

УДК 541.64:532.78

Ю. С. Липатов, Э. Г. Гудова, Г. В. Титов

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЯХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

На примере системы ПЭ – полибутилметакрилат – аэросил рассмотрено влияние введения наполнителя на упаковку макромолекул обоих полимерных компонентов. Установлено влияние границы раздела и толщины прослойки между частицами наполнителя на процессы формирования структуры смесей. Сделан общий вывод о том, что свойства наполненной смеси ПЭ – полибутилметакрилат зависят от состава полимерной матрицы в граничных слоях между частичками аэросила.

До настоящего времени имеется лишь ограниченное число работ, посвященных изучению наполненных смесей полимеров [1]. Характер влияния наполнителя на свойства смесей полимеров обусловлен избирательностью взаимодействия полимеров с поверхностью наполнителя. Для наполненных полимеров хорошо установлен факт изменения температур стеклования, условий кристаллизации, плотности упаковки конформаций в граничном слое. Однако эти характеристики не изучены для смесей. При сильном селективном взаимодействии компонентов смеси с поверхностью наполнителя, граничный слой может формироваться только за счет одного из них, что влияет на поведение физико-химических свойств смеси полимеров.

В настоящей работе на примере смеси кристаллизующегося и некристаллизующегося полимеров впервые рассмотрено влияние введения наполнителя на упаковку макромолекул обоих полимерных компонентов и установлена роль границы раздела и толщины прослойки между частицами наполнителя в процессах формирования структуры смесей.

Исследовали полибутилметакрилат (ПБМА) ($M=1,47 \cdot 10^5$), ПЭ ($M=2,00 \cdot 10^5$) и их смеси в соотношениях 1:3, 1:1, 3:1. В качестве наполнителя был выбран немодифицированный аэросил с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$ при содержании его в системе 3, 5, 10 и 15 вес.%. Бинарные и трехкомпонентные композиции готовили путем механического смешения порошкообразных компонентов при 295 К, горячего прессования при 413 К и дополнительной гомогенизации в расплаве путем трехкратного пропускания через капилляр микровискозиметра при 413 К.

Плотность определяли по методу гидростатического взвешивания в изооктане при $295 \pm 0,5$ К с относительной погрешностью $\sim 0,2\%$. Найденное таким образом значение $\rho = 1,058 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{м}^3$ для ПБМА близко табличному [2], $\rho = 0,923 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{м}^3$ для ПЭ соответствует степени кристалличности $\chi = 0,52$.

Теплоемкость в температурном интервале 173–433 К измеряли с относительной погрешностью 2–3% с помощью дифференциального калориметра на диатермической оболочке [3] при скорости нагревания ~ 2 град/мин. В интервале 173–313 К измеренные значения теплоемкости в пределах 1–3% совпадают с табличными [2]. Температуру стеклования ПБМА T_g определяли как температуру, соответствующую половине скачка теплоемкости. За температуру плавления ПЭ принимали температуру, соответствующую вершине эндотермического пика плавления, теплоту плавления ΔH_m^* определяли по площади соответствующего пика.

Как видно из данных, представленных на рис. 1, с ростом содержания наполнителя w удельный объем наполненного ПБМА $V = 1/\rho$ линейно понижается. Экспериментальные значения w для наполненных образцов ПБМА ложатся на прямую, соединяющую точки с координатами $V = -0,945 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$ и $w = 0$ (чистый ПЭ) и $V = 0,450 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$ и $w = 1,0$ (чистый ПБМА) [4]. Этот результат означает, что выбранные нами условия смешения обеспечивали удовлетворительное диспергирование частичек на-

