

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНЕННОЙ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ НА ВЗАИМНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

© 1999 г. А. Е. Заикин, М. Ф. Галиханов, В. П. Архиреев

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 09.06.98 г.
Принята в печать 27.10.98 г.

Обнаружено, что введение аэросила в полимер снижает растворимость последнего в других полимерах, что обусловлено адсорбционным связыванием макромолекул твердыми частицами. При введении аэросила в гомогенный раствор смеси полимеров, макромолекулы которых характеризуются близкой адсорбционной активностью к частицам наполнителя, происходит связывание разнородных макромолекул через твердые частицы. Это затрудняет фазовое разделение полимеров смеси и повышает их взаимную растворимость. Высказано предположение, что влияние наполнителя на взаимную растворимость пары полимеров в смеси определяется в значительной степени соотношением доли адсорбционно связанных через наполнитель разнородных макромолекул к доле связанных таким же образом однородных макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение совместимости полимеров является практически важной задачей.

Известно [1–9], что твердые порошкообразные наполнители могут влиять на термодинамическую устойчивость и взаимную растворимость полимеров. Однако имеющиеся экспериментальные данные очень противоречивы.

Одни исследователи [1–3] наблюдали снижение взаимной растворимости для ряда полимерных пар при введении в них наполнителя. Другие [4–8], наоборот, отмечают повышение термодинамической устойчивости, следовательно, и взаимной растворимости полимеров под воздействием наполнителя.

Возможно, что такое различие результатов обусловлено способом приготовления смесей полимеров, поскольку в первом случае [1–3] их получали через растворы полимеров, а во втором [4–7] – смешением в расплаве. Представляло интерес исследовать влияние способа приготовления наполненной порошком смеси полимеров на взаимную растворимость ее компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали следующие полимеры: СКЭП, содержащий 40 мас. % пропиленовых звеньев и имеющий $M = 8.2 \times 10^4$; ПИБ с $M = 1.2 \times 10^5$; ПС с $M = 2.8 \times 10^4$; СКД с $M = 1.2 \times 10^5$; СКН, содержащий 40 мас. % акрилонитрильных звеньев и имеющий $M = 2.5 \times 10^5$; ПУ на основе полиоксипропиленгликоля, 2,4-толуилидендиизоционата и 1,4-бутандиола, имеющий $M = 3.5 \times 10^4$. Перед использованием полимеры очищали путем растворения, фильтрации и осаждения.

В качестве наполнителя использовали аэросил марки А175 с удельной адсорбционной поверхностью $175 \pm 25 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц 25 нм. Перед использованием аэросил сушили при 200°C и 10 мм рт. ст. в течение 3 ч.

Смеси полимеров получали двумя способами: смешением на вальцах в высокоэластическом состоянии и смешением в общем растворителе. Смешение на вальцах вели при 25°C , причем весь наполнитель сначала смешивали с одним из полимерных компонентов, а затем добавляли второй полимер. Концентрация аэросила в предварительно наполненном полимере составляла 20 мас. %. Продолжительность смешения на каждой стадии равна 5 мин. Из отвальзованных образцов формировали пленки толщиной 1 мм путем прессования

при 25°C и выдержке в прессе 24 ч. По второму способу аэросил вводили в гомогенный раствор смеси полимеров в низкомолекулярной жидкости. После диспергирования аэросила из раствора отливали пленку на силикатное стекло, из которой затем удаляли растворитель в термошкафу при 25°C. Концентрация аэросила в полимерах составляла 20 мас. %, а полимеров в растворе – 1.5 мас. %. В качестве растворителей для смесей СКД + СКЭП, СКЭП + ПИБ, ПС + ПИБ использовали толуол, для смеси СКЭП + СКН – хлортолуол, для смеси ПУ + СКН-ТГФ.

Предел растворимости одного полимера в другом находили по повышению оптической плотности их смеси в процессе увеличения концентрации одного из полимеров аналогично описанной методике [10]. Измерения вели при длине волны 500 нм на приборе СФ-46. Кроме того фазовое состояние смеси контролировали при помощи фазоконтрастного оптического микроскопа.

Изменение соотношения полимеров в растворе (вследствие их адсорбции аэросилом) определяли при помощи ЯМР-спектрометра после отделения аэросила от раствора центрифугированием. Соотношение адсорбированных на аэросиле полимеров устанавливали по описанной методике [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые полимерные пары, как и следовало ожидать, обладают низкой взаимной растворимостью (таблица).

В отсутствие наполнителя способ приготовления смеси практически не влияет на взаиморасстворимость полимеров. Незначительное ее повышение в случае смешения полимеров в высокоэластическом состоянии связано, по-видимому, с уменьшением ММ полимеров при вальцевании.

