

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПРЕДЫСТОРИИ ОБРАЗЦА НА ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАПОЛНЕННЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Василенко О. И.

Методом обращенной газовой хроматографии исследовано влияние наполнителей различной природы на величину параметра термодинамического взаимодействия в несовместимых бинарных смесях ПС – ПММА и ПММА – полибутилметакрилат при разных условиях приготовления смесей. Введение наполнителей приводит к повышению термодинамической устойчивости системы. Установлено влияние активности наполнителей на характер изменения параметра термодинамического взаимодействия. Условия приготовления смесей качественно не влияют на зависимость изменения термодинамической устойчивости системы от содержания наполнителя. Меньшие значения параметра термодинамического взаимодействия для наполненной смеси, полученной из раствора, по сравнению со значениями этого же параметра для смеси, полученной из расплава, объясняются в рамках теории адсорбции смесей полимеров из растворов и расплавов.

Наметившаяся в последние годы тенденция к созданию полимерных материалов на основе гибридных связующих, в качестве которых могут быть использованы смеси линейных полимеров [1], обусловила постановку ряда вопросов, связанных с изучением взаимосвязи между условиями фазового разделения компонентов и особенностями их взаимодействия с наполнителями. Как показали проведенные ранее исследования [2], введение наполнителя в смесь двух несовместимых полимеров повышает термодинамическую устойчивость системы (понижает параметр термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса χ_{23}). Обнаруженная сложная зависимость параметра χ_{23} от содержания наполнителя при разных составах смеси связана с селективной адсорбцией одного из компонентов смеси на поверхности наполнителя. Проблемы, возникающие при выборе оптимального сочетания полимера и наполнителя с учетом не только их природы, формы и характера распределения частиц и объемного соотношения, но и взаимодействия их на границе раздела чрезвычайно важны.

Известно [3], что адсорбция из смесей полимеров на твердых поверхностях зависит от концентрации и соотношения компонентов смеси. Как правило, один из полимерных компонентов в зависимости от средства к поверхности адсорбируется предпочтительнее [3]. Эта адсорбция может расти под влиянием другого компонента, несовместимого с первым. Из-за несовместимости компонентов увеличение адсорбции одного из них сопровождается уменьшением доли его сегментов, связанных с поверхностью. Теория селективной адсорбции на твердых поверхностях из растворов, содержащих два растворенных полимера, исходит из того, что определяющую роль в процессе играет средство химически разнородных молекул к поверхности. При равных концентрациях растворенных разнородных полимеров теория предсказывает, что отношение их адсорбируемости при разных длинах цепей зависит от средства к поверхности. Изменение адсорбируемости отдельных компонентов в смесях полимеров связано со сложным изменением структуры раствора и ростом концентра-

ции [4, 5], т. е. зависит от соотношения и концентрации компонентов смеси (что обуславливает различие при адсорбции из разбавленных и концентрированных растворов).

В большинстве случаев смешение и переработку полимеров проводят при высоких температурах, компоненты смеси находятся в вязкотекучем состоянии и по структуре должны быть близки к высоковязким жидкостям. Естественно поэтому рассматривать их смешение как смешение жидкостей.

Исходя из сказанного, интересно изучить влияние условий приготовления смесей и природы наполнителя на характер изменения термодинамической устойчивости бинарных смесей линейных полимеров.

В настоящей работе были изучены системы: ПС – полибутилметакрилат (ПБМА) и ПБМА – ПММА. Средневязкостные ММ полимеров составляют $5 \cdot 10^5$ для ПС, $6 \cdot 10^4$ для ПБМА и $1,5 \cdot 10^5$ для ПММА. В качестве наполнителя использовали каолин, молотый карбонат кальция (мел) и сшитые фенолформальдегидные сферы. Смешение компонентов проводили механическим способом из мелкодисперсных порошков полимеров с добавлением наполнителей. Приготовленные смеси подвергали сушке в вакууме с последующим прессованием при температуре плавления компонентов. Полученные пленки размельчали на мельнице при температуре жидкого азота, отбирали фракции диаметром 150 мкм и смешивали со стеклянными шариками диаметром 200–400 мкм. Содержание наполнителя в системах 1, 15 и 40 вес. %. Концентрация исходных растворов по сумме компонентов составила 1 мг/100 мл. Поверхностное натяжение каолина равно 78 мН/м, мела – 58 мН/м.

