

Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров

Theoretical foundations and mechanisms of polymer compatibilization

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

lna@liti-gti.ru

В статье изложены основные характеристики полимерных материалов, влияющие на их совместимость, типы смесей полимеров и особенности их морфологии, а также основные механизмы совмещения (компатибилизации) полимеров.

Ключевые слова: смеси полимеров, совмещение, компатибилизация

The article describes the main characteristics of polymeric materials that affects their compatibility, types of polymer blends and features of their morphology, and the main mechanisms of combination (compatibilization) of polymers.

Keywords: polymer blends, miscibility, compatibilization

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-8-11

Общие сведения

Совместимость полимеров – сложившийся в технологической практике термин, характеризующий способность различных полимеров образовывать друг с другом смеси с удовлетворительными механическими свойствами. Очень часто термин совместимость (compatibility) используется как синоним термина смешиваемость (miscibility).

Однако в технологии материалов термин «совместимость» является более широким и многозначным и часто используется для обозначения такого процесса, который приводит к желаемым результатам при сочетании двух или более материалов [1].

Всего несколько полимеров образуют действительно совместимые смеси. К примеру, бинарные смеси полифениленэфира (ПФЭ) с полистиролом (ПС) и поливинилхлорида (ПВХ) с полимерными пластификаторами. Для этих смесей характерно наличие одной фазы, единой температуры стеклования и гомогенности на уровне 5–10 мкм [2].

Большинство полимерных пар несовместимы и при смешивании разделяются с образованием макроскопических доменов. Наличие таких доменов приводит к ухудшению свойств смеси [3]. Но резонно предположить, что если полимеры не обладают существенной способностью к фазовому разделению при смешении и имеют при этом необходимые свойства, то смеси таких полимеров характеризуются, по меньшей мере, частичным смешением сегментов на микрокоспическом уровне [1] и показывают тенденцию к совместимости.

Выделяют следующие факторы, влияющие на совместимость полимеров [4]:

Полярность. Полимеры, имеющие сходную структуру или близкие по значениям полярности имеют большую склонность к образованию совместимых смесей. Большое различие в полярности приводит к несовместимости полимеров.

Специфические взаимодействия. Полимеры, имеющие возможность вступать друг с другом во взаимодействие при помощи переноса заряда, водородных связей или ион-дипольного взаимодействия, донорно-акцепторных реакций или через комплексы переходных металлов, имеют тенденцию к образованию совместимых смесей.

Молекулярная масса. Меньшая молекулярная масса позволяет осуществлять лучшее распределение и приводит к большему приросту энтропии, что обеспечивает совместимость. Полимеры, имеющие близкие молекулярные массы, более совместимы, чем полимеры, имеющие сходную структуру, но большую разницу в молекулярной массе.

Соотношение. Даже если два полимера при смешении в соотношении 1:1 образуют несовместимую смесь, небольшая доза одного из данных полимеров может быть распределена в большом объеме другого полимера.

Кристалличность. Когда полимер кристаллизуется, образуется двухфазная система, что значительно влияет на совместимость. Когда в полимерной смеси полимеры кристаллизуются, это приводит к росту количества фаз в системе и к худшей совместимости. Очень редко полимеры сокристаллизуются в одну кристаллическую фазу.

На протяжении долгого времени к смесям полимеров относились скептически. Полимеры с удовлетворительными механическими характеристиками начали получать только тогда, когда научились получать мономер высокой чистоты. Даже в периодической печати в свое время приводился пример, что ПВХ, полученный из не очень чистого мономера, это совсем другой полимер, просто похожий на «настоящий» ПВХ. Поэтому, в отличие от металлов, первоначально все было направлено на получение максимально чистых полимеров, и только последующее развитие техники и технологии обусловило такие требования к полимерным материалам, которые не могли быть удовлетворены индивидуальными полимерами [5].

На данный момент получение полимерных смесей является наименее дорогим и трудозатратным способом получения материалов с новыми свойствами, в отличие от получения новых мономеров или новых способов синтеза. Значительным преимуществом данного метода является возможность регулировать свойства полученных материалов, меняя концентрации полимеров в смеси.

Для определения совместимости полимеров чаще всего используют следующие методы: исследование вязкости полимерных смесей в растворах и в блочном состоянии, определение прочности, удлинения при разрыве и других механических свойств смесей полимеров, исследование термоокислительной деструкции смесей и плотности смесей.