Однако в присутствии аэросила способ приготовления смеси определяющим образом влияет на взаимную растворимость большинства пар полимеров.

При смешении в высокоэластическом состоянии введение аэросила снижает растворимость полимеров друг в друге.

При получении смесей через растворы наблюдается повышение взаиморасстворимости полимерных компонентов в парах СКЭП + ПИБ, ПИБ + ПС, СКД + СКЭП и снижение растворимости СКН в ПУ (таблица).

Взаиморастворимость в паре СКЭП + СКН и растворимость ПУ в СКН составляют менее 0.1 мас. %. Для этого случая можно утверждать, что введение аэросила любым из двух способов не приводит к существенному повышению растворимости полимерных компонентов друг в друге.

Сопоставление полученных результатов с данными более ранних работ [1–7] показало, что принципиальное согласие между ними имеется только в случае приготовления смесей через растворы [1–3]. Было показано [1–3], что различие в энергиях парных взаимодействий полимерных компонентов смеси с поверхностью наполнителя (асимметричное взаимодействие) способствует фазовому разделению смеси и снижает предел взаимной растворимости полимеров. То же происходит и в нашем случае при растворении СКН в ПУ (таблица).

В парах СКЭП + ПИБ, ПИБ + ПС, СКД + СКЭП адсорбционные взаимодействия полимерных компонентов с поверхностью аэросила близки. Об этом свидетельствуют данные по адсорбции полимеров из растворов их смесей (50 : 50) аэросилом. Обнаружены следующие соотношения адсорбированных на аэросиле полимеров: СКЭП : ПИБ = 49 : 51, ПИБ : ПС = 53 : 47, СКД : СКЭП = 50 : 50, в то время как для СКН : ПУ соотношение равно 34 : 66.

Согласно работам [11–13], введение в полимерную смесь третьего компонента (растворителя или полимера), обладающего равным (симметричным) взаимодействием с каждым из полимеров, ведет к повышению взаимной растворимости полимерных компонентов смеси. Как видно, аналогичное следствие наблюдается и в случае, когда третьим компонентом является твердый порошок.

Однако данные, полученные при смешении в высокоэластическом состоянии (таблица), противоречат этому правилу.

Вместе с тем эти данные могут быть интерпретированы на основании известных закономерностей поведения наполненных полимеров в растворах.

Известно [14, 15], что введение твердого порошка в полимер (в том числе и через раствор) снижает его растворимость в низкомолекулярных жидкостях. Это проявляется в образовании так называемого связанныго наполнителем полимера. При высоких концентрациях наполнителя может наблюдаться переход всего полимера в связанное состояние. Так, исследуемые СКЭП, ПИБ и СКД перестают растворяться в толуоле при содержании в них около 60 мас. % аэросила. СКН не

Растворимость полимера в полимере

| Растворяемый полимер | Полимер-растворитель * | Растворимость, мас. % | |
|----------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| | | смешение на вальцах | смешение в растворе |
| СКЭП | ПИБ | 1.1 | 1.0 |
| СКЭП | ПИБ + А 175 | 0.5 | 7.5 |
| СКЭП + А 175 | ПИБ | 0.7 | 7.5 |
| ПИБ | СКЭП | 0.2 | 0.2 |
| ПИБ | СКЭП + А 175 | <0.1 | 2.3 |
| ПИБ + А 175 | СКЭП | <0.1 | 1.9 |
| ПИБ | ПС | - | <0.1 |
| ПИБ | ПС + А 175 | - | 1.8 |
| ПС | ПИБ | - | 0.2 |
| ПС | ПИБ + А 175 | - | 7.7 |
| СКЭП | СКН | <0.1 | <0.1 |
| СКЭП | СКН + А 175 | <0.1 | <0.1 |
| СКН | СКЭП | <0.1 | <0.1 |
| СКН | СКЭП + А 175 | <0.1 | <0.1 |
| СКД | СКЭП | 1.3 | 1.2 |
| СКД | СКЭП + А 175 | 0.8 | 5.4 |
| СКД + А 175 | СКЭП | 0.6 | 5.4 |
| СКЭП | СКД | 2.1 | 1.9 |
| СКЭП | СКД + А 175 | 1.6 | 9.2 |
| ПУ | СКН | <0.1 | <0.1 |
| ПУ | СКН + А 175 | <0.1 | <0.1 |
| СКН | ПУ | 0.2 | 0.2 |
| СКН | ПУ + А 175 | <0.1 | <0.1 |

* Знак плюс означает предварительное смешение слагаемых компонентов в случае приготовления смеси на вальцах.

