ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXX 1988 № 2

УДК 541.64:539.21

СЕЛЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Тодосийчук Т. Т., Гудова Э. Г.

Методом ЯМР-спектроскопии исследовали особенности молекулярной подвижности в расплавах ПЭ, полибутилметакрилата и их смесей в зависимости от соотношения компонентов в смеси и содержания наполнителя. Определена доля заторможенных звеньев цепи каждого из полимеров. В расплавах смесей ПЭ : ПБМА осуществляется преимущественное взаимодействие ПБМА с твердой поверхностью. Рассчитаны состав и толщина граничного слоя.

Изучение особенностей поведения полимерных молекул в расплавах в присутствии твердой поверхности интересно для развития представлений о механизме процессов, протекающих на межфазной границе. В то же время число работ по изучению взаимодействия расплавов полимеров с поверхностью наполнителя незначительно [1, 2]. В частности, отсутствуют сведения об изменении молекулярной подвижности в расплавах наполненных полимерных смесей. Ранее в работе [3] было показано, что молекулярная подвижность макромолекул, адсорбированных из смесей полимеров, зависит от термодинамического состояния системы полимер — полимер — растворитель — наполнитель. Исследование молекулярной подвижности в расплавах полимеров и их смесей, отличающихся по термодинамической устойчивости, позволило бы оценить межфазное взаимодействие в наполненной бинарной системе, не усложненное влиянием растворителя.

В настоящей работе впервые изучены особенности молекулярного движения в расплавах ПЭ, полибутилметакрилата (ПБМА) и их смесей в зависимости от соотношения компонентов в смеси и количества введенного наполнителя с целью оценки избирательности адсорбционного взаимодействия полимеров с твердой поверхностью.

Объектами исследования служили ПБМА ($M=1{,}47\cdot10^5$), ПЭ ($M=2{,}00\cdot10^5$) и их смеси в соотношении 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1. В качестве наполнителя использовали аэросил с удельной поверхностью 300 м^2/г, при его содержании в системе 3, 5, 10 и 15 вес.%. Смеси готовили из порошков полимеров путем смешивания в вибромельнице и дальнейшим проплавлением смесей при приготовлении пленок. Наполнитель вводили на стадии смешения, для равномерного распределения его в полимерной матрице пленки измельчали и переплавляли 3 раза [4]. Спектры ЯМР расплавов полимеров и их смесей снимали на спектрометре BS-467 при 453 К. Все спектры снимали в одних и тех же условиях. Об изменении молекулярной подвижности судили по величине интегральной интенсивности I сигналов, которую определяли интегрированием спектров с точностью ±2%.

Исследуемые полимеры ПЭ и ПБМА несовместимы, о чем свидетельствуют величины параметра взаимодействия χ_{23} [5, с. 280], а также значительные различия в величине параметров растворимости этих полимеров как по общему параметру растворимости, так и по его трехмерному аналогу [5, с. 184]. Приведенные на рис. 1 микрофотографии смесей ПЭ : ПБМА, сделанные на оптическом микроскопе МБИ-6, показывают, что данная смесь является двухфазной системой с четко выраженной границей раздела.

На рис. 2 представлены спектры расплавов индивидуальных ПЭ и ПБМА в присутствии различных количеств наполнителя. Спектры распла-

