

УДК 541.64:535.3

ПРОЗРАЧНЫЕ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИБЛОЧНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ

© 1995 г. В. С. Папков*, Г. Г. Никифорова*, И. П. Сторожук**, И. М. Райгородский***

* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

** Московское научно-производственное объединение "НИОПИК"
103787 Москва, Большая Садовая, 1/4

*** Государственный научно-исследовательский институт медицинских полимеров
113247 Москва, Научный пр., 10

Поступила в редакцию 07.08.94 г.

Обнаружено образование прозрачных смесей ПВХ с рядом блок-сополимеров, состоящих из блоков, которые в отдельности несовместимы с ПВХ. Приведены диаграммы, определяющие влияние состава блок-сополимеров на образование прозрачных смесей.

Изучению смесей полимеров посвящено большое число оригинальных работ и обзоров [1 - 4]. Это обусловлено тем, что смешение полимеров представляет собой перспективный подход к созданию новых конструкционных материалов и материалов с особыми функциональными свойствами. Свойства смесей зависят как от характеристик самих полимерных компонентов, так и от уровня их диспергирования друг в друге. Последний меняется в широких пределах от размеров частиц, достигаемых при различных способах механического смешения несовместимых полимеров, до молекулярного уровня, отвечающего термодинамической совместимости полимерных компонентов. Смеси совместимых полимерных пар всегда прозрачны. Существуют также "псевдосовместимые" смеси, которые оптически прозрачны вследствие очень малых размеров (менее 100 нм) диспергированного несовместимого компонента.

Известно, что энтропия смешения макромолекул очень мала, и основной вклад в свободную энергию смешения вносит энタルпийный член. Вследствие этого совместимо только небольшое число гомополимеров, между звенями которых возможно достаточно сильное взаимодействие. Некоторые пары статистических сополимеров проявляют частичную совместимость благодаря специальному взаимодействию входящих в их макромолекулы различных мономерных звеньев [3]. В то же время, согласно работам [5 - 7], движущей силой совместимости статистического сополимера с гомополимером (или растворителем) может быть также достаточно сильное отталкивание мономерных звеньев различной природы в цепи и образование более выгодных контактов между

этими звеньями и молекулами второго компонента смеси.

В последнее время достаточно большое внимание уделяется изучению смесей гомополимеров и ди- или трехблочных сополимеров, содержащих такие же блоки [1, 8, 9]. Показано, что в зависимости от ММ гомополимера, его содержания в смеси, соотношения ММ гомополимера и родственного ему блока возможно как включение гомополимера в домены, образованные этими блоками, так и возникновение отдельной фазы гомополимера вплоть до макрорасслоения системы гомополимер блок-сополимер.

Развитые недавно теоретические представления о микро- и макрофазовом расслоении смеси блок-сополимер АВ-гомополимер А [9] хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

Существенно меньше изучены смеси гомополимеров с соответствующими полиблочными сополимерами. Известно, что в полиблочных сополимерах в противоположность ди- и трехблочным сополимерам полное микрофазовое расслоение в значительной степени затруднено [10]. Поэтому смешение молекул гомополимера с подобными ему блоками сополимера должно еще в большей степени осложнить микрофазовое расслоение и способствовать образованию промежуточных по составу фаз, содержащих те и другие блоки.

Сведения о совместимости блок-сополимеров с гомополимерами иной природы практически полностью отсутствуют. Хотя, исходя из упомянутого выше представления о движущей силе смешения статистических сополимеров с гомополимерами, можно ожидать, что конкурентное взаимодействие между несовместимыми блоками

Некоторые характеристики исследованных полимеров*

Полимер	Показатель преломления n	Параметр растворимости $\delta \times 10^{-3}$, ($\text{Дж}/\text{м}^3$) $^{0.5}$
ПСН	1.630	20.1
ПК	1.587	20.0
ПВХ	1.544	19.1
ПБ	1.516	16.2
ПДМС	1.410	14.6

* Значения n и δ взяты из работы [14].

в макромолекуле и между блоками и молекулами инородного гомополимера способно приводить к ряду особенностей фазового поведения таких систем и определенным образом влиять на их свойства. В этом аспекте заслуживает внимания появившееся недавно сообщение о получении оптически прозрачных пленок из смесей ПВХ и полиблочного сополимера, содержащего блоки ПДМС и ПК [11]. Следует, правда, заметить, что в этих блок-сополимерах блоки связаны через достаточно длинные диуретановые фрагменты, которые в принципе могут совмещаться с ПВХ и тем самым способствовать совмещению всей макромолекулы блок-сополимера. Тем не менее в силу приведенных выше соображений этот факт представился нам достаточно интересным, и мы решили более подробно изучить смешение гомополимеров с полиблочными сополимерами, блоки которых по отдельности не совместимы с гомополимером.

