

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 6, с. 1060–1063

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

© 1997 г. А. Е. Заикин, М. Ф. Галиханов, В. П. Архиреев

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 15.04.96 г.

Принята в печать 11.12.96 г.

Показано существенное влияние последовательности смешения силикагеля с полимерными компонентами смеси хлорированный полиэтилен–сополимер этилена с винилацетатом на ее фазовую диаграмму. Определено количество и соотношение полимеров, не смыывающихся растворителем с поверхности силикагеля. Наблюданное явление объяснено изменением соотношения энергий адсорбционного взаимодействия каждого из полимеров с поверхностью силикагеля при изменении последовательности смешения компонентов. Предложено правило, позволяющее целенаправленно регулировать термодинамическую устойчивость смеси полимеров введением наполнителя.

Возможность регулирования термодинамической устойчивости смесей полимеров введением твердого порошкообразного наполнителя весьма привлекательна [1]. Однако имеющиеся экспериментальные данные очень противоречивы: наблюдали как повышение [2–5], так и понижение [6–8] термодинамической устойчивости смесей полимеров при введении в них наполнителя. Даже для одних и тех же систем опубликованы диаметрально противоположные результаты [3–6]. Столь же противоречивы и объяснения наблюдаемых закономерностей [1–8].

Вместе с тем в подавляющем большинстве работ [1–10] влияние наполнителя на термодинамическую устойчивость смесей связывают с особенностями взаимодействия полимеров с наполнителем и с селективностью адсорбции макромолекул на его поверхности. Эта взаимосвязь в некоторых работах достаточно убедительно обоснована [6, 7].

Известно, что селективность адсорбции полимеров из их бинарных смесей на поверхности высокодисперсных наполнителей определяющим образом зависит от последовательности смешения компонентов смесей, что проявляется в неравномерном распределении наполнителя между полимерными фазами смеси [11, 12].

Учитывая сказанное, вполне закономерно ожидать влияние последовательности смешения на термодинамическую устойчивость наполненных смесей полимеров. Представляло интерес исследовать это явление.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила смесь хлорированного полиэтилена (ХПЭ), содержащего 31 мас. % связанного хлора и имеющего $M = 2.8 \times 10^4$ и плотность $1.21 \text{ г}/\text{см}^3$, с сополимером этилена с винилацетатом (СЭВА), содержащим 28.9 мас. % винилацетатных групп и имеющего $M = 16.5 \times 10^3$ и плотность $0.958 \text{ г}/\text{см}^3$. В качестве наполнителя использовали силикагель с удельной адсорбционной поверхностью $250 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $1.6 \text{ см}^2/\text{г}$ и средним диаметром частиц 0.045 мм.

Смешение компонентов осуществляли на лабораторных микровальцах с регулируемым обогревом при $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Весь наполнитель предварительно смешивали с одним из полимеров в течение 240 ± 5 с, а затем вводили второй полимер и продолжали смешение еще 240 с. Конечное содержание силикагеля во всех смесях составляло 20 мас. %. Кроме того, готовили композиции введением силикагеля в раствор предварительно полученной смеси полимеров. Ненаполненные смеси так же готовили смешением на вальцах в течение 480 ± 5 с. Зазор между валками всегда сохраняли неизменным.

Отвальцованные композиции растворяли в течение 7 дней в смеси, состоящей из хлороформа и *o*-ксилола в массовом соотношении 3 : 1. Концентрация полимеров в растворе 2 мас. %. Из растворов отливали пленки на силикатное стекло с последующим удалением растворителя. Пленки ис-

пользовали для определения точки помутнения смеси по известной методике [9] при скорости нагревания 2 град/мин. По полученным данным строили фазовые диаграммы смесей. Из этих же растворов высаждали центрифугированием силикагель, который затем заливали новой порцией указанной смеси растворителей и выдерживали 6 ч при 20°C. Потом силикагель снова высаждали и еще раз повторяли операцию промывки и высаждения. Промытый таким образом силикагель подвергали трехчасовой сушке при 60°C в вакууме. Затем его прокаливали при 950°C в атмосфере воздуха в течение 15 мин и по разности массы до и после прокаливания определяли концентрацию не смытых с него полимеров.

Смытые в три приема растворы соединяли вместе и определяли в них соотношение полимеров при помощи ИК-спектроскопии. Определение проводили по соотношению оптических плотностей полос 2925 и 1740 см⁻¹ с использованием специально построенного градуировочного графика. ИК-спектры снимали с пленок смесей, отлитых из раствора на подложку из КВг. Из данных по количеству полимеров на наполнителе и их соотношению в растворе рассчитывали соотношение в не сываемом с поверхности силикагеля слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные при 110°C смеси полимеров, как наполненные, так и ненаполненные, были мутными в отличие от отдельно взятых полимеров, что свидетельствует о гетерогенности смесей. При растворении смесей получали прозрачные, нерасслаивающиеся в течение длительного времени растворы. Отлитые из растворов пленки тоже были прозрачные. В процессе нагревания пленки мутнели при определенной температуре, что свидетельствовало о расслоении смесей. Для индивидуальных полимеров помутнения до 150°C не наблюдалось.

