

УДК 541.64 : 536.7

## ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ

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

Методом обращенной газовой хроматографии и механической динамической спектроскопии исследовано влияние наполнителей различной природы на термодинамику взаимодействий и вязкоупругие свойства бинарных смесей ПЭ – ПОМ и ПС – ПБМА в широком диапазоне концентраций смесей и содержаний наполнителей в областях экстремальных изменений свойств. Введение наполнителя в систему приводит в определенной области составов к повышению термодинамической устойчивости смеси. В этой же области составов и содержаний наполнителей наблюдается сглаживание или исчезновение максимумов на концентрационной зависимости действительной части комплексного модуля сдвига. Установлена четкая взаимосвязь между термодинамическим состоянием наполненных смесей полимеров в расплаве и их физико-механическими характеристиками в твердом состоянии.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные результаты свидетельствуют о тесной связи между термодинамическим состоянием смеси полимеров, вязкостью расплава и физико-механическими свойствами [1]. Так, для системы ПЭ – ПОМ было установлено, что при низком содержании одного из компонентов смеси наблюдается падение вязкости системы [2]. Области составов, характеризующейся повышенной термодинамической устойчивостью системы, соответствует повышение вязкости смеси. Поскольку вязкость является одним из интегральных проявлений релаксационных свойств полимеров, при низком содержании одного из компонентов также изменяется весь комплекс вязкоупругих свойств системы.

Как показали результаты исследования изменения концентрационной зависимости действительной части комплексного модуля сдвига и предела прочности при растяжении [1], наблюдается взаимосвязь этих механических характеристик с термодинамическим состоянием системы в расплаве. Характерной особенностью системы ПЭ – ПОМ является экстремальный характер изменения термодинамических и механических свойств в зависимости от состава смеси. Ранее нами было показано, что введение наполнителя в бинарную смесь полимеров приводит к повышению термодинамической устойчивости системы в определенной области температур и составов [3]. С этой точки зрения определенный интерес представляет исследование влияния наполнителей различной природы на термодинамические и физико-механические свойства в областях экстремальных изменений свойств смесей полимеров.

В настоящей работе получены данные об изменении термодинамических функций смешения и вязкоупругих характеристик смеси двух полимеров ПЭВП – ПОМ и ПС – полибутилметилметилат (ПБМА) в области экстремальных изменений их свойств в присутствии различных наполнителей.

Средневязкостные ММ полимеров составляли для ПЭ  $2,3 \cdot 10^6$  для ПОМ  $3,0 \cdot 10^4$ , для ПС –  $5,0 \cdot 10^5$  и для ПБМА –  $6,0 \cdot 10^4$ . В качестве наполнителя использовали каолин, молотый карбонат кальция (мел), технический углерод (сажа), отверженную измельченную эпоксидную смолу, спичевые фенолформальдегидные сферы. 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 размалывали на криогенном измельчителе, отбирали фракции диаметром 200 мк и смешивали со стеклянными шариками диаметром 200–400 мк.

Методом обращенной газовой хроматографии для данных систем были определены параметры термодинамического взаимодействия между компонентами смесей как в чистом виде, так и в присутствии различных наполнителей. Параметры термодинамического взаимодействия рассчитывали по измеренным удерживаемым объемам за вычетом вкладов, вносимых адсорбцией сорбатов инертной подложкой стеклянных шариков и адсорбцией на наполнителях. Приготовление образцов и определение параметров термодинамического взаимодействия осуществляли в расплаве. Параметры термодинамического взаимодействия для смесей оценивали по упрощенной формуле [4]

$$\frac{\chi_{23}}{V_2} = \frac{1}{\varphi_2 \varphi_3 V_1} \left[ \ln V_{gc} - \sum \varphi_i \ln V_{gi} + \sum \varphi_i \ln v_i - \ln(\omega_2 v_2 + \omega_3 v_3) \right],$$

