

УДК 541.64:536.7

**О ПОВЫШЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ  
БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ  
НАПОЛНИТЕЛЯ**

*Шифрин В. В., Липатов Ю. С., Нестеров А. Е.*

Методом обращенной газовой хроматографии исследовано влияние наполнителя на термодинамику взаимодействия (характеризуемую величиной параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$ ) в несовместимых бинарных смесях полиуретан – ПЭ высокой плотности и ПММА – полибутилметакрилат в широком диапазоне концентраций смесей и содержания наполнителя (каолина). Введение наполнителя в смесь двух несовместимых полимеров приводит к повышению термодинамической устойчивости системы. При этом в определенной области температур система становится термодинамически совместимой. Обнаруженная сложная зависимость параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$  от содержания наполнителя при разных составах смеси ПЭ – полиуретан объясняется селективной адсорбцией одного из компонентов смеси на поверхности наполнителя.

При создании композиционных полимерных материалов на основе гибридных матриц, в качестве которых могут быть использованы смеси линейных полимеров, возникает вопрос о взаимосвязи между условиями фазового расслоения компонентов и особенностями их взаимодействия с наполнителем. В настоящее время имеются лишь единичные работы, посвященные решению этого вопроса [1, 2]. В частности, на примере смеси двух термодинамически несовместимых полимеров в работе [2] было показано, что в результате преимущественной адсорбции на поверхности наполнителя полимера с более высоким поверхностным натяжением, происходит изменение соотношения компонентов в граничном слое и в объеме смеси. Поскольку температура фазового расслоения является функцией концентрации, фазовое расслоение как в граничном слое, так и в массе должно происходить при другой температуре, отличной от температуры исходной смеси. Собственно, точки бинодали (или спинодали) должны смещаться в ту или иную область концентрации. Такой эффект, вероятно, наблюдался в работе [3].

Однако роль наполнителя сводится не только к изменению концентрации компонентов в подобном случае. Для индивидуальных компонентов образование граничного слоя приводит к изменению подвижности макромолекул на границе раздела [4], в результате чего уменьшается плотность упаковки макромолекул в граничном слое, степень кристалличности, параметр термодинамического взаимодействия полимер – растворитель [5–7] и др.

Переход макромолекул в граничный слой и адсорбция на межфазной границе приводят к увеличению термодинамической устойчивости системы полимер – наполнитель ( $\Delta\sigma < 0$ ). Следовательно, можно ожидать, что для бинарных систем при условии приблизительно равного адсорбционного взаимодействия это приведет и к увеличению термодинамической устойчивости смеси. Известно [8], что если к двум термодинамически несовместимым полимерам добавлять третий полимерный компонент, термодинамически совместимый с каждым из исследованных компонентов, то термодинамическая устойчивость системы возрастает. Однако влияние наполнителя на совместимость двух термодинамически несов-

местимых полимеров до сих пор не изучено. Следует упомянуть лишь патентные данные, согласно которым для смеси полизобутилена с сополимером этиленвинаилацетата с пропиленом и полизопрена с ПММА [9] при составе 1 : 1 наблюдали уменьшение мутности при добавлении кремнезема, что можно трактовать как улучшение совместимости.

С учетом изложенного выше представлялось существенным непосредственно получить количественные данные о возможном изменении термодинамических функций смешения двух полимеров в присутствии наполнителя.

Исследовали системы ПЭ высокой плотности – полиуретан (ПУ) на основе тетраметиленгликоля с  $M=1000$  и 4, 4'-дифенилметандиизоцианата, удлиненного бутандиолом, и ПММА – полибутилметакрилат (ПБМА). Средневязкостные ММ полимеров соответственно равны для ПЭ  $2 \cdot 3 \cdot 10^5$ , для ПУ  $4 \cdot 0 \cdot 10^4$ , для ПММА  $1,5 \cdot 10^5$  и для ПБМА  $6,0 \cdot 10^4$ . ПЭ и ПУ имеют по нашим данным близкие значения поверхностного натяжения, равные  $32 \text{ MN/m}$ . Поверхностное натяжение ПММА составляет  $41 \text{ MN/m}$ , а ПБМА  $31 \text{ MN/m}$  [10]. В качестве наполнителя был использован каолин. Смешение компонентов проводили механическим способом из мелкодисперсных порошков полимеров с добавлением наполнителя. Приготовленные смеси подвергали сушке в вакууме с последующим многократным прессованием при температуре плавления компонентов. Полученные пленки размальывали на мельнице при температуре жидкого азота, отбирали фракции диаметром  $\sim 150 \text{ мк}$  и смешивали со стеклянными шариками диаметром  $200–400 \text{ мк}$ .