Методом обращенной газовой хроматографии в широком диапазоне температур, составов смеси и содержания наполнителей были определены значения параметров термодинамического взаимодействия между компонентами бинарной смеси, полученной как из раствора, так и из расплава, в чистом виде и в присутствии различных наполнителей. Параметры термодинамического взаимодействия рассчитывали по измеренным удерживаемым объемам за вычетом вкладов, вносимых адсорбцией сорбатов инертной подложкой стеклянных шариков. В области температур, при которых рассчитывали значения параметров термодинамического взаимодействия, вклад в удерживаемый объем адсорбции на наполнителях практически отсутствовал, поэтому им пренебрегали. Приготовление образцов и определение параметров термодинамического взаимодействия осуществляли в расплаве.

Параметры термодинамического взаимодействия для смесей оценивали по упрощенной формуле

$$\frac{\chi_{23}}{V_2} = \frac{1}{\varphi_2 \varphi_3 V_1} \left[\ln v_{dc} - \sum \varphi_i \ln v_{dh} - \sum \varphi_i \ln (\omega_2 v_2 - \omega_3 v_3) \right], \quad (1)$$

где v_{dc} – удельный удерживаемый объем сорбата смесью полимеров; v_{dh} – то же индивидуальными компонентами; ω_2 , ω_3 , φ_2 , φ_3 – весовые и объемные доли компонентов смеси; 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 наполнителей. В этом случае параметр термодинамического взаимодействия рассчитывали по формуле

$$\chi_{1i} = \ln \frac{273 R v_1}{v_{dh} V_1 P_1} - \left(1 - \frac{V_1}{M_i v_i} \right) - \frac{p_1}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (2)$$

где M_i – молекулярная масса одного из компонентов смеси; p_1 , V_1 , B_{11} – парциальное давление насыщенных паров, мольный объем и второй вариальный коэффициент сорбата при температуре колонки. Данные по плотности полимеров при температурах измерения, необходимые для расчета φ_i , заимствовали из работы [6].

Результаты расчетов параметров термодинамического взаимодействия χ_{1i} и χ_{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 существенно уменьшается с ростом содержания наполнителя. Это свидетельствует о снижении плотности упаковки макромолекул в граничном слое [7]. Обращает на себя внимание тот факт, что наибольшее уменьшение параметра χ_{1i} наблюдается при добавлении к исходным компонентам каолина, далее идут мел и фенолформальдегидные сферы. Из полученных результатов также следует, что ПБМА, вследствие наличия полярных групп, преимущественно взаимодействует с поверхностью наполнителей, о чем свидетельствуют более низкие значения параметра χ_{1i} для ПБМА по срав-

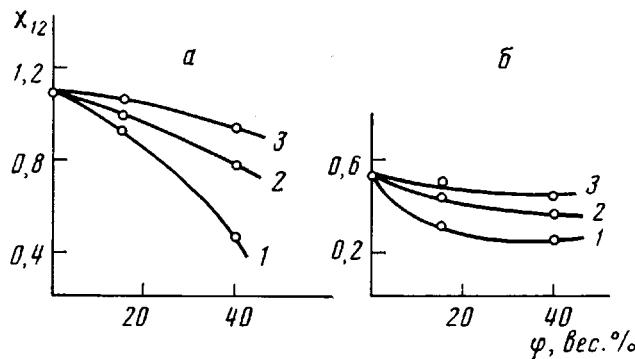


Рис. 1. Зависимость параметра термодинамического взаимодействия полимер – растворитель χ_{12} от концентрации наполнителя ϕ для ПС (а) и ПБМА (б) в смеси ПС – ПБМА. 1 – каолин, 2 – мел, 3 – фенолформальдегидные сферы

