

Т.Д. Игнатова, А.Е. Нестеров, Т.Т. Тодосийчук, Ю.В. Маслак

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В НЕНАПОЛНЕННЫХ И НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЯХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Методом обращенной газовой хроматографии исследован процесс фазового разделения в ненаполненных и наполненных аэросилом смесях полиметилметакрилата (ПММА) с полибутилметакрилатом (ПБМА), нанесенных на стеклянную подложку. Для смесей ПБМА/ПММА с преимущественным содержанием ПММА обнаружены два температурных перехода, один из которых относится к температуре стеклования выделившейся фазы, состоящей практически из чистого ПММА, а второй — к температуре стеклования граничного (поверхностного) слоя, образованного адсорбционным взаимодействием ПММА как с поверхностью стеклянной подложки, так и с поверхностью наполнителя.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что фазовое разделение в большинстве полимерных смесей, как правило, является неравновесным и неполным вследствие кинетических ограничений, обусловленных высокой вязкостью полимер-полимерных систем. При этом формируется двухфазная структура смеси, в которой составы разделившихся фаз не достигают равновесных значений, а соответствуют тем ограничивающим условиям, в которых структура данной смеси “замораживается” [1]. Для достижения равновесных составов важно найти такие условия фазового разделения, которые являются наиболее близкими к равновесным. Такие квазиравновесные условия могут быть созданы, например, при тепловой обработке смеси в различных температурно-временных режимах [2—4].

Ранее [3] при исследовании теплового воздействия на фазовое разделение в бинарной полимерной системе с нижней критической температурой смешения (НКТС) (полиметилметакрилат (ПММА)/поливинилацетат (ПВА)) методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) было показано, что даже после первого нагрева исходной однофазной смеси выше температуры фазового разделения, кроме двух фаз, обогащенных одним из компонентов, образуется и фаза, состоящая из чистого ПММА. При последующих циклах нагрев—быстрое охлаждение температуры переходов фаз смещаются к температурам переходов равновесных фаз. При некритических составах исходной смеси фазоразделенные области состоят почти из чистых компонентов, в то время как для критического состава доля выделившегося чистого ПММА увеличивается с каждым последующим циклом нагревания—охлаждения. Отметим, что это система с НКТС, где фазовое разделение происходит при тем-

пературах, намного превышающих температуры стеклования (T_g) компонентов.

В смесях с верхней критической температурой смешения (ВКТС) из-за кинетических ограничений, обусловленных большой вязкостью полимерных систем, фазовое разделение происходит очень медленно, а в некоторых случаях может быть даже полностью заторможено, если температуры фазового разделения близки к температурам стеклования [1]. В связи с этим интересным представлялось изучение теплового воздействия на полноту фазового разделения первоначально приготовленной однофазной смеси полимеров с ВКТС при ее термообработке. Такие исследования были проведены нами для смесей термодинамически несовместимых полимеров ПММА и полибутилметакрилата (ПБМА), приготовленных из растворов в растворителе, в котором смеси однофазны и при быстром испарении которого не успевают разделиться на две фазы (“замороженное” однофазное состояние). Кроме того, исследовали влияние дисперсного наполнителя на процесс фазового разделения в этой системе.

Выбор этой системы обусловлен тем, что температура стеклования одного из компонентов (ПБМА) достаточно низкая (300 К), вследствие чего следовало ожидать, что температуры стеклования разделившихся фаз будут также достаточно низкими (существенно ниже температуры стеклования ПММА (387 К)), чтобы проводить нагревание смесей до температур, где еще не происходит заметная термодеструкция образцов [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Объектами исследования были смеси промышленных ПММА ($M_n=1.1 \cdot 10^5$ г/моль, $M_w/M_n=2.3$) и ПБМА ($M_n=1.82 \cdot 10^5$ г/моль, $M_w/M_n=2.1$).

© Т.Д. Игнатова, А.Е. Нестеров, Т.Т. Тодосийчук, Ю.В. Маслак, 2011

Температуры стеклования полимеров и образующихся в процессе фазового разделения фаз в наполненных и ненаполненных смесях определяли методом ОГХ по изгибам на зависимости логарифма удерживаемого объема сорбата (толуола) $\ln V_g$ от обратной температуры [6].

Ненаполненные образцы были приготовлены растворением полимеров и их смесей в метилхлориде с последующим добавлением в растворы стеклянных шариков диаметром от 0.3 до 0.5 $\cdot 10^{-3}$ м таким образом, чтобы получить на их поверхности 10 %-е (по массе) покрытие, которое обычно используется в газохроматографических экспериментах. Далее растворитель удаляли, быстро испаряя его при непрерывном перемешивании раствора в ротационном вакуумном испарителе.