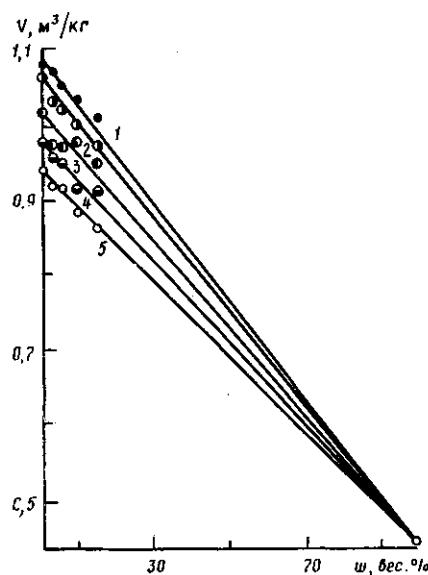


Рис. 1

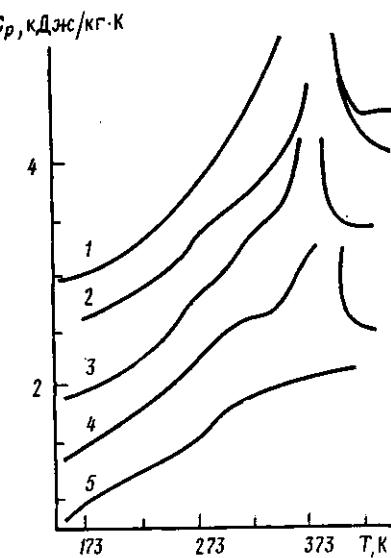


Рис. 3

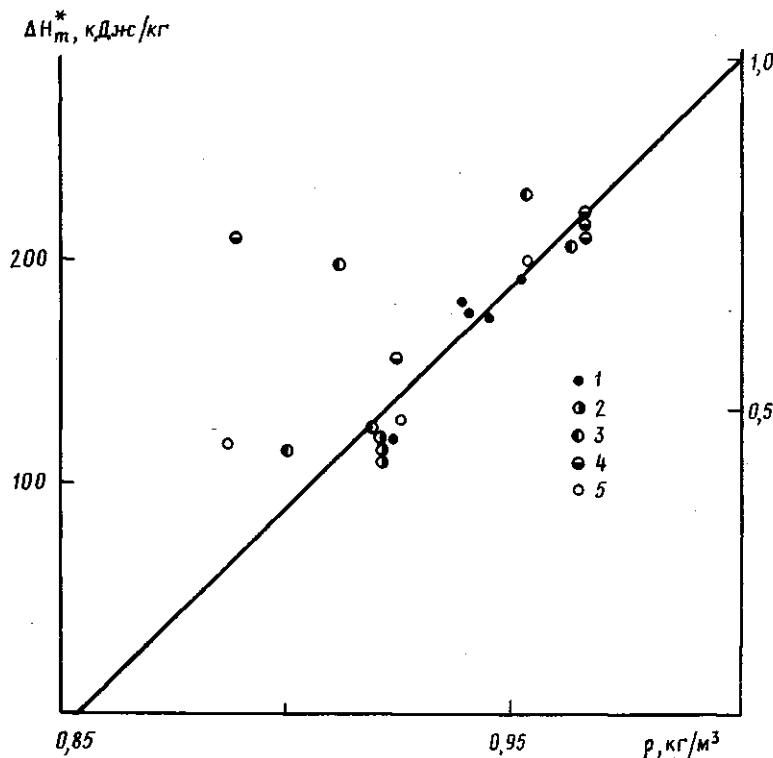


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельного объема V от количества наполнителя w в системах ПЭ – ПБМА, содержащих 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 100 (5) вес.% ПБМА
Рис. 2. Зависимость теплоты плавления ΔH_m^* (в расчете на чистый полимер) от «парциальных» значений плотности, в системах ПЭ – ПБМА, содержащих 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 100 вес.% ПБМА (5)

Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости чистых ПЭ и ПБМА и их смесей: 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100 вес.% ПБМА. Начиная с кривой 4 и ниже шкала теплоемкости смещена на 0,5 кДж/кг·К

полнителя в расплаве ПБМА, при котором была сведена к минимуму возможность их агрегации и образования недоступных для расплава полимера участков поверхности внутри рыхло упакованных агрегатов. В то же время введение наполнителя сопровождается смещением T_c от 295 ± 2 К для исходного ПБМА до 284 ± 2 К при $w=0,15$, а также увеличением величины скачка теплоемкости ΔC_p от $0,150 \pm 0,020$ до $0,250 \pm 0,020$ кДж/кг·К. Сопоставляя найденные значения ΔC_p с «универсальной» константой Вундерлиха $\Delta C_p^0 = 11,7$ Дж/моль·К (в расчете на элементарную структурную «бусинку» цепи), можно сделать вывод о том, что обнаруженное в эксперименте изменение ΔC_p эквивалентно увеличению числа «бусинок» в повторяющемся элементе цепи ПБМА от 2 (при $w=0$) до 3 (при $w=0,15$). Можно предположить, что введение наполнителя приводит к изменению локальной упаковки сегментов ПБМА (и(или) плотности энергии когезии), в результате чего при T_c размораживается тепловая подвижность не только двух связей «бусинок» главной цепи, как в исходном ПБМА, но также подвижность боковой группы (в наполненном образце).