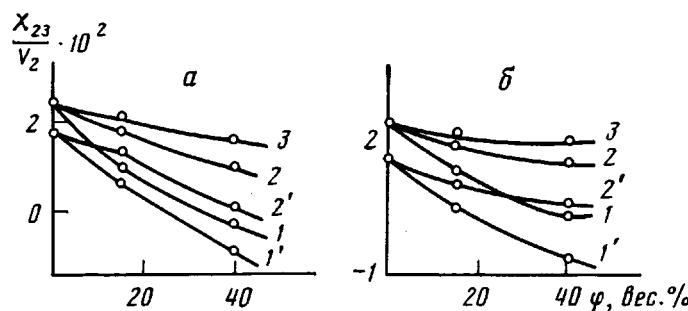


Рис. 2. Зависимость параметра термодинамического взаимодействия между компонентами смеси ПС – ПБМА χ_{23} от концентрации наполнителей ϕ при содержании ПБМА 20 (а) и 90% (б) и температурах 455 (1–3) и 475 К (1', 2'). 1, 1' – каолин; 2, 2' – мел; 3 – фенолформальдегидные сферы

нению с таковыми для ПС. Эти данные подтверждают результаты работ по исследованию адсорбции смеси ПС – ПБМА из растворов в общем растворителе на твердой поверхности, согласно которым ПБМА преимущественно адсорбируется на поверхности наполнителя [4].

Данные рис. 2 указывают на то, что исходная смесь ПС – ПБМА в расплаве в изученном интервале температур термодинамически несовместима, так как параметр χ_{23} существенно больше нуля. Отметим, что это – система с верхней критической температурой смешения, на что указывает уменьшение параметра χ_{23} с повышением температуры [8]. Как видно из рис. 2 (кривые 1, 1'), при 455 и 475 К смесь, содержащая каолин, термодинамически устойчива (параметр $\chi_{23} < 0$), в то время как исходная смесь при этой же температуре термодинамически неустойчива. Существенным, на наш взгляд, является то, что исследованная смесь становится термодинамически устойчивой ($\chi_{23} < 0$) только при введении в смесь каолина. Введение в исследуемые смеси мела и фенолформальдегидных сфер также уменьшает параметр χ_{23} , но значительно меньше, чем введение в смесь каолина.

Для смеси ПС – ПБМА в области больших содержаний ПС характерно уменьшение параметра χ_{23} при введении в смесь как каолина, так и мела, и фенолформальдегидных сфер. В области больших содержаний ПБМА наблюдается увеличение значений параметра χ_{23} при введении в смесь 40% мела. Понижение параметра χ_{23} с увеличением содержания наполнителей в смеси связано с образованием переходных слоев с более рыхлой структурой, что в свою очередь улучшает условия взаимодействия обоих компонентов, снижая χ_{23} , и, следовательно, увеличивая термодинамическую устойчивость системы. Повышение значений χ_{23} в области 90%-ного содержания ПБМА в смеси объясняется тем, что ПБМА вследствие преиму-

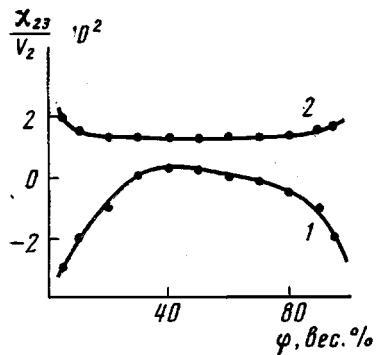


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость параметра термодинамического взаимодействия между компонентами смеси ПС – ПБМА χ_{23} от концентрации ПБМА при 455 К. Содержание каолина 0,94 (1) и мела 15% (2)

Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра термодинамического взаимодействия χ_{23} при 476 К между компонентами смеси ПММА и ПБМА, полученной из расплава (1, 2) и из раствора (1', 2') для чистой смеси (1, 1') и смеси, содержащей 15% каолина (2, 2')

шественного взаимодействия с наполнителем (при содержании последнего 40%) полностью переходит в состояние граничного слоя, т. е. при увеличении содержания мела в системе происходит флокуляция его частиц, приводящая к уменьшению общей поверхности наполнителя, доступной для адсорбции высокомолекулярных фракций полимера (в данном случае ПБМА) [4].