В настоящей статье приведены некоторые данные о смесях ПВХ со следующими блок-сополимерами: ПК–ПДМС, полисульфон(ПСН)–ПДМС, политетраметиленоксид(ПТМО)–ПБ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использовали промышленные образцы ПВХ с $M_w = 8.2 \times 10^4$ и блок-сополимеры, полученные по описанным ранее методикам (ПК–ПДМС [12], ПСН–ПДМС [13] и ПТМО–ПБ [13]). Макромолекулы блок-сополимеров ПК–ПДМС и ПСН–ПДМС представляли собой последовательно чередующиеся блоки двух компонентов (со статистическим распределением каждого из блоков по размерам). M_n ПДМС-блоков в сополимерах ПК–ПДМС и ПСН–ПДМС, изменялись от 1×10^2 до 100×10^2 , M_n ПК-блоков от 13.9×10^2 до 120×10^2 и ПСН-блоков от 1.5×10^3 до 9×10^3 .

Методика синтеза блок-сополимера ПТМО–ПБ предполагает возможность соединения двух и более одинаковых блоков. Соответственно в зависимости от содержания блоков ПТМО и ПБ в макромолекулах этих блок-сополимеров присутствовали блоки с длиной различной кратности по отноше-

нию к длине исходных блоков (ПТМО-блока с $M_n = 2 \times 10^3$ и ПБ-блока с $M_n = 2.2 \times 10^3$).

Приведенная вязкость блок-сополимеров ПК–ПДМС в метиленхлориде составляла от 0.05 до $0.07 \text{ м}^3/\text{кг}$. M_w сополимер ПСН–ПДМС, определенная методом ГПХ, находилась в пределах от 6.2×10^4 до 7.5×10^4 , M_w образцов ПТМО–ПБ составляла около 3.5×10^5 .

В таблице представлены показатели преломления n и параметры растворимости δ исследованных полимеров.

Смешение компонентов проводили через раствор. Для этого готовили совместные растворы в ТГФ. Пленки получали медленным испарением растворителя (в течение 2 - 3 дней) при комнатной температуре. Полученные пленки сушили до постоянной массы в вакууме при 80°C . Мутность пленок и растворов, определяемая визуально, служила условным критерием "совместимости" компонентов. В зависимости от состава блок-сополимера и соотношения компонентов в смеси могут быть получены мутные, опалесцирующие и прозрачные пленки. При содержании блок-сополимера в смеси более 10 мас.% пленки всегда были мутными. Прозрачные пленки, как видно из рис. 1 и 2, образуются в довольно узком интервале составов блок-сополимера и составов смеси ПВХ блок-сополимер. Отметим, что в случае ПТМО–ПБ прозрачные пленки образуются при соотношении компонентов 1 : 1, которому соответствует наибольшая вероятность чередования одинарных блоков. Таким образом, согласно приведенным диаграммам, прозрачные смеси образуются при относительно небольших размерах блоков.

Обнаруженная прозрачность ряда пленок не вызвана совпадением показателей преломления ПВХ и блок-сополимера, так как эти параметры достаточно отличаются друг от друга. Суммарные показатели преломления блок-сополимера (рассчитанные, как для однородной системы [1], по формуле

$$n = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2$$

(n_1 и n_2 – показатели преломления блоков в блок-сополимере; φ_1 и φ_2 – объемные доли соответствующих блоков), менялись для ПК–ПДМС от 1.461 до 1.550, для ПСН–ПДМС от 1.438 до 1.580 и для ПТМО–ПБ от 1.490 до 1.510. И даже в тех случаях, когда показатели преломления блок-сополимера и ПВХ были относительно близки, как, например, для смеси ПВХ с ПК–ПДМС (M_n ПК-блока 2000 и M_n ПДМС 2780, $n = 1.539$), при увеличении содержания блок-сополимера в смеси пленки становились мутными.

