

УДК 541.64:546-162

О ВЛИЯНИИ ТЕХУГЛЕРОДА НА ИЗМЕНЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БИНАРНОЙ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Павлий В. Г., Заикин А. Е., Кузнецов Е. В.

Исследовано изменение деформационно-прочностных свойств смеси ПЭНП с уретановым термопластом при наполнении ее техуглеродом. Свойства композиции существенно зависят от количества адсорбированного на поверхности наполнителя того или иного полимерного компонента. Наблюдаемое явление объяснено различной сорбционной способностью полимеров к поверхности наполнителя, в результате чего возможно образование вдоль границы раздела полимерных фаз прочной связи полимер — полимер через наполнитель, приводящей к упрочнению композиции.

В последнее время все чаще в качестве матрицы наполненных полимерных композиционных материалов используют смеси термодинамически несовместимых полимеров [1—3]. Известно, что введение в гетерогенную смесь полимеров третьего, совместимого с каждым из компонентов смеси, может оказывать влияние на термодинамическую устойчивость системы. Этот эффект возможен и при введении наполнителей [4]. В результате преимущественной адсорбции на поверхности наполнителя одного из полимерных компонентов происходит изменение соотношения полимерных компонентов в граничном слое и объеме смеси [5, 6]. Однако влияние адсорбирования на поверхности наполнителя одного или другого полимера из их смеси на термодинамические параметры системы и ее свойства изучено недостаточно.

Данная работа посвящена изучению изменения взаимодействия полимеров друг с другом и с наполнителем в трехкомпонентной системе полимер — полимер — наполнитель.

Исследовали образцы промышленных полимеров: ПЭНП марки 15803-020 (ГОСТ 16337-77), уретановый термопласт (УТЭП) на основе полиоксиэтиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола (ТУ 38-403-0006-77). Наполнителем служил техуглерод с различной адсорбционной поверхностью S_a : ПМЭ-100В ($S_a = 210\text{--}250 \text{ м}^2/\text{г}$), ПМ-100 ($S_a = 115 \text{ м}^2/\text{г}$), ПМ-75 ($S_a = 90 \text{ м}^2/\text{г}$), ПМ-15 ($S_a = 12 \text{ м}^2/\text{г}$) и графит марки С-1. Смешение вели на лабораторных микровальцах с электрообогревом при 413 К в течение 5 мин на каждой стадии смешения. Композиции получали двумя способами. По первому способу наполнитель первоначально смешивали с ПЭНП, а затем добавляли УТЭП; по второму способу наполнитель первоначально смешивали с УТЭП, а затем добавляли ПЭНП. При этом техуглерод остается в том полимере, в который он был введен первоначально [7].

Параметр термодинамического взаимодействия между полимерами χ_{23} как в исходной смеси полимеров, так и в наполненной определяли методом обращенной газовой хроматографии по известной методике [8, 9]. При этом учитывали влияние техуглерода на величину удельного удерживаемого объема V_g полимеров. Взаимодействие полимеров с наполнителем оценивали косвенно по усилию расслаивания двуслойных пленок [10], слои которых состоят из ненаполненного и наполненного полимеров различной природы. Формирование образцов для испытаний осуществляли в ограничительной рамке под прессом (без давления) при 443 К в течение 30 мин. Измеряли предел прочности при растяжении σ и относительное удлинение при разрыве ϵ наполненных и ненаполненных смесей полимеров.