Введение аэросила в ПЭ сопровождается резким возрастанием T_m , причем значения удельного объема композиций занижены по сравнению с аддитивными. В то же время наблюдается (рис. 2) удовлетворительная корреляция между экспериментальными значениями теплоты плавления кристаллической фазы ПЭ ΔH_m^* (в расчете на чистый полимер) и «парциальными» значениями плотности ПЭ (они рассчитаны по правилу аддитивности из экспериментальных значений V композиций и $V_a = 0,450 \cdot 10^3$ м³/кг для аэросила) которая описывается теоретической прямой, соединяющей точку с координатами $\rho_a = 0,855 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ и $\Delta H_m^* = 0$ (аморфная фаза) и точку с координатами $\rho_a = 1,000 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ и $\Delta H_m^* = 290$ кДж/кг (идеальный кристалл). Эти данные свидетельствуют, с одной стороны, на отсутствие агрегации аэросила в ПЭ, а с другой о том, что умеренные концентрации аэросила в расплаве ПЭ играют роль искусственных зародышейобразователей, способствующих увеличению глубины кристаллизации полимера.

Как видно из рис. 3, низкотемпературная релаксация энталпии ПЭ в области 253–273 К перекрывается с областью стеклования ПБМА. Это затрудняет количественный анализ теплоемкости бинарных композиций ПЭ – ПБМА в этом температурном интервале, хотя можно заметить, что переход «стекло – расплав» ПБМА в смесях, как и следовало ожидать для несовместимых систем, находится примерно в том же интервале, что и для исходного ПБМА. Теплоты плавления кристаллической фазы ПЭ в бинарных смесях аддитивно зависят от состава (штриховая прямая на рис. 4), за исключением системы ПЭ : ПБМА = 3 : 1, для которой экспериментальное значение ΔH_m^* существенно превышает аддитивное. Сходным образом зависят от состава и значения удельного объема (рис. 4): наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности V только для образца ПЭ : ПБМА = 3 : 1. В то же время значения плотности и теплоты плавления кристаллической фазы ПЭ (в расчете на чистый ПЭ) для смесей удовлетворительно подчиняются теоретической прямой на рис. 2. Это означает, что введение умеренных (до 33 вес. %) количеств ПБМА повышает глубину закристаллизованности ПЭ.

Таким образом, частички расплава ПБМА, диспергированные в расплаве ПЭ, играют практически такую же роль искусственных зародышей кристаллизации, как и частички твердого минерального наполнителя. По нашему мнению, этот несколько неожиданный результат можно объяснить, исходя из следующих соображений. Промышенные образцы ПЭ, как правило, обладают весьма широким ММР и содержат значительное количество низкомолекулярных фракций, которые играют роль «собственных» разбавителей полимера, понижающих термодинамическую стабильность кристаллической фазы (т. е. T_m и ΔH_m^*). Такие низкомолекулярные фракции обладают повышенной поверхностной активностью, проявляя тенденцию к миграции на межфазную границу раздела [5]. Образование развитой границы раздела полимер – наполнитель при введении в расплав ПЭ аэросила должно приводить к возникновению градиента химического потен-

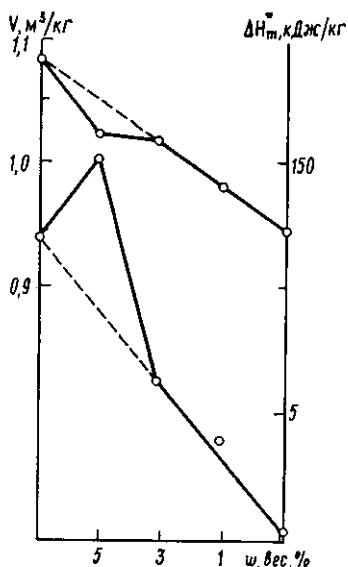


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость теплоты плавления ΔH_m^* кристаллической фазы и удельного объема V от состава смеси

Рис. 5. Зависимость удельного объема V от количества наполнителя w в смеси в системах ПЭ – ПБМА, содержащих 25 (1), 50 (2) и 75 вес.-% ПБМА (3)

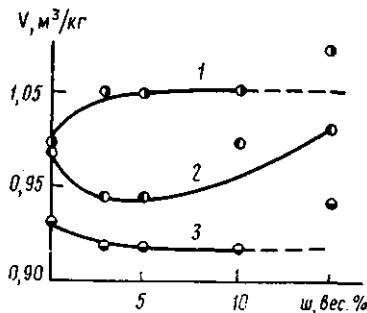


Рис. 5

циала и концентрации низкомолекулярных компонентов расплава на межфазной границе раздела. Обеднение основной части расплава низкомолекулярными разбавителями в свою очередь будет способствовать росту глубины кристаллизации и уменьшению дефектности кристаллической фазы полимера. Эти качественные соображения позволяют понять причины повышения T_m и ΔH_m^* ПЭ в присутствии аэросила.