Из полученной фазовой диаграммы следует, что ненаполненная смесь характеризуется НКТС, равной ~67°C (рис. 1, кривая 1). Растворимость полимеров друг в друге при температуре смешения составляет около 20 мас. %. Эти данные не противоречат имеющимся в литературе сведениям о фазовом состоянии аналогичной смеси [13, 14].

Силикагель и последовательность его введения оказывают заметное влияние на температуру расслоения смеси (рис. 1). В случае получения композиции путем предварительного введения силикагеля в ХПЭ температура расслоения смеси повышается, что указывает на повышение термодинамической устойчивости смеси. А если композицию получали путем предварительного введения силикагеля в расплав СЭВА, то наблю-

дается понижение температуры расслоения смеси в области преимущественного содержания любого из компонентов и незначительное повышение ее в области средних соотношений полимеров.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей было определено количество полимеров, не сываемых с поверхности силикагеля растворителем. Оказалось, что при смешении на вальцах это количество значительно больше, чем при смешении в растворе (таблица). Увеличение количества не сываемых с силикагеля полимеров обусловлено протеканием при вальцевании механохимических процессов [15, 16], ведущих к увеличению доли макромолекул с более высокой энергией связи их с поверхностью наполнителя [16].

Независимо от последовательности смешения и метода введения силикагеля соотношение полимеров на его поверхности всегда смешено от их исходного соотношения в смеси в сторону преобладающего содержания СЭВА (рис. 2). Это свидетельствует о более высокой энергии адсорбции на поверхности силикагеля макромолекул СЭВА по сравнению с макромолекулами ХПЭ [7].

Однако в зависимости от последовательности смешения компонентов соотношение полимеров на поверхности наполнителя оказывается различным: оно смешено в сторону некоторого повышения доли того полимера, который был смешан с наполнителем первым (рис. 2). Такая разница обусловлена как минимум двумя причинами. Первая – это более длительное время смешения силикагеля с первым полимером [15, 16], вторая – ограниченный доступ макромолекул полимера, смешиваемого вторым, к частицам наполнителя. Действительно, при условиях смешения (110°C) частицы силикагеля находятся в фазе первого полимера [11, 12] и доступ к ним макромолекул вто-

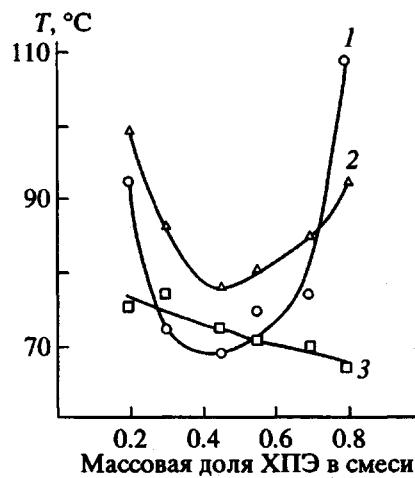


Рис. 1. Кривые точек помутнения пленок смесей ХПЭ–СЭВА, ненаполненных (1) и наполненных силикагелем (2, 3). Силикагель смешан предварительно с ХПЭ (2) и с СЭВА (3).

Количество не смываемых с силикагеля полимеров

Соотношение ХПЭ : СЭВА в смеси, мас. %	Количество не смываемых с силикагеля полимеров, мг/г		
	при смешении в расплаве		силикагель введен в раствор смеси полимеров
	предварительно с ХПЭ	предварительно с СЭВА	
100 : 1	905	—	125
80 : 20	1115	1350	120
70 : 30	1470	1680	140
55 : 45	1650	1980	160
45 : 55	1760	1840	205
30 : 70	1250	2050	240
20 : 80	1230	1770	260
0 : 100	—	1700	275

рого полимера ограничен величиной взаиморасстворимости полимеров [17].

Вследствие избирательной адсорбции полимерных компонентов силикагелем, соотношение неадсорбированных полимеров в смеси при введении наполнителя изменяется (рис. 2). Это должно привести к соответствующему изменению температуры ее фазового расслоения. По крайней мере такое должно наблюдаться в участках смеси, достаточно удаленных от поверхности силикагеля, если таковые имеются. Подобная интерпретация влияния наполнителя на термодинамическую устойчивость смесей уже была предложена ранее [3, 5].

Исследуемая смесь при ее наполнении силикагелем, независимо от последовательности его введения, всегда обедняется сополимером. Следовательно, для смесей с преобладающим содержа-

нием СЭВА введение силикагеля должно вести к понижению температуры их расслоения. А введение силикагеля в смеси с содержанием СЭВА, меньшим или равным составу смеси в точке НКТС, наоборот, должно вызывать повышение температуры их расслоения. При этом последовательность введения силикагеля, как следует из экспериментальных данных по адсорбции (рис. 2), может лишь влиять на степень изменения температуры расслоения, но не на его направление.

Изменения, наблюдаемые для экспериментально полученных фазовых диаграмм смеси, не соответствуют предполагаемым. По-видимому, выдвинутое объяснение или неверно, или не может быть принято за основное. Следовательно, нельзя не учитывать влияние адсорбированных силикагелем макромолекул на процесс и температуру расслоения смеси.