Наполненные образцы получали добавлением в приготовленные растворы смесей аэросила А-175 с удельной поверхностью $S_{уд} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$ в количестве 10 % от массы исходной смеси и после перемешивания в течение 8 ч наносили на стеклянные шарики таким же способом. Высушенными стационарными фазами заполняли стеклянные колонки длиной 45 см и диаметром 8 мм, которые помещали в хроматограф Chrom-41 (Чехословакия) и кондиционировали около 7 ч при температуре 353 К в потоке азота (скорость течения 13—17 $\text{см}^3/\text{мин}$). Вводилась поправка на сжимаемость газа-носителя в колонке.

На рис. 1 приведены типичные диаграммы удерживания для ненаполненных и наполненных смесей ПММА с ПБМА, предварительно прогретых в колонке выше температуры стеклования ПММА (для удобства зависимости $\ln V_g = f(1/T)$ сдвинуты по оси ординат). Видно, что эти диаграммы имеют классическую форму вблизи температурных переходов [6] (в данном случае температур стеклования, поскольку оба полимера аморфны). На каждой кривой наблюдаются, по крайней мере, два четких температурных перехода, которые можно отнести к температурам стеклования разделившихся фаз. Определенные из диаграмм удерживания температуры этих переходов для ненаполненных и наполненных смесей ПММА с ПБМА в зависимости от состава приведены на рис. 2. (Поскольку T_c ПБМА и возможных фаз, обогащенных ПБМА, достаточно низкие, оценить их методом ОГХ нельзя, так как при таких низких температурах поддерживать постоянство температуры колонок затруднительно).

Наблюдаемые на зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ два

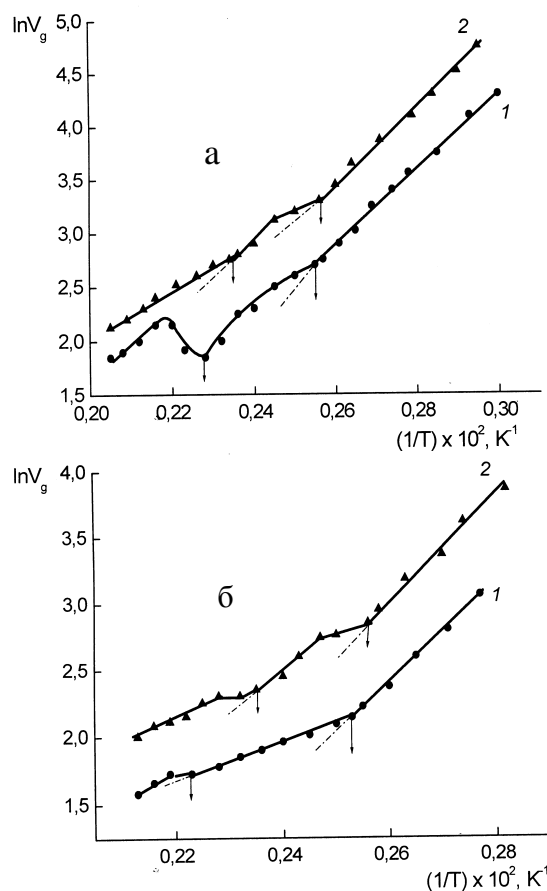


Рис. 1. Зависимость $\ln V_g$ от обратной температуры для ненаполненных (а) и наполненных 10 % мас. аэросила (б) смесей ПБМА/ПММА состава 20/80 (1) и 30/70 (2). Сорбат – толуол.

температурных перехода (рис. 1, а) для ненаполненных смесей с преимущественным содержанием ПММА нельзя отнести к температурам стеклования двух разделившихся фаз (первой, обогащенной ПБМА, и второй, обогащенной ПММА), поскольку температура первого перехода практически равна температуре стеклования чистого ПММА (рис. 2, а, кривая 1). Очевидно, что при прогреве смесей такого состава выделяется фаза, состоящая из чистого ПММА. С увеличением содержания ПБМА в смесях температура этого перехода понижается, свидетельствуя о том, что в этой фазе уже присутствует ПБМА, причем его количество увеличивается с ростом содержания ПБМА в смеси. Для наполненных смесей температура первого перехода (рис. 1, б) практически не зависит от состава смеси и близка к температуре стеклования индивидуального наполненного ПММА

(рис. 2, б, кривая 1). Можно предположить, что выделяющаяся в этом случае фаза также состоит из чистого ПММА.