Смесь ПЭНП : УТЭП = 1 : 1 имеет деформационно-прочностные свойства значительно ниже свойств индивидуальных ПЭНП и УТЭП (рис. 1). Изучение этих свойств композиций ПЭНП : УТЭП = 1 : 1, содержащих различные наполнители и приготовленных двумя способами, показало,

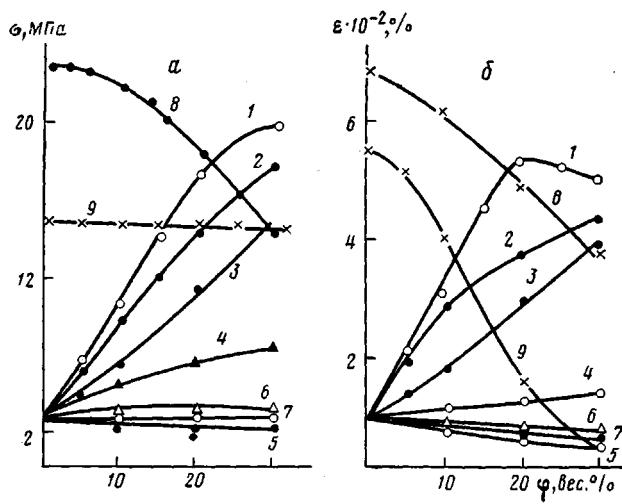


Рис. 1. Зависимости σ (а) и ε (б) смесей ПЭНП и УТЭП (1 : 1) от содержания наполнителя φ в ПЭ (1–5) и в УТЭП (6, 7). Наполнители – ПМЭ-100В (1, 6), ПМ-100 (2), ПМ-75 (3), ПМ-15 (4, 7), графит (5). 8 – УТЭП, 9 – ПЭНП

что они резко различаются по свойствам в зависимости от способа получения. Композиции, полученные по первому способу (наполнитель введен в ПЭНП), с увеличением содержания наполнителя характеризуются повышением σ и ε , причем чем больше удельная поверхность наполнителя, тем существенное увеличение σ и ε . В то же время для индивидуальных полимеров эти характеристики ухудшаются с увеличением содержания наполнителя (рис. 1). Для композиций, полученных по первому способу и содержащих графит, с увеличением его концентрации σ почти не изменяется, а ε несколько снижается.

Для композиций, полученных по второму способу (наполнитель введен в УТЭП), σ с увеличением содержания наполнителя и S_a почти не отличается от σ ненаполненной смеси, а ε несколько уменьшается. Поскольку ненаполненная смесь исследуемых полимеров обладает очень низкими деформационно-прочностными свойствами, а исходные полимеры имеют достаточно высокие значения σ и ε , такое различие в свойствах ненаполненных и наполненных различными способами композиций может быть вызвано изменением взаимодействия на границе раздела полимерных фаз. Возможно, это связано с повышением термодинамической устойчивости смеси ПЭНП : УТЭП в присутствии техуглерода [4].

Исследование смеси ПЭНП : УТЭП методом обращенной газовой хроматографии показало, что V_g ПЭНП и УТЭП с увеличением содержания наполнителя уменьшается, а в пересчете на полимер возрастает (рис. 2). Это дает основание считать, что поверхность агрегатов техуглерода полностью покрыта макромолекулами полимера и участия в сорбции не принимает. В противном случае при наполнении наблюдалось бы увеличение V_g композиции, поскольку техуглерод ПМЭ-100В имеет $V_g = 400 \text{ см}^3/\text{г}$ (при 393 К). Увеличение V_g наполненных ПЭНП и УТЭП связано с разрывлением их структуры в присутствии наполнителя. Однако при дальнейшем увеличении содержания техуглерода $> 30 \text{ вес. \%}$ V_g композиции возрастает очень резко. По-видимому, в этом случае полимер не полностью покрывает поверхность техуглерода. Все макромолекулы уже адсорбированы на поверхности агрегатов техуглерода и не способны к дальнейшей адсорбции и тем самым не в состоянии закрывать поверхность новых порций наполнителя. Техуглерод начинает удерживать сорбат на своей поверхности.