Методом обращенной газовой хроматографии [11] в широком диапазоне температур и составов были определены параметры термодинамического взаимодействия между компонентами бинарной смеси в чистом виде и в присутствии разных содержаний наполнителя. Параметры термодинамического взаимодействия рассчитывали по измеренным удерживаемым объемам за вычетом вкладов, вносимых адсорбией сорбата инертной подложкой стеклянных шариков. В области температур, при которых рассчитывали значения параметров термодинамического взаимодействия, вклад в удерживаемый объем адсорбции на наполнителе практически отсутствовал, поэтому им пренебрегали. Приготовление образцов и определение параметров термодинамического взаимодействия осуществляли в расплаве.

Параметры термодинамического взаимодействия для смесей оценивали по упрощенной формуле [12]

$$\frac{\chi_{23}}{V_2} = \frac{1}{\Phi_2 \Phi_3 V_1} [\ln V_{gc} - \sum \varphi_i \ln V_{gi} + \sum \varphi_i \ln v_i - \ln (w_2 v_2 + w_3 v_3)],$$

где  $V_{gc}$  – удельный удерживаемый объем сорбата смесью полимеров;  $V_{gi}$  – то же индивидуальными компонентами;  $w_2$ ,  $w_3$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  – весовые и объемные доли компонентов в смеси;  $v_2$  и  $v_3$  – их удельные объемы;  $V_1$  – мольный объем сорбата;  $V_2$  – мольный объем одного из компонентов смеси. Кроме того, были рассчитаны параметры взаимодействия сорбата с индивидуальными компонентами как в чистом виде, так и в присутствии наполнителя. В этом случае параметр термодинамического взаимодействия рассчитывали по формуле

$$\chi_{1i} = \ln \frac{273 R v_i}{V_{gi} V_1 P_1} - \left( 1 - \frac{V_1}{M_i v_i} \right) - \frac{P_1}{RT} (B_{1i} - V_1),$$

где  $M_i$  – ММ одного из компонентов смеси;  $P_1$ ,  $V_1$ ,  $B_{1i}$  – парциальное давление насыщенных паров, мольный объем и второй вариальный коэффициент сорбата при температуре колонки. Данные по плотности полимеров при температурах измерений, необходимые для расчета  $\varphi_i$ , заимствовали из работы [13].

Результаты расчетов параметров взаимодействия  $\chi_{1i}$  и  $\chi_{23}$  для исследованных систем приведены на рис. 1–4. Как видно из рис. 1, при добавлении наполнителя к каждому полимеру в отдельности параметр термодинамического взаимодействия полимер – растворитель  $\chi_{1i}$  существенно уменьшается с ростом содержания наполнителя. Это согласуется с полученными нами ранее данными [6, 7] и свидетельствует об уменьшении плотности упаковки макромолекул в граничном слое [6, 7].

Данные рис. 2, 3 свидетельствуют о том, что исходная смесь ПЭ – ПУ в расплаве в изученном интервале температур термодинамически несовместима, так как параметр  $\chi_{23}$  существенно больше 0. Отметим, что это – система с верхней критической температурой смешения, о чем свидетельствует уменьшение параметра  $\chi_{23}$  с повышением температуры [14] (рис. 2). Следовательно, увеличить термодинамическую устойчивость смеси можно лишь существенным повышением температуры. Однако, как видно из рис. 2 и 3, резкое уменьшение параметра  $\chi_{23}$ , а следовательно,

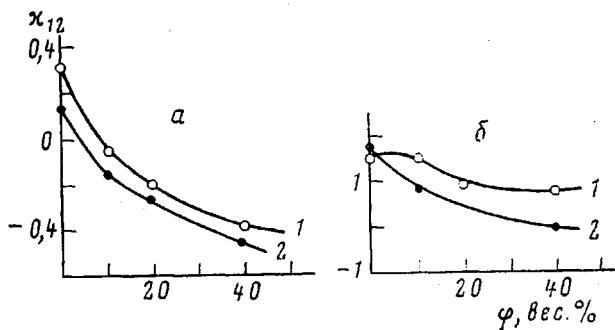


Рис. 1. Зависимость параметра  $\chi_{12}$  термодинамического взаимодействия полимер – растворитель от концентрации наполнителя для ПЭ (1) и ПУ (2) в смеси ПЭ – ПУ (а) и для ПММА (1) и ПБМА (2) в смеси ПММА – ПБМА (б)