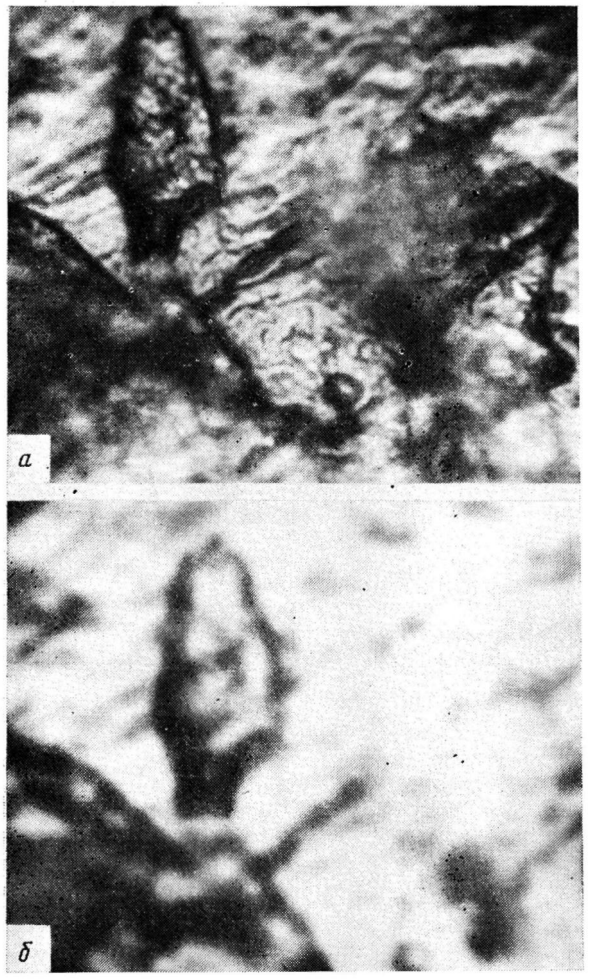

Рис. 1. Микрофотографии исходной смеси ПЭ : ПБМА состава 10 : 90 (*а*) и той же смеси через 10 ч (*б*)

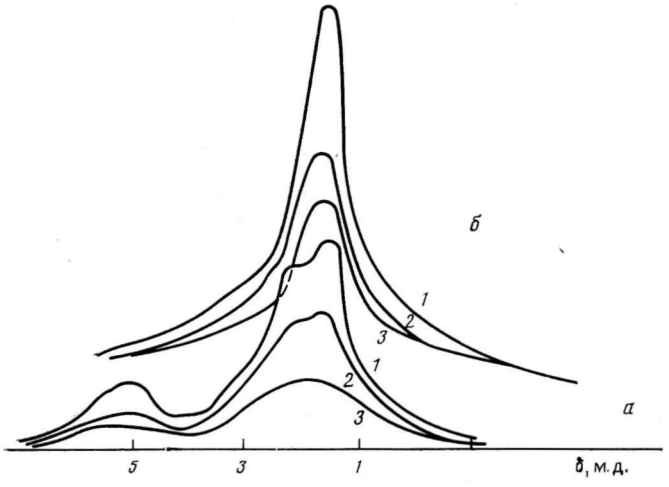

Рис. 2. Спектры ЯМР расплавов ПБМА (*а*) и ПЭ (*б*) при содержании аэросила 0 (*1*), 5 (*2*) и 10% (*3*)

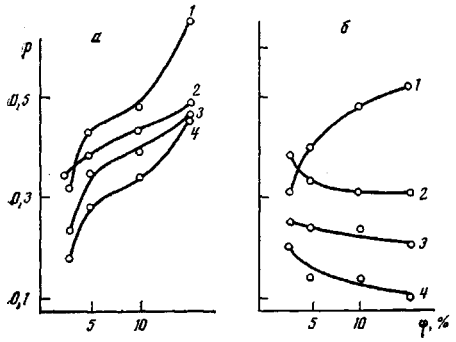

Рис. 3

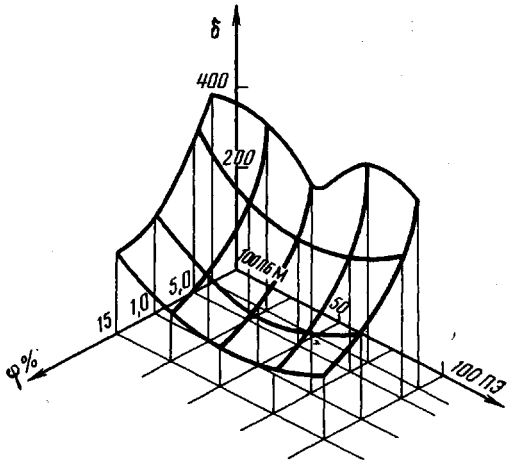

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость доли заторможенных сегментов p от содержания аэросила φ в расплавах индивидуальных ПБМА (*а*, кривая *1*) и ПЭ (*б*, кривая *1*), а также их смесей, содержащих 75 (*2*), 50 (*3*) и 25% ПБМА (*4*) (*а*) или ПЭ (*б*)

Рис. 4. Зависимость толщины граничного слоя δ от содержания аэросила φ и соотношения ПЭ : ПБМА в расплавах

вов смесей полимеров представляют собой наложение спектров индивидуальных полимеров и не приводятся. Видно, что при введении в полимеры наполнителя I уменьшается во всех исследованных случаях. Это связано с тем, что подвижность части протонов ограничивается настолько сильно, что сигналы этих протонов уширяются и не наблюдаются в спектре. Одновременно происходит увеличение полуширины δH сигналов (ширина на 1/2 высоты), характеризующее ограничение молекулярной подвижности протонов в расплаве. Увеличение содержания наполнителя в системе закономерно приводит к большему ограничению молекулярной подвижности и ПЭ, и ПБМА.