Рассчитанный на основе полученных данных параметр термодинамического взаимодействия ПЭНП : УТЭП = 1 : 1 как без наполнителя, так и в его присутствии положителен и незначительно изменяется с увели-

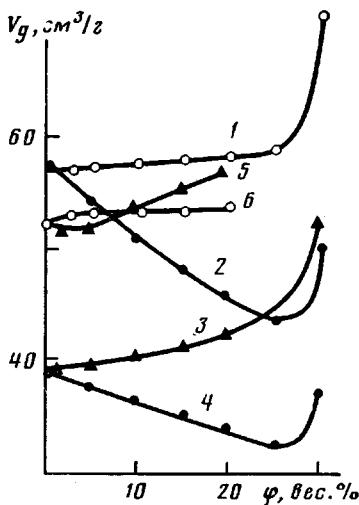


Рис. 2

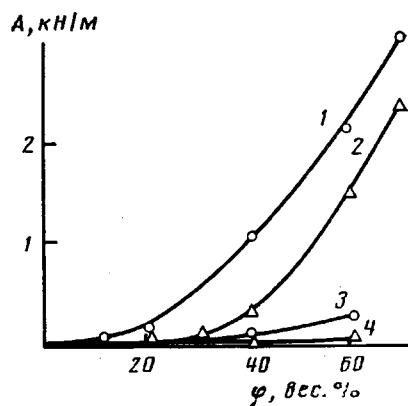


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости V_g от ϕ при 393 К для ПЭНП (1), УТЭП (3), ПЭНП+ПМЭ-100В (2), УТЭП+ПМЭ-100В (4), смеси ПЭНП : УТЭП = 1 : 1, полученной по первому (6) и второму способу (5)

Рис. 3. Зависимости усилия отслаивания пленок A для систем УТЭП : (ПЭНП+ПМЭ-100В) (1, 2) и ПЭНП : (УТЭП+ПМЭ-100В) (3, 4) от содержания ПМЭ-100В в наполненном полимерном компоненте. Данные приведены для образцов со снятым поверхностным слоем (1, 3) и без снятия поверхностного слоя (2, 4)

чением содержания техуглерода, как это видно из приводимых ниже значений параметра термодинамического взаимодействия (при 393 К).

Содержание техуглерода	0	2,5	5	10	15	20
χ_{23}/V_2	2,25	2,31	2,45	2,46	2,24	2,11
	2,25	2,45	2,07	2,03	2,11	2,31

Здесь величины в числителе относятся к первому, а в знаменателе — ко второму способу приготовления композиций.

Эти данные свидетельствуют о термодинамической несовместности ПЭНП и УТЭП, а также незначительном изменении совместности в присутствии техуглерода. Кроме того, изменение χ_{23} композиций, полученных различными способами, не коррелируют с изменением их σ . Следовательно, изменение взаимодействия между полимерами не может оказывать столь сильного влияния на усилие расслаивания ПЭНП с УТЭП.

Другой вероятной причиной изменения прочностных свойств исследуемой смеси при ее наполнении может быть различие в величине взаимодействия полимеров с наполнителем. О степени такого взаимодействия судили по усилию отслаивания одного полимера от другого, содержащего различное количество наполнителя. Поскольку поверхность наполнителя в композиции всегда покрыта тонким слоем адсорбированного полимера, отслаивание осуществляли от наполненных пленок как с неснятым, так и со снятым с поверхности сформированной пленки слоем полимера. Это позволяет обнажить агрегаты техуглерода на поверхности образца. Изменение усилия отслаивания пленок ПЭНП от наполненных пленок УТЭП и наоборот показало, что его величина гораздо выше у УТЭП к ПЭНП, содержащему техуглерод, чем ПЭНП к наполненному УТЭП. При снятии поверхностной пленки полимера усилие отслаивания УТЭП от наполненного ПЭНП также возрастает значительно заметнее. Это позволяет предположить, что УТЭП обладает более высокой адгезией к техуглероду, чем ПЭНП при прочих равных условиях, а следовательно, и повышенной адсорбционной способностью (рис. 3).

