амидных связей во всех случаях (ПАИ-I и -II, ПЭАИ-I и -II) приводит к некоторому понижению гидролитической устойчивости полимеров. Причем все полимеры, содержащие в основной цепи *m*-фениленовые звенья (ПАИ-II, ПЭАИ-II), гидролитически менее стабильны, чем полимеры, содержащие *n*-фениленовые звенья