Характерной особенностью данной системы является наличие вторых температурных переходов для смесей с преимущественным содержанием ПММА (рис. 1), температуры которых существенно выше температуры стеклования ПММА (рис. 2).

Для анализа причин появления этих переходов нами использованы представления об изменении структуры и физико-химических свойств полимеров, которое связано с наличием границы раздела фаз и адсорбционным взаимодействием на этой границе [7]. Известно, что адсорбционное взаимодействие с поверхностью наполнителя ограничивает подвижность макромолекул. Ограничение подвижности макромолекул в адсорбционных слоях независимо от того, вызвано ли оно энер-

гетическим взаимодействием с поверхностью или геометрическим, энтропийным фактором, приводит к увеличению времени релаксации в этих слоях. При этом ограничение подвижности распространяется до расстояний в десятки и сотни нанометров [8]. Это объясняется тем, что изменение подвижности адсорбированной цепи в результате ее взаимодействия с другими цепями передается на макромолекулы, не адсорбированные поверхностью, то есть возникает поверхностный (граничный) слой со свойствами, отличающимися от таковых в объеме, в частности, повышается его температура стеклования. Так, например, в работе [9] методом ОГХ нами была определена зависимость температуры стеклования адсорбционных слоев полистирола (ПС) на стеклосферах с $S_{уд}=0.25 \text{ м}^2/\text{г}$ от их толщины (толщину адсорбционного слоя изменяли, варьируя концентрацию раствора, из которого проводилась адсорбция). Было обнаружено, что температура стеклования в адсорбционных слоях ПС малых толщин (<20 нм) на стекле на 30 К выше, чем для сравнительно толстых пленок. С ростом толщины слоя T_c снижается. При толщине слоя приблизительно 20 нм дальное действие твердой поверхности уменьшается и наблюдается резкое снижение T_c . Затем начинается монотонное понижение T_c и при толщине ~250 нм она становится равной T_c в блоке. Увеличение температур стеклования наблюдалось и для ПС и ПММА при наполнении их частицами кварца [7].

Вторые температурные переходы, наблюдаемые нами в смеси ПБМА/ПММА, очевидно, также можно объяснить наличием граничных (поверхностных) слоев, образованных в результате адсорбционного взаимодействия макромолекул более полярного ПММА [10] как с поверхностью стеклянной подложки в ненаполненных смесях, так и с поверхностью подложки и аэросила в наполненных смесях, температуры стеклования которых выше, чем температура стеклования ПММА в блоке. При этом для наполненных смесей второй температурный переход проявляется в большем диапазоне составов, чем для ненаполненных, что можно объяснить увеличением общей площади адсорбционной поверхности из-за наличия аэросила и, следовательно, большей долей адсорбционного слоя.

В работе [11] была продемонстрирована также возможность обнаружения двух температур стеклования и в наполненных индивидуальных полимерах. Так, например, для ПВА, наполненного

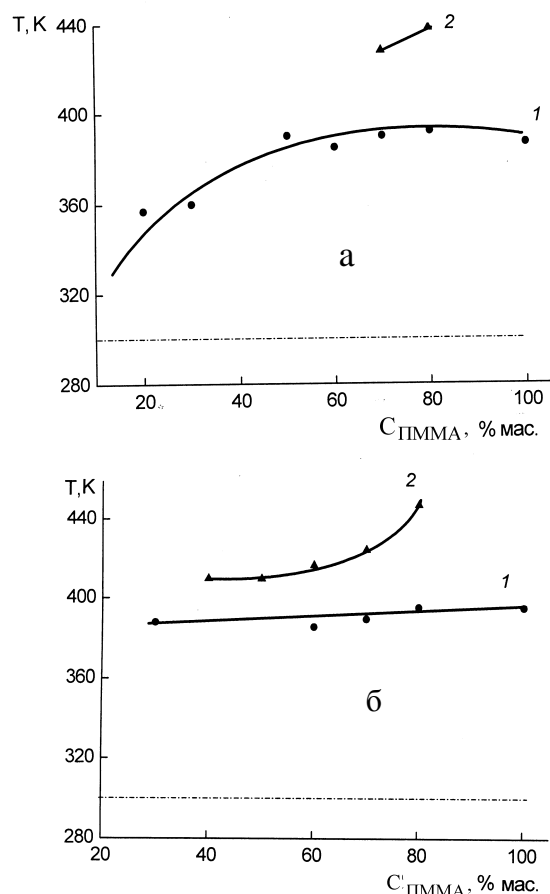


Рис. 2. Зависимость температур первого (1) и второго (2) переходов от состава для ненаполненных (а) и наполненных 10 % мас. аэросила (б) смесей ПБМА/ПММА. Пунктир — температура стеклования ПБМА.