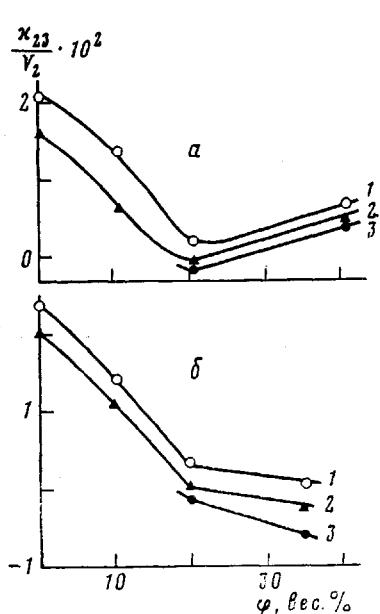


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость параметра  $\chi_{23}$  термодинамического взаимодействия между компонентами смеси ПЭ – ПУ от содержания наполнителя  $\phi$  при содержании ПЭ 20 (а) и 70% (б) и температурах 416 (1), 435 (2) и 454 К (3)

Рис. 3. Зависимость параметра  $\chi_{23}$  термодинамического взаимодействия между компонентами в смесях ПЭ – ПУ от содержания полиуретана  $\Phi_{\text{ПУ}}$  при 416 (а) и 454 К (б) и содержании наполнителя 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 40% (4)

Рис. 4. Зависимость параметра  $\chi_{23}$  термодинамического взаимодействия между компонентами в смесях ПММА – ПБМА от содержания ПММА  $\Phi_{\text{ПММА}}$  при 476 К и содержании наполнителя в смеси 0 (1), 10 (2) и 40% (3)

увеличение термодинамической устойчивости системы при одной и той же температуре достигается путем введения в нее наполнителя. Как видно из рис. 2 (кривая 3), при 454 К смесь, содержащая 40% наполнителя, термодинамически устойчива в области больших содержаний ПЭ (параметр  $\chi_{23} < 0$ ), в то время как исходная смесь при этой температуре термодинамически неустойчива (концентрационная зависимость  $\chi_{23}$  при 45 К для исходной смеси не приведена).

Для смеси ПЭ – ПУ в области больших содержаний ПЭ характерно резкое уменьшение параметра  $\chi_{23}$  при содержании наполнителя до  $\sim 20\%$ .

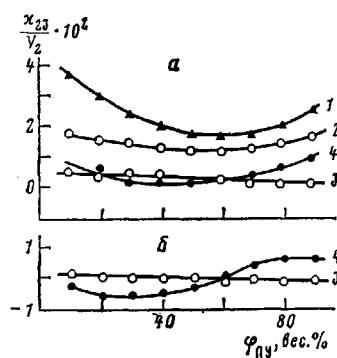


Рис. 3

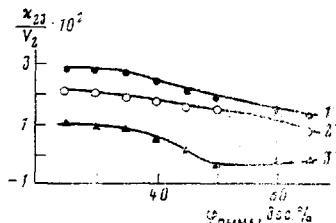


Рис. 4

При дальнейшем его увеличении параметр  $\chi_{23}$  изменяется несущественно (рис. 2). При высоком содержании ПУ введение наполнителя приводит сначала к резкому падению параметра  $\chi_{23}$  (область до  $\sim 20\%$ -ного содержания наполнителя), а затем при дальнейшем повышении его содержания к увеличению параметра  $\chi_{23}$  (рис. 3, кривые 1–4). Понижение параметра  $\chi_{23}$  с увеличением содержания наполнителя в смеси можно объяснить тем, что образование переходных слоев с более рыхлой структурой улучшает условия взаимодействия обоих компонентов, снижая  $\chi_{23}$  и, следовательно, увеличивая термодинамическую устойчивость системы.

Различие в изменении параметра  $\chi_{23}$  при содержании наполнителя  $>20\%$  при высоком содержании ПЭ и ПУ (рис. 2), по-видимому, может быть объяснено тем, что один из компонентов в смеси, вследствие большего взаимодействия с наполнителем, полностью находится под влиянием поверхности наполнителя уже при  $20\%$ -ном его содержании в смеси. Этим компонентом, вероятно, является ПУ. Действительно, несмотря на близость поверхностного натяжения обоих компонентов, составляющие поверхностного натяжения различны. Согласно работе [15], поверхностное натяжение может быть представлено как сумма нескольких составляющих – дисперсионной и полярной ( $\gamma_d$  и  $\gamma_p$  соответственно). Естественно, что для ПЭ основной вклад в величину поверхностного натяжения вносит  $\gamma_d$ , в то время как для ПУ –  $\gamma_p$ . Следовательно, в случае смесей этих двух полимеров на поверхности наполнителя (каолина) должна происходить преимущественная адсорбция ПУ.