Исследования, проведенные на модельной системе — смеси растворов олигомерных аналогов ПЭНП и УТЭП в общем растворителе (хлорофорфе), подтвердило это предположение. Были использованы низкомолеку-

лярные ПЭНП ($M = 3 \cdot 10^3$) и УТЭП ($M = 1 \cdot 10^4$). Смесь растворов исследуемых олигомеров расслаивается на два слоя: вверху раствор ПЭНП, а внизу УТЭП. При введении техуглерода предварительно в раствор одного из олигомеров с последующим смешением с раствором другого техуглерод остается в слое первого олигомера, однако небольшое количество попадает и во второй. При этом переход техуглерода из раствора УТЭП в раствор ПЭНП незначителен, а из раствора ПЭНП в УТЭП более заметен.

При введении техуглерода в смесь растворов он после расслаивания оказывается равномерно распределенным в слое, образованном раствором УТЭП, тогда как раствор ПЭНП остается практически прозрачным.

При смешении в расплаве наполненного ПЭНП с УТЭП макромолекулы УТЭП в результате адсорбционно-десорбционного процесса частично адсорбируются на поверхности агрегатов техуглерода, закрепленных в ПЭНП у поверхности раздела фаз. Адсорбционно-десорбционный процесс интенсифицируется вследствие воздействия сдвиговых напряжений, возникающих при смешении. Тем самым осуществляется связь УТЭП с ПЭНП через агрегаты техуглерода, т. е. как бы через посредника. Повышение как удельной поверхности, так и концентрации наполнителя увеличивает площадь контакта полимер — наполнитель — полимер, что приводит к возрастанию с. а повышение с смеси позволяет в большей степени осуществить деформацию составляющих ее полимерных компонентов.

В композициях, содержащих наполнитель в УТЭП, поверхность агрегатов техуглерода плотно покрыта макромолекулами УТЭП, обладающими повышенной адсорбционной способностью по сравнению с ПЭНП, и поэтому адсорбция на наполнителе макромолекул ПЭНП невозможна или значительно затруднена. В силу этого связь полимер — наполнитель — полимер практически не образуется и с системы не возрастает. Введение графита не приводит к повышению с и с системы вследствие низкой адгезии к нему полимеров.

Таким образом, используя различие в адсорбционной способности полимеров к наполнителям, можно создавать полимерные композиционные материалы с ценным комплексом физико-механических и других свойств на основе термодинамически несовместимых полимеров, не обладающих в бинарной смеси высокими деформационно-прочностными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Фабуляк Ф. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 767.
2. Павлий В. Г., Гусев В. И., Кузнецов Е. В. // Пласт. массы. 1979. № 9. С. 60.
3. Павлий В. Г., Заикин А. Е., Кузнецов Е. В. А. с. 1213037 СССР // Б. И. 1986. № 7. С. 141.
4. Шифрин В. В., Липатов Ю. С., Нестеров А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 369.
5. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шифрин В. В. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 3. С. 596.
6. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2375.
7. Павлий В. Г., Заикин А. Е., Кузнецов Е. В. // XIII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. М., 1984. С. 117.
8. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2665.
9. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термографии и термодинамике полимеров. Киев, 1976. 128 с.
10. Орехов С. В., Захаров И. Д., Кулезнев В. И. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 2. С. 245.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
17.VII.1985

**ON THE CARBON BLACK EFFECT ON THE CHANGE OF INTERACTION
IN THE BINARY POLYMER BLEND**

Pavlii V. G., Zaikin A. Ye., Kuznetsov Ye. V.

S u m m a r y

The change of strain-strength properties of LDPE blend with urethane thermoelastoplast after its filling with carbon black has been studied. The composition properties depend essentially on the amount of the polymer component adsorbed on the filler surface. This phenomenon is explained by various sorption capacity of polymers. As a result the formation of the polymer-polymer strong bond through the filler particles situated along the polymer interface is possible resulting in reinforcement of the composition.