Можно ожидать, что концентрация низкомолекулярных примесей в объеме расплава ПЭ будет уменьшаться и в результате образования межфазной границы раздела типа полимер – полимер при введении в ПЭ термодинамически несовместимого с ним ПБМА, хотя этот эффект, очевидно, будет намного слабее выражен из-за резкого уменьшения суммарной площади межфазной границы меньшей «активности» границы раздела ПЭ – ПБМА по сравнению с границей ПЭ – аэросил. По нашему мнению, более существенное значение для систем типа полимер – полимер имеет изменение характера межфазных взаимодействий при переходе через область обращения фаз. Для системы ПЭ : ПБМА = 3 : 1, предположительно состоящей из непрерывной фазы ПЭ и изолированных включений ПБМА, резкой контракции ПЭ при кристаллизации будет препятствовать неизменность объема ПБМА. В результате на границе раздела ПЭ – ПБМА будут возникать растягивающие тангенциальные напряжения, способствующие зародышеобразованию в расплаве ПЭ и росту его глубины кристаллизации. В то же время ситуация принципиально изменится при переходе через область обращения фаз: контракция частиц расплава ПЭ в результате их кристаллизации в системах состава 1 : 1 и 1 : 3 (где непрерывной фазой будет уже ПБМА) приведет к резкому ослаблению межфазных взаимодействий и исчезновению эффекта зародышеобразования. С этой точки зрения «аномальное» повышение T_m и ΔH_m^* ПЭ в системе ПЭ : ПБМА = 3 : 1 становится объяснимым.

Как видно из рис. 5, введение наполнителя по-разному оказывается на свойства смесей различного состава: для системы ПЭ : ПБМА = 3 : 1 начальное стремительное падение ΔH_m^* (в расчете на ПЭ) и повышение V сменяется выходом на насыщение, тогда как для системы ПЭ : ПБМА = 1 : 3, напротив, наблюдается начальный рост ΔH_m^* , падение V и последующее насыщение. Для состава ПЭ : ПБМА = 1 : 1, который, по-видимому, соответствует области обращения фаз, наблюдается более сложное поведение: значения ΔH_m^* вначале растут, а V падают, как и в случае ПЭ : ПБМА = 1 : 3, а затем значения ΔH_m^* понижаются до уровня, соответствующего системе ПЭ : ПБМА = 3 : 1, в то время как V повышается. Примечательно, что для

большинства наполненных смесей значения ΔH_m^* и ρ (в расчете на ПЭ) удовлетворительно согласуются с теоретической зависимостью (рис. 2). Это означает, что аэросил повышает глубину закристаллизованности ПЭ только в области составов, в которой непрерывной фазой является ПБМА, а в области существования ПЭ в виде непрерывной фазы наличие включений ПБМА и частичек наполнителя, каждый из которых в отдельности повышает глубину кристаллизации ПЭ, наблюдается своеобразный «антисинергический» эффект: кристалличность ПЭ резко понижается.

По нашему мнению, возможная причина принципиально различного влияния аэросила на свойства смесей различного состава заключается в изменении характера взаимодействий на межфазной границе ПЭ – ПБМА. По-видимому, введение наполнителя в систему ПЭ : ПБМА = 3 : 1 сопровождается, с одной стороны, миграцией низкомолекулярных примесей из расплава ПЭ на границу раздела ПЭ – аэросил (этот эффект, как указывалось выше, должен способствовать росту глубины закристаллизованности ПЭ), а с другой – повышением взаимной растворимости ПЭ и ПБМА (что по понятным причинам должно ухудшать условия кристаллизации ПЭ). Сходный эффект был обнаружен ранее при анализе влияния каолина на термодинамическую устойчивость системы ПЭ – ПУ [6]. Судя по резкому понижению T_m и ΔH_m^* , для системы ПЭ : ПБМА = 3 : 1 последний эффект доминирует. В то же время наблюдаемое повышение ΔH_m^* и T_m при введении наполнителя в системы ПЭ : ПБМА = 1 : 1 и 1 : 3 указывает на доминирующее влияние первого эффекта.