Было показано [7], что соотношение количества разнородных полимеров, адсорбированных на твердой поверхности из общего растворителя определяется соотношением энергий адсорбции макромолекул этих полимеров на поверхности. Наблюдаемые для исследуемой смеси изменения соотношения полимеров на поверхности силикагеля позволяют предположить, что последовательность смешения компонентов влияет на соотношение энергий адсорбции цепей полимеров на поверхности наполнителя. Предварительное смешение полимера приводит к некоторому повышению энергии его адсорбции на наполнителе по сравнению с энергией его адсорбции в случае введения этого полимера вторым.

Известно, что добавка третьего полимера или растворителя к смеси полимеров может менять их термодинамическую совместимость [18–20]. Если добавка обладает приблизительно одинаковой энергией взаимодействия с каждым полимером смеси (симметричное взаимодействие), то термодинамическая устойчивость смеси будет повышаться. Если эти энергии существенно различаются (асимметричное взаимодействие), то добавка будет понижать термодинамическую совместимость пары полимеров. Было показано, что это правило может быть применено и к смесям полимеров с порошкообразными наполнителями, если наполнитель рассматривать как третью добавку [7].

В исследуемой системе СЭВА обладает большей энергией адсорбции на поверхности силикагеля, чем ХПЭ. Следовательно, имеет место асимметричное взаимодействие полимеров с поверхностью наполнителя. Предварительное смешение силикагеля с СЭВА повышает и без того более высокую энергию их адсорбции. Это увеличивает разницу энергий адсорбционного взаимодействия полимеров с наполнителем, делая взаимодействие еще более асимметричным, что

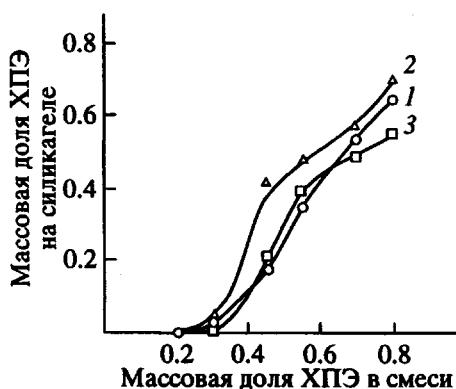


Рис. 2. Соотношение полимеров в несмываемом слое на поверхности силикагеля при введении его в раствор смеси полимеров (1) и в расплав полимеров (2, 3). Силикагель предварительно смешан с ХПЭ (2) и с СЭВА (3).

ведет к понижению термодинамической устойчивости смеси (рис. 1). Увеличение энергии адсорбционного взаимодействия между ХПЭ и силикагелем в случае их предварительного смешения сближает энергии взаимодействия полимеров с наполнителем. Это обусловливает повышение термодинамической устойчивости системы.

Таким образом, при предварительном введении наполнителя в полимер с меньшей энергией адсорбции на нем термодинамическая устойчивость смеси возрастает, а при предварительном смешении наполнителя с полимером, характеризующимся большей энергией адсорбции, понижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю.С.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 3. С. 673.
2. *Липатов Ю.С., Василенко О.И., Гудиман Н.П.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 3. С. 649.
3. *Липатов Ю.С., Шифрин В.В., Василенко О.И.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1400.
4. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Шифрин В.В.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 2. С. 405.
5. *Шифрин В.В., Липатов Ю.С., Василенко О.И.* // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 1. С. 56.
6. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С., Гудиман Н.П., Игнатова Т.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 781.
7. *Грищенко О.Т., Нестеров А.Е., Храмова Т.С.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2269.
8. *Нестеров А.Е., Горичко В.В., Липатов Ю.С.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 656.
9. *Reich S., Cohen Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1255.
10. *Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 447.
11. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 268.
12. *Hess W.M., Wiedenhaefer J.* // Rubber World. 1982. V. 186. № 6. P. 9.
13. *Walsh D.J., Higgins J.S., Rostami S.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 3. P. 388.
14. *Walsh D.J., Rostami S.* // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 418.
15. *Барамбайм Н.К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. С. 129.
16. *Sircar A.K., Voet A.* // Rubber Chem. Technol. 1970. V. 43. № 5. P. 973.
17. *Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1920.
18. *Su A.C., Fried J.R.* // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 3. P. 1657.
19. *Barlow J.W., Paul D.R.* // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 4. P. 1482.
20. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. С. 166.

Influence of Filler on the Thermodynamic Stability of Polymer Blends

A. E. Zaikin, M. F. Galikhanov, and V. P. Arkhireev

Kazan State Technological University,
ul. K. Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

Abstract—It was shown that the phase diagram for the blend of chlorinated polyethylene with the ethylene-vinyl acetate copolymer depends substantially on the order of mixing of silica gel with the polymeric components of the blend. The amount of polymers that cannot be extracted by the solvent from off the silica gel surface and the ratio between the polymers were determined. The effect observed is explained by the change in the ratio between the energies of polymer adsorption on the silica gel surface when the order of the mixing of components is altered. A rule is proposed that permits one to control the thermodynamic stability of the polymer blend by adding a filler.