где  $V_{gc}$  и  $V_{gi}$  – удерживаемый объем сорбата смесью полимеров и индивидуальными компонентами;  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  – 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. Механические динамические исследования проводили на частотном релаксометре по методике, описанной в работе [5], для образцов, полученных охлаждением расплава до комнатной температуры от тех температур, при которых определены параметры термодинамического взаимодействия между компонентами расплавленной смеси. Температурный диапазон измерений составил 83–473 К, рабочая частота 100 Гц.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости параметров термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$  между компонентами смеси ПЭ – ПОМ, содержащими различные наполнители в областях составов, соответствующих экстремальному изменению свойств. При введении каолина в бинарную смесь двух термодинамически несовместимых полимеров наблюдается существенное понижение параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$ , т. е. повышение термодинамической устойчивости системы. Введение в исследуемую смесь мела и сажи также уменьшает параметр  $\chi_{23}$ , но в значительно меньшей степени. Добавление в систему измельченной отверженной эпоксидной смолы и сшитых фенолформальдегидных сфер приводит к возрастанию параметра  $\chi_{23}$  по сравнению с его значениями для ненаполненной смеси.

Из полученных результатов видно, что в области экстремального изменения параметра термодинамического взаимодействия (области малых содержаний ПЭ и ПОМ в смеси) введение каолина приводит к понижению значений  $\chi_{23}$  по сравнению с ненаполненной смесью, т. е. каолин повышает термодинамическую устойчивость системы в области составов, соответствующих ее максимальной неустойчивости без наполнителя. Введение в исследуемую систему фенолформальдегидных сфер помимо общего эффекта понижения термодинамической устойчивости смеси приводит к повышению величины максимума  $\chi_{23}$  в области небольших содержаний ПЭ по сравнению с ненаполненной смесью. Следовательно, введение наполнителей различной природы в бинарную смесь термодинамически несовместимых полимеров (в области составов, соответствующих экстремальному изменению свойств системы) может приводить к повышению термодинамической устойчивости и к ее понижению.

Можно предложить следующую интерпретацию обнаруженного эффекта. Как известно [6], применяемые в настоящее время дисперсные наполнители различаются по своей активности (определенной величиной поверхности натяжения), форме частиц, распределению их по размерам и т. п. Величина поверхностного натяжения, по имеющимся у нас данным, уменьшается в ряду каолин > мел > сажа > эпоксидная смола > фенолформальдегидные сферы. Одной из важнейших характеристик дисперсных наполнителей, определяющих их активность, является удельная поверхность, которая для каолина составляет 14–16, а мела – 0,9 м<sup>2</sup>/г [6, с. 77] при степени дисперсности частиц, равной 14–20 мкм. Известно также, что наполнители органической природы, типичным представителем которых являются фенолформальдегидные сферы и отверженная

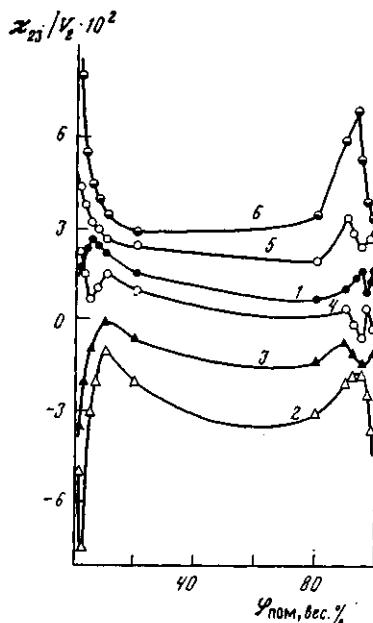


Рис. 1

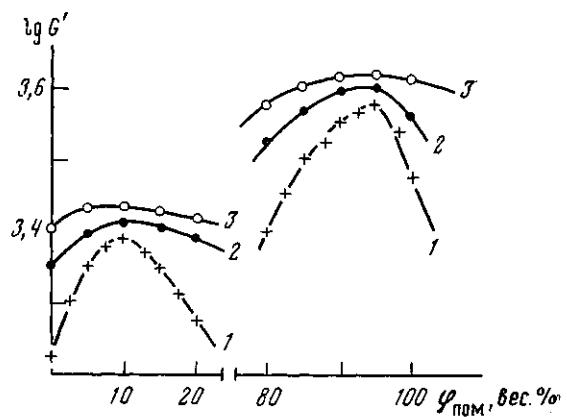


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{21}$  между компонентами смеси ПЭ-ПОМ от состава: 1 — чистая смесь; 2 — 15% каолина; 3 — 15% мела; 4 — 15% сажи; 5 — 15% отверженной измельченной эпоксидной смолы; 6 — 15% спицых фенолформальдегидных сфер