растворяется в ТГФ при концентрации в нем 50 мас. % аэросила. В этом состоянии полимер адсорбционно "сшит" твердыми частицами и растворитель не разрушает такой сшивки. Естественно ожидать, что введение наполнителя в по-

лимер должно снизить его растворимость и в высокомолекулярной жидкости. Именно это и наблюдается в нашем случае при смешении полимеров в высокоэластическом состоянии (таблица).

Между двумя приведенными объяснениями влияния наполнителя на взаимную растворимость полимеров возникает, на первый взгляд, противоречие. Но при более детальном рассмотрении происходящих в смесях адсорбционных процессов противоречие исчезает. Рассмотрим различные возможные случаи.

При наполнении гомогенного раствора смеси двух симметрично взаимодействующих с аэросилом полимеров макромолекулы адсорбируются на твердых частицах пропорционально. В результате оказываются связанными через наполнитель не только макромолекулы однородных полимеров, но и разнородные макромолекулы. Естественно, что при последующем удалении растворителя разделение связанных разнородных макромолекул по фазам затруднено, и пределы растворимости полимеров друг в друге увеличиваются.

При асимметричном взаимодействии макромолекул с аэросилом в растворе происходит преимущественная сорбция одного из полимеров на наполнителе, что способствует фазовому расслоению смеси [2].

При смешении в высокоэластическом состоянии аэросил, как известно [16, 17], остается в фазе предварительно наполненного полимерного компонента. В этом случае аэросил связывает макромолекулы только одного полимера, что снижает его растворимость в других полимерах.

Повышение взаимной растворимости полимеров при связывании разнородных макромолекул через частицы наполнителя достаточно очевидно и предсказывалось ранее [8]. Вместе с тем в наполненной смеси полимеров обязательно происходит также связывание твердыми частицами однородных макромолекул каждого полимера, ведущее к снижению растворимости полимеров друг в друге. Поэтому в конечном итоге изменение взаимной растворимости полимерной пары при введении в нее твердого порошка определяется, по-видимому, соотношением этих двух типов связывания [9].

Таким образом, можно предположить, что влияние наполнителя на взаимную растворимость пары полимеров в смеси определяется в

значительной степени соотношением доли адсорбционно связанных через наполнитель разнородных макромолекул к доле связанных таким же образом однородных макромолекул.

Возвращаясь к правилу о влиянии симметричности взаимодействия наполнителя с полимерами смеси на изменение их взаимной растворимости, можно отметить, что оно, по-видимому, применимо только к гомогенным системам и не учитывает особенностей взаимодействия в гетерогенных полимерных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С., Гудиман Н.П., Игнатова Т.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 781.
2. Грищенко О.Т., Нестеров А.Е., Храмова Т.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2269.
3. Нестеров А.Е., Горичко В.В., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 656.
4. Липатов Ю.С., Василенко О.И., Гудиман Н.П. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 3. С. 649.
5. Липатов Ю.С., Шифрин В.В., Василенко О.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1400.
6. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Шифрин В.В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 2. С. 405.
7. Шифрин В.В., Липатов Ю.С., Василенко О.И. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 1. С. 56.
8. Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 13. С. 673.
9. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 6. С. 1060.
10. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Оганесов Ю.Г., Зланец Л.М. // Коллоид. журн. 1971. Т. 31. № 1. С. 98.
11. Su A.C., Fried J.R. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 3. P. 1657.
12. Barlow J.W., Paul D.R. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 4. P. 1482.
13. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. С. 166.
14. Краус Дж. // Усиление эластомеров. / Пер. с англ. под ред. Печковской К.А. М.: Химия, 1968. С. 116.
15. Sircar A.K., Voet A. // Rubber Chem. Technol. 1970. V. 43. № 5. P. 973.
16. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 268.
17. Hess W.M., Wiedenhäfer J. // Rubber World. 1982. V. 186. № 6. P. 9.

The Effect of the Preparation Procedure of a Filled Polymer Blend on the Mutual Solubility of the Components

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

*Kazan State Technical University,
ul. K. Markska 68, Kazan, Tatarstan, 420015 Russia*

Abstract—It was revealed that the addition of aerosil to polymer decreases the solubility of the latter in other polymers, which is explained by the adsorption binding of macromolecules by solid particles. Upon the addition of aerosil to a homogeneous solution of a polymer blend whose macromolecules are characterized by a strong adsorption ability to the filler particles, dissimilar macromolecules are bound via the solid particles. This complicates the phase separation of blended polymers and enhances their mutual solubility. It was suggested that the effect of a filler on the mutual solubility of a pair of polymers in a blend is primarily determined by the ratio between the fraction of dissimilar macromolecules bound via the filler particles and the fraction of similar macromolecules bound in the same manner.