10 % мас. кремнезема (диаметр частиц $d=7$ нм, удельная поверхность $S_{уд} \approx 400$ м²/г), на температурной зависимости $\text{tg}\delta$, измеренного методом динамической механической спектроскопии на частоте 0.33 Гц, обнаружены два пика (около 333 и 423 К). При этом, если ненаполненный ПВА начинает течь при температуре немного выше 373 К, то наполненный не течет даже при 473 К. Аналогично две температуры стеклования обнаружены и для наполненных 10 % мас. кремнезема ПС, ПММА и поливинилпиридина. Появление вторых температур стеклования в наполненных полимерах авторы [11] связали с образованием межфазных областей (поверхностных слоев) на границе раздела с наполнителем, в которых подвижность цепей уменьшается вследствие их локальной упорядоченности и потери конфигурационной энтропии сегментов вблизи твердой поверхности.

При наполнении исследованных в работе [11] полимеров 10 % мас. кремнезема с существенно меньшей удельной поверхностью ($S_{уд} \approx 1$ м²/г) две температуры стеклования не обнаруживаются. Отметим также, что вторые температурные переходы, которые можно было бы связать с температурой стеклования граничных слоев, не наблюдались и в смесях, нанесенных на инертную подложку (например, в смесях ПММА с ПВА, нанесенных на Хроматон с $S_{уд} = 6$ м²/г и обработанный диметилдихлорсиланом, несмотря на несколько циклов нагрев—охлаждение [3]). Отсюда следует, что реально обнаружить две температуры стеклования в наполненных полимерах или нанесенных на активную подложку можно в образцах со сравнительно близким количеством полимера в блоке и в граничном слое. С этой точки зрения метод ОГХ является достаточно эффективным для таких целей, поскольку именно в этом методе имеется возможность изменять соотношение количества полимера в блоке и граничном слое путем регулирования толщины полимерной пленки на твердой подложке.

При этом более четко температурные переходы проявляются при использовании сорбатов с меньшим парциальным давлением при высоких температурах и нанесении полимеров на твердую подложку из хороших растворителей. Проведение исследований в таких условиях дает наиболее досто-

верные результаты по определению температурных переходов в полимерах и их смесях [6].

РЕЗЮМЕ. Методом оберненої газової хроматографії досліджено процес фазового поділу в ненаповнених і наповнених аеросилом сумішах поліметилметакрилату (ПММА) з полібутилметакрилатом (ПБМА), нанесених на скляну підкладку. Для сумішей ПБМА/ПММА з переважним вмістом ПММА виявлено два температурні переходи, один з яких відповідає температурі склування виділеної фази практично із чистого ПММА, а другий — температурі склування граничного (поверхневого) шару, сформованого адсорбційною взаємодією ПММА як з поверхнею скляної підкладки, так і з поверхнею наповнювача.

SUMMARY. The process of phase separation in unfilled and filled with silica fumed blends of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(butyl methacrylate) (PBMA) deposited on a glass support were investigated by inverse gas chromatography. Two transition temperatures were observed for the PBMA/PMMA blends with dominating amount of PMMA. The first of them is the glass temperature of evolved phase consisting of almost pure PMMA, and the second is the glass temperature of surface layer formed by adsorption interaction of PMMA both with a glass support and with a filler surface.

1. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster-Basel: Technomic Publ. Co, 1997.
2. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С., Игнатова Т.Д. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1975. -№ 7. -С. 629—632.
3. Nesterov A.E., Lipatov Yu.S. // Polym. Networks Blends. -1994. -4, № 3-4. -P. 213—218.
4. Nishimoto M., Keskkula H., Paul D.R. // Polymer. -1991. -32, № 2. -P. 272—278.
5. Gritsenko O.T., Nesterov A.E. // Europ. Polym. J. -1991. -27, № 4-5. -P. 455—459.
6. Нестеров А.Е. Обратная газовая хроматография полимеров. -Киев: Наук. думка, 1988.
7. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. -М.: Химия, 1977.
8. Kwei T.K., Kumins C.A. // J. Appl. Polym. Sci. -1964. -8, № 3. -P. 1483—1490.
9. Сергеева Л.М., Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. // Синтез и физикохимия полимеров. -Киев: Наук. думка, 1975. -№ 16. -С. 102—107.
10. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. -Т. 2. Свойства полимеров в блочном состоянии. -Киев: Наук. думка, 1984.
11. Tsagaropoulos G., Eisenberg A. // Macromolecules. -1995. -28, № 1. -P. 396—398.