Наблюдаемое уменьшение I сигналов с ростом содержания аэросила обусловлено взаимодействием полимеров с твердой поверхностью вследствие наличия контактов сегментов цепей с поверхностью подложки. Поскольку I сигналов в спектрах ЯМР пропорциональна количеству протонов, дающих вклад в этот сигнал, из соотношения I в спектрах расплавов при различных содержаниях наполнителя можно определить долю заторможенных звеньев цепи p как

$$p=(I_0-I)/I_0,$$

где I_0 — величина для расплава в отсутствие наполнителя, I — в присутствии наполнителя.

Значение p является характеристикой связывания сегментов поверхностью и заторможенности молекулярных движений какой-либо последовательности звеньев. Эта величина отличается от рассматриваемой в теории адсорбции доли связанных сегментов тем, что учитывает заторможенные сегменты не только непосредственно связанные с поверхностью, но и находящиеся в петлях или хвостах.

На рис. 3 приведены зависимости p для расплавов индивидуальных ПЭ и ПБМА и их смесей в зависимости от содержания аэросила и соотношения компонентов в расплаве. Видно, что p индивидуальных ПЭ и ПБМА близки друг к другу, т. е. p относительно мало зависит от природы полимера. Это может свидетельствовать о приблизительно эквивалентной подвижности в расплаве макромолекул ПЭ и ПБМА. Увеличение p индивидуальных ПЭ и ПБМА с ростом количества наполнителя определяется возрастанием числа контактов сегментов полимера с твердой поверхностью. В расплавах смесей величины p имеют меньшие значения, чем для индивидуальных расплавов.

Значения p в смесях в первую очередь зависят от соотношения компонентов; при этом характер зависимости p ПЭ (рис. 3, *б*) и ПБМА (рис. 3, *а*) совершенно различен. В смеси 25 ПЭ : 75 ПБМА $p_{ПБМА}$ значительно больше $p_{ПЭ}$, причем с увеличением содержания наполнителя $p_{ПБМА}$ увеличивается, а $p_{ПЭ}$ уменьшается от 0,20 до 0,10. В смеси 50 : 50 $p_{ПБМА}$ больше $p_{ПЭ}$ для всех соотношений аэросила, кроме 3% (в этом случае они практически близки друг к другу). В смеси 75 ПЭ : 25 ПБМА при малых содержаниях наполнителя (3 и 5%) $p_{ПЭ}$ больше $p_{ПБМА}$, но с дальнейшим ростом количества аэросила $p_{ПЭ}$ уменьшается. Приведенные выше результаты показывают, что при всех соотношениях ПЭ : ПБМА в смеси $p_{ПБМА}$ с ростом содержания аэросила увеличивается, а $p_{ПЭ}$ уменьшается, при этом с повышением доли ПБМА в смеси величина $p_{ПБМА}$ также увеличивается, превышая значения $p_{ПЭ}$ для всех исследованных соотношений. Таким образом, можно говорить о преимущественном взаимодействии ПБМА с твердой поверхностью в расплавах смесей с ПЭ. Вместе с тем во всех случаях выполняется правило аддитивности

$$p_{см}=p_{ПБМА}\varphi_{ПБМА}+p_{ПЭ}\varphi_{ПЭ},$$

где φ — доля полимера в смеси, p — доля заторможенных сегментов.

Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия между ПЭ и ПБМА в расплавах их смесей, что является дополнительным подтверждением их несовместимости.

Полученные результаты указывают на селективность взаимодействия с твердой поверхностью ПБМА в расплавах смесей ПЭ : ПБМА, несмотря на то что в расплавах подвижность макромолекул ПБМА незначительно отличается от таковой для ПЭ. Преимущественное взаимодействие ПБМА с твердой поверхностью объясняется прежде всего различной химической природой полимеров.