Сопоставление полученных данных по изменению параметров термодинамического взаимодействия χ_{12} и χ_{23} для системы ПС – ПБМА при введении в нее наполнителей различной природы показало различную степень влияния использованных наполнителей на параметры взаимодействия при одинаковом весовом содержании наполнителей в смеси. Как известно [10], применяемые в настоящее время дисперсные наполнители различаются по своей активности (определенной величиной поверхностного натяжения), форме частиц, распределению их по размерам, характером упаковки и т. д. Одной из важнейших характеристик дисперсных наполнителей, обусловливающих их эффективность, является удельная поверхность. Удельная поверхность каолина составляет $14\text{--}16 \text{ м}^2/\text{г}$, мела – $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$ [9, с. 77], при степени дисперсности частиц, равной $14\text{--}20 \text{ мкм}$. Известно также, что наполнители органической природы, типичным представителем которых являются фенолформальдегидные сферы, более инертны по сравнению с неорганическими минеральными наполнителями [9, с. 374]. Этим объясняется лучшее взаимодействие каолина с компонентами бинарной смеси на границе раздела.

В результате проведенных исследований возник вопрос о вкладе удельной поверхности наполнителя, а не его природы, в изменение термодинамической устойчивости полимер-полимерной смеси. Действительно, вполне логично было бы сопоставить влияние природы различных наполнителей в расчете на единицу удельной поверхности на изменение термодинамических свойств смеси линейных полимеров в широком диапазоне концентрации компонентов. Для проверки этого предположения было исследовано изменение параметра термодинамического взаимодействия между компонентами вышеупомянутой смеси при введении в нее каолина и мела. Учитывая, что удельная поверхность каолина в 16 раз больше удельной поверхности мела, содержание наполнителей в смеси составляло 15 (мел) и 0,94 вес.% (каолин), что должно обеспечить равные удельные поверхности используемых наполнителей при равной дисперсности их частиц.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 3. Как видно, смесь полимеров, содержащая каолин (рис. 3, кривая 1) характеризуется большей термодинамической устойчивостью ($\chi_{23} < 0$) по сравне-

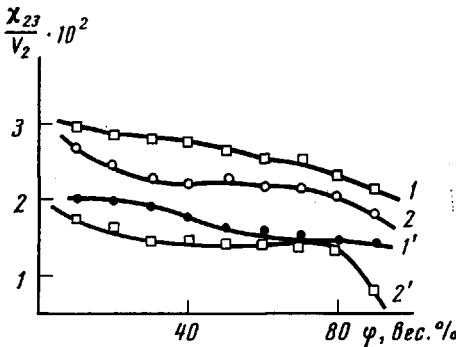


Рис. 4

нию с системой, содержащей 15 вес.% мела. Следовательно, при использовании наполнителей с одинаковой удельной поверхностью и равной степенью дисперсности частиц, каолин оказывает более существенное влияние на изменение термодинамической устойчивости бинарной смеси полимеров по сравнению с мелом. На наш взгляд, это связано с тем, что каолин характеризуется большей поверхностной активностью, чем мел. Значит, природа поверхности, а не ее величина является определяющей при выборе оптимального наполнителя, повышающего термодинамическую устойчивость смеси линейных полимеров.

Рассмотрение данных рис. 4 показывает, что смесь двух полимеров, полученная из раствора и расплава термодинамически несовместима. Введение наполнителя приводит к резкому снижению параметра χ_{23} (кривые 2, 2') и, следовательно, увеличению термодинамической устойчивости системы. Для системы ПММА – ПБМА, полученной из раствора, значение параметра термодинамического взаимодействия имеют более низкие значения, чем для смеси, полученной из расплава. По нашему мнению, это связано с разной природой процесса адсорбции на твердой поверхности из растворов и расплавов смесей полимеров [3].