Естественно, что прозрачность пленок еще не означает истинной термодинамической совместимости

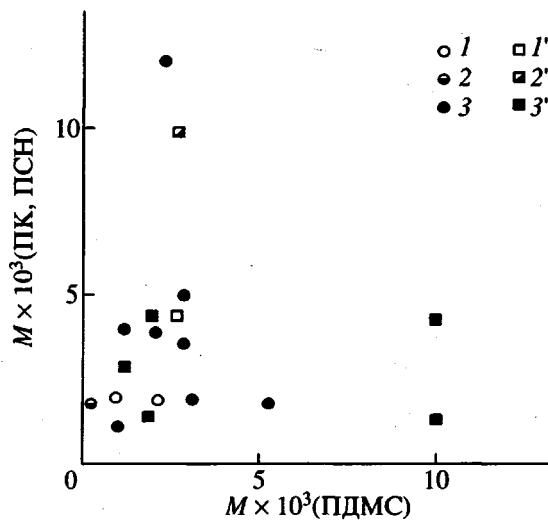


Рис. 1. Оптические характеристики пленок из смесей ПВХ-(ПК-ПДМС) (1 - 3) и ПВХ-(ПСН-ПДМС) (1' - 3') в зависимости от ММ блоков в блок-сополимере. 1, 1' – прозрачные пленки; 2, 2' – опалесцирующие; 3, 3' – мутные. ПВХ : блок-сополимер = 19 : 1.

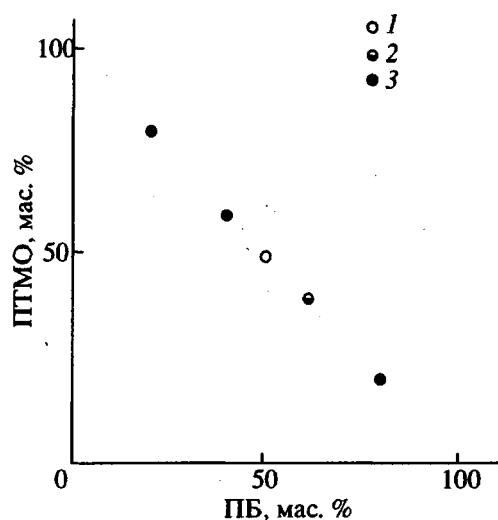


Рис. 2. Оптические характеристики пленок из смесей ПВХ-(ПТМО-ПБ) в зависимости от состава блок-сополимера (для блока ПТМО $\bar{M}_n = 2 \times 10^3$, для блока ПБ $\bar{M}_n = 2.2 \times 10^3$. ПВХ : БС = 19 : 1. Обозначения те же, что и на рис. 1.

блок-сополимера с ПВХ. Она может также возникать и в случае очень малых размеров фаз блок-сополимера. Добавление блок-сополимера не вызывает отчетливого смещения температуры стеклования ПВХ. Это в определенной степени свидетельствует в пользу последнего предположения, хотя для окончательного вывода необходимы дополнительные морфологические исследования. Однако в любом случае сам факт высокого уровня диспергирования блок-сополимера в гомополимере, несомненно, в отдельности с блоками сополимера, интересен и заслуживает обсуждения.

Из таблицы видно, что параметры растворимости для жестких и гибких блоков существенно отличаются, а для жестких блоков и для ПВХ близки, хотя и недостаточно, как показывает практика, для совместимости соответствующих гомополимеров. Известно [3], что морфология блок-сополимеров (топология микрофазового расслоения блоков) определяется различием термодинамических параметров блоков, стерическими факторами и кинетикой фазового разделения. В поливиниловых сополимерах даже при большом различии в параметрах растворимости блоков, как это имеет место в исследованных блок-сополимерах, вследствие стерических причин расслоение может осуществляться неполностью и могут возникать домены с промежуточными составами и структурой [10, 15]. Не исключено, что при помещении макромолекул блок-сополимера в гомополимер, сродство которого к жестким блокам сополимера больше, чем жестких блоков с гибкими блоками в блок-сополимере, может происхо-

дить изменение характера микрорасслоения блоков. Это связано с тем, что в силу стерических препятствий для полной реализации контактов между однородными блоками в блок-сополимере становятся энергетически благоприятными контакты между блоками сополимера и макромолекулами ПВХ. В частности, можно предположить, что этот фактор может препятствовать образованию непрерывной фазы из гибких блоков или по крайней мере замедлить кинетику данного процесса. Это в свою очередь может приводить к диспергированию молекул блок-сополимера в матрице ПВХ и к особому разделению жестких и гибких блоков в пределах одной макромолекулы или их кластеров.