При селективном адсорбционном взаимодействии одного из компонентов состав граничного слоя отличается от состава полимерной матрицы в объеме. По соотношению площадей сигналов в спектрах ЯМР может быть найдена доля полимера в граничном слое как разность между количеством полимера в исходной смеси и в смеси с наполнителем, когда часть молекул исключается из объема вследствие взаимодействия с твердой поверхностью. Результаты расчетов приведены в таблице. Видно, что с увеличением содержания наполнителя доля ПБМА в граничном слое увеличивается, а доля ПЭ уменьшается, т. е. граничный слой обогащен ПБМА. Лишь в смеси, содержащей 75% ПЭ при введении 3% наполнителя граничный слой незначительно обогащается ПЭ (79, 85%), но после 10% наполнителя доля ПБМА в граничном слое увеличивается. Полученные данные по составу граничного слоя находятся в хорошем соответствии с экспериментально определенной величиной доли заторможенных сегментов.

С учетом того, что величина p определяет жесткость адсорбционной цепи и позволяет судить о ее корреляционной длине, т. е. о расстоянии от поверхности, на котором молекулярная заторможенность исчезает, был выполнен расчет толщины граничного слоя на аэросиле для ПЭ, ПБМА и их смесей по формуле [6]

$$\delta=a/\varphi_{нап}s\rho,$$

Состав граничного слоя в смесях ПЭ : ПБМА

Содержание наполнителя, %	Содержание ПЭ в граничном слое при его концентрации в смеси, %			Содержание ПБМА в граничном слое при его концентрации в смеси, %		
	25	50	75	75	50	25
3	20,08	50,68	79,85	79,92	49,32	20,15
5	17,46	43,61	76,44	82,54	56,39	23,56
10	14,44	43,61	74,27	85,56	56,39	25,73
15	9,46	37,06	69,47	90,54	62,96	30,53

где a — доля полимера, связанного с поверхностью; s, ρ — удельная поверхность и плотность наполнителя соответственно; $\varphi_{нап}$ — содержание наполнителя. При этом предполагалось, что доле полимера в адсорбционном слое a соответствует доля заторможенных звеньев в смеси или в индивидуальных компонентах. Результаты расчетов представлены на рис. 4.

Приведенные данные показывают, что толщины граничного слоя (как в системе ПЭ — аэросил, так и в системе ПБМА — аэросил) составляют 100—400 Å при 15—3% наполнителя в системе, что значительно превышает размер макромолекулярных клубков для данных полимеров [5, 7]. Это означает, что толщина граничного слоя определяется адсорбционным связыванием с твердой поверхностью не только отдельных макромолекул, но и существующих в расплавах надмолекулярных образований различного уровня [8]. При этом толщина граничного слоя в смеси ПЭ : ПБМА значительно меньше указанной величины для индивидуальных полимеров. В работе [9] было показано, что размеры агрегатов в растворах смесей ПС : ПБМА значительно меньше, чем в растворах индивидуальных полимеров, что может являться результатом коллапса в несовместимой системе полимерных клубков [10]. Уменьшение размеров агрегатов в растворах смесей полимеров приводит к уменьшению величины адсорбции, т. е. количества полимера, связанного с твердой поверхностью. В случае расплавов смесей уменьшение толщины граничного слоя также можно объяснить сжатием полимерных клубков, могущего быть особенно ярко выраженным для несовместимых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tsujita Yo.* J. Soc. Fiber Sci. and Technol., Japan. 1983. V. 39. № 9. P. 313.
2. *Kammer H. W.* Polim. Twors. Wielkoczasteczk. 1985. V. 30. № 5. P. 177.
3. *Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Тодосийчук Т. Т., Чорная В. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 27. № 3. С. 602.
4. *Холмс-Уолкер В. А.* Переработка полимерных материалов. М., 1979. 304 с.
5. *Нестеров А. Е.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев, 1980.
6. *Липатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. С. 65.
7. *Wignall G. D., Ballerd D. G. H., Schelten J.* // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 9. P. 861.
8. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. С. 97.
9. *Lipatov Yu. S., Todosijchuk T. T., Khramova T. S., Chornaja V. N.* // J. Colloid and Interface Sci. 1986. V. 110. № 1. P. 1.
10. *Dejardin P.* // J. phys. France. 1983. V. 44. № 4. P. 537.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 11.IX 1986

SELECTIVITY OF ADSORPTION FROM MELTS OF POLYMER BLENDS

Lipatov Yu. S., Khramova T. S., Todosiichuk T. T., Gudova E. G.

Summary

Features of molecular mobility in melts of PE, PBMA and their blends have been studied by NMR-spectroscopy method for various ratios of components in a blend and filler contents. The fraction of retarded chain units of each polymer was determined. The presumable interaction of PBMA with a solid surface in PE – PBMA blends was shown. The composition and thickness of an interface were calculated.