Рис. 2. Концентрационная зависимость действительной части комплексного модуля сдвига  $\lg G'$  для смеси ПЭ — ПОМ от состава: 1 — чистая смесь, 2 — 15% мела, 3 — 15% каолина

измельченная эпоксидная смола, более инертны по сравнению с неорганическими наполнителями [6, с. 374]. Этим и объясняется лучшее взаимодействие каолина с компонентами бинарной смеси на границе раздела. Как показали проведенные исследования [7], природа поверхности, а не ее величина является определяющей при выборе оптимального наполнителя, повышающего термодинамическую устойчивость смеси линейных полимеров.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости вязкоупругих характеристик (действительной части комплексного модуля сдвига  $\lg G'$ ) исследуемой смеси ПЭ — ПОМ. Видно, что исходная смесь полимеров характеризуется наличием максимумов на кривой зависимости  $\lg G' = f(\varphi)$  в области малых содержаний каждого компонента. Введение каолина приводит к повышению значений  $\lg G'$ , что согласуется с результатами ранее проведенных работ [5, 8], и сглаживанию максимумов на концентрационной зависимости комплексного модуля сдвига в области малых содержаний ПЭ и ПОМ по сравнению с максимумом для ненаполненной смеси. При введении в смесь мела также наблюдается сглаживание максимумов действительной части комплексного модуля сдвига  $\lg G'$  в области малых содержаний ПЭ и ПОМ в смеси, но в значительно меньшей степени, чем при введении каолина. Тот факт, что при введении каолина и мела в исследуемую смесь полимеров наблюдается повышение термодинамической устойчивости компонентов, свидетельствует о том, что система становится более однородной. Следовательно, должны вырождаться максимумы на концентрационной зависимости действительной части комплексного модуля сдвига, существование которых связано с гетерогенностью бинарной смеси несовместимых полимеров.

Наблюдаемая четко выраженная связь между термодинамической устойчивостью системы и ее вязкоупругими свойствами обусловлена тем, что при получении материала при охлаждении расплава от температуры

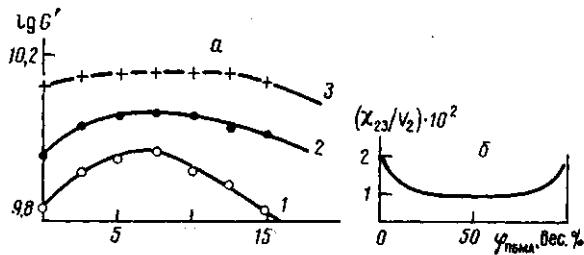


Рис. 3. Концентрационная зависимость действительной части комплексного модуля сдвига  $\lg G'$  (а) и параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$  (б) для смеси ПС–ПБМА от состава: 1 — чистая смесь, 2 — 15% мела, 3 — 15% каолина

выше бинодали в области максимальной неустойчивости разделение на фазы идет в других условиях, чем в области повышенной устойчивости; т. е. при кристаллизации из расплава, где компоненты смеси термодинамически совместимы, при равных скоростях охлаждения фазовое расслоение заторможено, что и ведет к сглаживанию максимумов на зависимости  $\lg G' = f(\varphi)$ . В противном случае, когда смесь термодинамически неустойчива, разделение на фазы идет более полно, следствием чего и является наличие максимумов на зависимости действительной части комплексного модуля сдвига от состава смеси и содержания наполнителя.