При анализе особенностей микрорасслоения жестких и гибких блоков сополимера в матрице гомополимера, следует учитывать то, что формирование пленок в нашем случае осуществляется через раствор блок-сополимера и ПВХ в общем растворителе, и что соответственно необходимо рассматривать не трех-, а четырехкомпонентную систему гомополимер-жесткий блок-гибкий блок-растворитель. Очевидно, что необходимым условием возникновения прозрачных пленок из смеси блок-сополимера и гомополимера является гомогенность такой системы вплоть до очень высоких концентраций полимерных компонентов. На рис. 3 представлена диаграмма состояния (прозрачности) системы ТГФ-ПВХ-(ПК-ПДМС). Видно, что область прозрачных систем очень узкая. При отношении содержания ПК-ПДМС к содержанию ПВХ более 19 : 1 растворы становятся

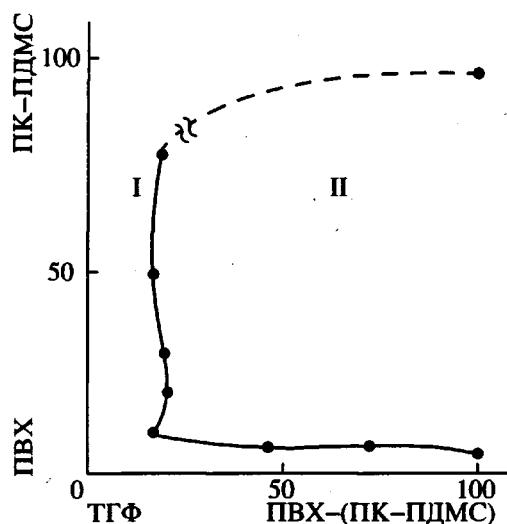


Рис. 3. Диаграмма состояния системы ТГФ-ПВХ-(ПК-ПДМС) при 22°C. Для блока ПК $\bar{M}_n = 2 \times 10^3$, для блока ПДМС $\bar{M}_n = 2.78 \times 10^3$. I – область прозрачности, II – область мутности.

мутными при концентрации полимерных компонентов в растворе более 16 - 18 мас. %.

Отметим два обстоятельства, осложняющих построение истинных диаграмм состояния. Во-первых, было обнаружено образование гелей ПВХ в ТГФ при концентрации полимера более 10 мас. %. Эта способность ПВХ образовывать гели сохраняется и в смеси ПВХ-(ПК-ПДМС) при содержании полимерных компонентов более 16 мас. %, поэтому прозрачные системы в соответствующем диапазоне концентраций полимерных компонентов можно только условно называть гомогенными. Во-вторых, недостаточно ясно, отвечает ли в области высоких концентраций полимерных компонентов приведенная граница существования гомогенной системы истинному равновесию или она только отражает замедленную кинетику фазового разделения. Тем не менее, построение диаграмм несомненно полезно как первый шаг в описании условий формирования прозрачных смесей из гомополимера и поли-

блочного сополимера, блоки которого в отдельности не совместимы с гомополимером.

Как упоминалось выше, описанное явление оказалось достаточно общим, и его можно наблюдать не только в смесях ПВХ с указанными блок-сополимерами, но и в других системах. Для понимания его истинной природы, несомненно, необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
2. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
3. Ношей А., Мак-Грат Д. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
4. Физикохимия многокомпонентных систем / Под ред. Липатова Ю.С. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2.
5. Krause S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2108.
6. Zhikuan C., Karasz F.E. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4716.
7. MacKnight W.J., Karasz F.E. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen B. Oxford: Pergamon Press, 1989. V. 7. P. 111.
8. Whitmore M.D., Noolandi J. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2486.
9. Semenov A.N. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 9. P. 2273.
10. Krause S. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 1. P. 84.
11. Gorelova M.M., Pertsin A.J., Levin V.Yu., Makarova L.I., Filimonova L.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 2075.
12. Листвойб Г.И., Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш., Киреев В.В., Копылов В.М., Бредина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 280.
13. Сторожук И.П., Смирнова О.В., Королева С.С., Тарасов В.В., Кудашов А.А., Жустова Р.Ч. // Синтез и переработка полимеров. Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1988. Вып. 151. С. 44.
14. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
15. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. Гл. IV.3.

Transparent Blends of Poly(vinyl Chloride) with Various Multiblock Copolymers

V. S. Papkov*, G. G. Nikiforova*, I. P. Storozhuk**, and I. M. Raygorodskii***

* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

** NIOPIK Research and Production Association of Organic Intermediaries and Dyes
ul. Bol'shaya Sadovaya 1/4, Moscow, 103787 Russia

*** Research Institute of Medical Polymers
Nauchnyi pr. 10, Moscow, 113247 Russia

Abstract – Formation of transparent blends of PVC with various block copolymers composed of blocks, each of which was incompatible with PVC, was described. The diagrams demonstrating the effect of the composition of block copolymers on the formation of transparent blends are presented.