Согласно работам по теории адсорбции, на твердых поверхностях из разбавленных и концентрированных растворов на поверхность адсорбента (наполнителя) переходят изолированные молекулы. Закономерности адсорбции на твердой поверхности из расплавов значительно отличаются от таковой для растворов и объясняются прежде всего различными условиями адсорбции. Для объяснения условий адсорбции из расплавов применим молекулярно-агрегативный механизм адсорбции [3], согласно которому различие адсорбции из расплава и из растворов прежде всего связано с различными свойствами расплава и раствора. В расплаве статистические клубки макромолекул начинают перекрываться при определенных концентрациях, в результате чего клубки сжимаются и уменьшаются в размерах. Взаимодействие клубков приводит к возникновению агрегатов молекул [5, 10, 11]. Следовательно, при адсорбции из расплавов на поверхность адсорбента переходят агрегаты молекул по сравнению с неагрегированными молекулами, т. е. адсорбция из расплавов характеризуется другим уровнем смешения по сравнению с адсорбцией из растворов. Все эти факторы обусловливают меньшие значения параметра χ_{23} для смеси, полученной из расплава.

Таким образом, при исследовании влияния природы наполнителя (его активности) и предыстории образца на изменение параметра термодинамического взаимодействия бинарных смесей аморфных полимеров обнаружено повышение термодинамической устойчивости системы (понижение параметра χ_{23}) при введении в смесь полимеров более активного наполнителя. Условия получения качественно не влияют на зависимость параметра термодинамического взаимодействия от содержания наполнителя. Однако система, полученная из раствора, термодинамически более устойчивая по сравнению с системой, полученной из расплава при введении в них наполнителя, что связано с различным уровнем смешения компонентов смеси в растворе и расплаве и различиями в адсорбции компонентов на твердой поверхности. Это представляет существенный интерес с точки зрения влияния границы раздела с твердым телом на фазовые равновесия в бинарных полимерных смесях, а также имеет практическое значение для получения композиционных полимерных материалов с гибридной термопластичной матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. // Механика композиционных полимерных материалов. 1983. № 5. С. 771.
2. Шифрин В. В., Липатов Ю. С., Нестеров А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 369.
3. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 257 с.
4. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Семенович Г. М., Тодосийчук Т. Т., Дубровина Л. В., Чорная В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2436.
5. Thies G. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 12. P. 3783.

6. Теплофизические и реологические характеристики полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1977. 222 с.
7. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 5. P. 780.
8. McMaster L. P. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 5. P. 760.
9. Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. Каца Г. С., Милевского Д. В. М., 1981. 436 с.
10. Lipatov Yu. S., Semenovich G. M., Sergeeva L. M. // J. Colloid and Interfase Sci. 1982. V. 86. № 2. P. 437.
11. This C. // J. Polymer Sci. C. 1970. № 30. P. 369.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
30.I.1986

**INFLUENCE OF THE NATURE OF FILLERS AND PREHISTORY
OF A SAMPLE ON THE CHANGE OF THE PARAMETER
OF THERMODYNAMIC INTERACTION OF FILLED
BINARY POLYMER BLENDS**

Lipatov Yu. S., Shifrin V. V., Vasilenko O. I.

S u m m a r y

The influence of fillers of various nature on the value of the parameter of thermodynamic interaction in incompatible binary PS – PBMA and PMMA – PBMA blends has been studied by reversed gas chromatography method in various conditions of blends preparation. Introducing of fillers results in increasing of thermodynamic stability of a system. The effect of the fillers activity on the character of the change of the parameter of thermodynamic interaction is shown. Conditions of blends preparation qualitatively do not affect the dependence of the change of thermodynamic stability of a system on the filler content. The lower values of the parameter of thermodynamic interaction for the blend obtained from solution comparing with those for the blend obtained from melt are explained in the framework of the theory of adsorption of polymer mixtures from solutions and melts.