Согласно результатам работы [4], причиной сглаживания или исчезновения экстремумов на зависимостях физико-механических свойств смесей, полученных из расплавов в условиях термодинамической устойчивости компонентов от состава, может быть резкое замедление скорости фазового расслоения при охлаждении системы. Из теоретических работ Мак-Мастера следует [9], что размер доменов при разделении на фазы равен

$$\lambda_{\max} = \frac{2\pi l}{\left[ 3 \frac{(T_s - T)}{T} \right]^{\frac{1}{2}}},$$

где  $\lambda_{\max}$  — размер доменов в начале фазового расслоения;  $T_s$  — температура, соответствующая спинодали;  $l$  — радиус действия межмолекулярных сил. Из приведенного уравнения видно, что чем ниже температура (т. е. больше разность между температурой, соответствующей спинодали, и температурой, до которой система охлаждена), тем меньше размер доменов, образующихся при начале фазового расслоения. Следовательно, быстрое охлаждение системы может привести к ситуации, когда домены вообще не могут образоваться, и мы получим структуру переохлажденного расплава [10] вследствие большой вязкости системы. Мак-Мастер показал [9], что даже при температуре, близкой к температуре фазового разделения, прогревание пленок в течение нескольких часов приводит к увеличению числа доменов лишь вдвое, т. е. в результате быстрого охлаждения расплава имеется возможность получить метастабильное состояние системы, которое может сохраняться очень долго.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существовании непосредственной связи между термодинамическим состоянием системы в расплаве и сформированной из него структурой материала в твердом состоянии по крайней мере для кристаллизующихся полимеров. Вопрос заключается в том, справедлив ли этот вывод и для смесей аморфных полимеров.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости параметра термодинамического взаимодействия и действительной части комплексного модуля сдвига для смеси ПС – ПБМА, содержащей различные наполнители. Для этой пары полимеров экстремальный характер изменения вязкоупругих свойств в зависимости от состава смеси не столь явно выражен.

Как видно, там, где нет экстремального изменения параметра термодинамического взаимодействия  $\chi_{23}$ , нет и экстремального характера изменения вязкоупругих свойств от состава смеси.

Вместе с тем и в данном случае для смеси аморфных полимеров наблюдается сглаживание максимумов на зависимости  $\lg G' = f(\varphi)$  в области составов, характеризующихся повышением термодинамической устойчивости системы по аналогии с результатами для смесей кристаллизующихся наполненных полимеров. Наблюдаемая взаимосвязь между термодинамическим состоянием смеси аморфных полимеров в расплаве и ее физико-механическими характеристиками в твердом состоянии также обусловлена различными условиями микрофазового разделения при переходе системы в область внутри бинодали и свидетельствует о зависимости свойств от степени микрофазового разделения. Ранее для смесей сетчатых полимеров было показано, что вязкоупругие свойства зависят от степени сегрегации, достигающейся при микрофазовом разделении в ходе формирования материала [11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Шумский В. Ф. // Вісник АН УРСР. 1981. № 12. С. 22.
2. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Shumsky V. F. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 6. P. 981.
3. Шифрин В. В., Липатов Ю. С., Нестеров А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 369.
4. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д., Лашук А. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2665.
5. Липатов Ю. С., Розовицкий В. Ф., Бабич В. Ф. // Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975. С. 106.
6. Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. Каца Г. С., Милевски Д. В. М., 1981. 480 с.
7. Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Василенко О. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1400.
8. Липатов Ю. С., Розовицкий В. Ф., Бабич В. Ф. // Механика полимеров. 1975. № 6. С. 1091.
9. McMaster L. P. // Polymer Preprints. 1974. V. 15. P. 254.
10. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. // Докл. АН УССР. Б. 1975. № 3. С. 629.
11. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В. // Докл. АН УССР. 1986. Т. 291. № 3. С. 635.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
4.XI.1987

#### INFLUENCE OF FILLERS OF VARIOUS NATURE ON THE CHANGE OF INTERACTIONS THERMODYNAMICS AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF BINARY POLYMER SYSTEMS IN THE REGION OF EXTREMAL CHANGE OF PROPERTIES

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

#### Summary

Influence of fillers of various nature on the interactions thermodynamics and viscoelastic properties of PE - POM and PS - PBMA binary blends has been studied by reversed gas chromatography and mechanical dynamic spectroscopy in the wide range of blends concentrations and fillers contents in the region of extremal change of properties. In the certain compositions region introducing of a filler into the system results in increase of thermodynamic stability of a blend. In the same region of fillers compositions and contents the maxima on the concentrational dependence of the real part of the complex shear modulus are decreased or disappear. The clear correlation between the thermodynamic state of filled polymer blends in the melt and their physico-mechanical characteristics in the solid state is shown.