Полученные данные позволяют предположить, что при  $20\%$ -ном содержании наполнителя весь ПУ переходит в состояние граничного слоя и дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к уменьшению его толщины и увеличению поверхности раздела между ПУ и ПЭ. Поскольку параметр  $\chi_{23}$  характеризует в случае несовместимых пар полимеров именно межфазное взаимодействие, то рост площади контакта в единице объема смеси должен вести к возрастанию  $\chi_{23}$  [16]. Это соответствует зависимости параметра  $\chi_{23}$  от состава смеси в отсутствие наполнителя и позволяет предположить, что в несовместимых смесях  $\chi_{23}$  должен зависеть от степени дисперсности (площади контакта) компонентов, т. е. от условий их получения [17]. Этим можно объяснить что в области больших содержаний ПУ при количестве наполнителя  $40\%$  параметр  $\chi_{23}$  больше, чем при  $20\%$ -ном содержании наполнителя (рис. 2).

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$  между компонентами смеси ПММА – ПБМА. Как видно, для исходной смеси наблюдается уменьшение параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$  при увеличении содержания ПММА в системе. Рассмотрение рис. 4 показывает, что исходная смесь ПММА – ПБМА в расплаве термодинамически несовместима, так как параметр  $\chi_{23}$  больше 0. Эта система, по-видимому, также с верхней критической температурой смешения, поскольку параметр  $\chi_{23}$  с повышением температуры уменьшается (концентрационная зависимость  $\chi_{23}$  при более высоких температурах здесь не представлена). При введении наполнителя в систему наблюдается резкое уменьшение параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$  и, следовательно, увеличение термодинамической устойчивости системы. Как видно из рис. 4 (кривая 3), смесь, содержащая  $40\%$  наполнителя, термодинамически устойчива в области больших содержаний ПММА (параметр  $\chi_{23} < 0$ ), в то время как исходная смесь в этой же области составов термодинамически неустойчива. Повышение термодинамической устойчивости системы ПММА – ПБМА с повышением содержания наполнителя в смеси объясняется образованием значительной доли поверхностных слоев с более рыхлой структурой, что улучшает условия взаимодействия обоих компонентов. По-видимому, в данном случае оба компонента смеси одинаковым образом взаимодействуют с поверхностью наполнителя, тем самым приводя к повышению термодинамической устойчивости системы ПММА – ПБМА.

Таким образом, введение наполнителя в смесь двух термодинамически несовместимых полимеров может приводить к повышению термодинами-

ческой устойчивости системы. Это представляет существенный интерес с точки зрения влияния границы раздела с твердым телом на фазовые равновесия в бинарных полимерных системах, а также имеет важное практическое значение для получения композиционных материалов с гибридной термопластичной матрицей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шифрин В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 596.
2. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2375.
3. Reich S., Cohen J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 1255.
4. Фабуляк Ф. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1976. 44 с.
5. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наук. думка, 1975, вып. 15, с. 60.
6. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E. Macromolecules, 1976, v. 8, № 6, p. 889.
7. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 671.
8. Kwei T. K., Patterson G. D., Wang T. T. Macromolecules, 1976, v. 9, № 5, p. 780.
9. Krause S. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1972, v. 7, № 2, p. 251.
10. Wu S. J. Macromolec. Sci. Rev. Macromoles. Chem., 1974, v. 10, № 1, p. 1.
11. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 128.
12. Несторов А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д., Лашук А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2665.
13. Теплофизические и реологические характеристики полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наук. думка, 1977. 222 с.
14. McMaster L. P. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 760.
15. Kaelble D. H., Girtin E. H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1971, v. 9, № 2, p. 363.
16. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Shumsky V. F., Ignatova T. D., Gorbatenko A. N. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 3, p. 981.
17. Lipatov Yu. S., Lebedev E. V. Makromolek. Chem., 1979, B. 2, № 34, S. 51.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
6.VII.1983

#### ON ENHANCING OF THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF BINARY BLENDS OF POLYMERS AFTER INTRODUCING OF A FILLER

Shifrin V. V., Lipatov Yu. S., Nesterov A. Ye.

#### Summary

By reversed gas chromatography method the influence of a filler on thermodynamics of interactions (characterized with the value of the parameter of thermodynamic interaction  $\chi_{23}$ ) in incompatible binary blends: polyurethane - HDPE and PMMA - polybutyl - methacrylate has been studied in the wide range of concentrations of blends and contents of a filler (kaolin). Introducing of a filler results in enhancing of thermodynamic stability of the system and in certain temperature region the system becomes thermodynamically compatible. The found complicated dependence of  $\chi_{23}$  on content of a filler for various compositions of the PE - polyurethane blend is explained by selective adsorption of one of the components of the blend on the filler surface.