При анализе экспериментальных данных будем исходить из представления о том, что эффективная толщина полимерной прослойки между частичками наполнителя $L=[D(0,8/\phi)^{1/2}-1]$ не может быть меньше минимальной толщины граничного слоя $t \sim R_g$ [7, 8] (здесь $D=10$ нм – средний размер частички аэросила; ϕ – объемное содержание наполнителя; R_g – радиус инерции невозмущенного макромолекулярного клубка). Используя табличные значения $(h^2/M)^{1/2}=0,051$ нм для ПБМА и $(h^2/M)^{1/2}=0,11$ нм для ПЭ [9] в сочетании с соотношением $R_g^2=h^2/6$, находим $R_g(\text{ПБМА})=8$ нм и $R_g(\text{ПЭ})=20$ нм. Если предположить, что взаимодействие ПБМА – аэросил энергетически более выгодно, чем взаимодействие ПЭ – аэросил, и поэтому в наполненных смесях образуются лишь граничные слои ПБМА на аэросиле, то при введении, например, 15% аэросила в систему ПЭ : ПБМА = 3 : 1 эффективная толщина прослойки ПБМА $L=4$ нм была бы примерно вдвое меньше $R_g(\text{ПБМА})=8$ нм. Аналогичный расчет для этой же системы в предположении, что с аэросилом взаимодействует только ПЭ, дает $L=10$ нм $<R_g(\text{ПЭ})=20$ нм. Эти оценки показывают, что граничные слои в прослойках между частичками наполнителя в системе ПЭ : ПБМА = 3 : 1 должны состоять из макромолекул обоих полимеров, причем уже в силу чисто геометрических причин ($R_g(\text{ПЭ}) > R_g(\text{ПБМА})$) граничные слои должны быть обогащены ПБМА. Этот вывод согласуется с результатами исследования этой системы в расплаве методом ЯМР-спектроскопии [10]. Очевидно, избыток ПБМА в граничных слоях системы ПЭ : ПБМА = 3 : 1 создает препятствия для диффузии низкомолекулярных примесей ПЭ к поверхности аэросила, что является причиной наблюдаемого уменьшения глубины кристаллизации ПЭ.

Исходя из описанных модельных представлений, можно ожидать, что в системе ПЭ – ПБМА небольшие количества аэросила будут взаимодействовать преимущественно с непрерывной фазой ПБМА, в то время как по мере увеличения содержания наполнителя эффективная толщина полимерной прослойки станет соизмеримой с $R_g(\text{ПБМА})$ и поэтому повысится вероятность взаимодействия ПЭ с аэросилом. Вследствие этого увеличивается глубина кристаллизации ПЭ при повышении содержания аэросила.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать общий вывод о том, что свойства наполненной смеси кристаллизующегося и некристаллизующегося полимеров зависят от состава полимерной фазы в граничных слоях между частичками аэросила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шифрин В. В. // Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2/Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1986. С. 255.
2. Привалко В. П. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 330 с.
3. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 210 с.
4. Привалко В. П. // Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 1/Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1986. С. 106.
5. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1982. 344 с.
6. Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Бесклубенко Ю. Д., Демченко С. С., Привалко В. П. // Докл. АН УССР. Б. 1984. № 8. С. 48.
7. Scheutjens G. M. H. M., Fleer G. J. // J. Phys. Chem. 1980, V. 84, № 2. P. 178.
8. Липатов Ю. С. Привалко В. П., Титов Г. В., Демченко С. С. // Высокомол. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 163.
9. Несторов А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Киев, Т. 1. 1984. 374 с.
10. Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Тодосийчук Т. Т., Гудова Э. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 443.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
02.03.88

Yu. S. Lipatov, E. G. Gudova, G. V. Titov

CRYSTALLIZATION IN FILLED BLENDS OF INCOMPATIBLE POLYMERS

Summary

Influence of filler introducing on packing of two polymer components macromolecules has been studied for the PE – polybutyl methacrylate – aerosil system. The effect of interphase and thickness of a layer between filler particles on formation of blends structure was shown. The general conclusion about the dependence of properties of the system under study on the composition of a polymer matrix in boundary layers between aerosil particles was made.