Важным методом для определения совместимости полимерных смесей является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), позволяющая определить температуру стеклования. Смеси полимеров, показывающие гомогенность на микрокоспическом уровне, имеют единую температуру стеклования [6].

Некоторые из упомянутых свойств могут быть скоррелированы с другими свойствами смесей полимеров, а некоторые хорошо коррелируют с совместимостью или составом, при котором наблюдается фазовое разделение [1].

Типы смесей полимеров

Полимерные смеси можно разделить на три типа [7]:

Полностью совместимые смеси – смеси для которых $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ из-за определенных взаимодействий. Полимеры в таких смесях образуют монотонную фазу, и гомогенность наблюдается на уровне нанометров или даже на молекулярном уровне. К полностью совместимым смесям также относятся гомологические полимерные смеси (ГПС) – смесь идентичных полимеров с различной молекулярной массой.

Ограниченно совместимые смеси – это смеси, в которых один компонент растворен в другом. Этот тип смесей показывает хорошую фазовую морфологию и удовлетворительные свойства. В данном случае граница раздела фаз довольно широкая, а межфазовая адгезия высока. Подобные смеси чаще всего имеют «окно» совместимости при определенной температуре и/или при определенном соотношении полимеров [8].

Несовместимые смеси имеют грубую фазовую морфологию, узкую границу раздела фаз и слабую адгезию между фазами. Слабая адгезия между фазами приводит к ухудшению передачи напряжений через границу раздела фаз, что способствует более сильной подверженности термическим и механическим воздействиям [4].

К отдельному подклассу полимерных смесей можно отнести **взаимопроникающие полимерные сетки** (ВПС). Это системы, в которых оба полимера образуют непрерывные фазы и, к примеру, один из них синтезирован или шит в присутствии другого [8]. ВПС могут быть получены сополимеризацией мономера со сшивающим агентом непосредственно в матрице сшитой полимерной сетки, набухшей в этом мономере. В результате образуется вторая полимерная сетка, пронизывающая первую [9].

Полимерные смеси и смесевые композиции часто относят к «полисмесям» и иногда к «сплавам». Обычно термин «сплав» используется для обозначения смесей полимеров, обладающих более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с теми, которые можно было ожидать от каждого из них по отдельности. Например, найдено, что смесь натурального каучука с этилен-пропиленовым каучуком имеет лучшее сопротивление озону, чем можно было бы ожидать при чрезвычайно низком сопротивлении озону натурального каучука. Эти полимеры «совместимы», то есть их смеси кажутся визуально гомогенными на макроскопическом уровне. В некоторых смесях используются полимеры, являющиеся смешиваемыми (то есть взаиморастворимыми). В вышеприведенном примере может быть определено, что на микроскопическом уровне натуральный каучук и этилен-пропиленовый каучук имеют совершенно отдельные домены. Результат этого – защита фазы натурального каучука фазой этилен-пропиленового каучука – является тем фактором, который обеспечивает непредсказуемое сопротивление озону [10, 11].

Морфология смесей полимеров

Контроль фазовой морфологии в процессе смешения полимеров является ключевым методом получения совмещенных смесей несовместимых полимеров с улучшенными свойствами.

Форма, размер и пространственное распределение фаз происходит из сложного взаимодействия между вязкостью (и эластичностью) фаз, межслойных свойств, состава смеси и условий переработки [7].

На начальной стадии смешения полимеров в расплаве распределяемые домены имеют большой объем, и сдвиговое усилие оказывает большее влияние, нежели межфазное напряжение, и капли дисперсной фазы вытягиваются в нити. Далее при уменьшении радиуса нити на нее начинает оказывать влияние межфазное (Рэлеево) напряжение, приводящее к разрыву нити на маленькие капли. При определенном диаметре эти капли снова могут вытягиваться и разрываться (рис. 1).

Коалесценция нестабилизированных распределенных капель приводит к укрупнению дисперсной фазы внутри дисперсионной среды. Фактически при относительно высокой концентрации меньшей фазы конечная морфология является следствием двух процессов: разрушения капель и коалесценции, в то время как при достаточно низких концентрациях распад капель является

доминирующим эффектом, который диктует нижний предел размера частиц [7].

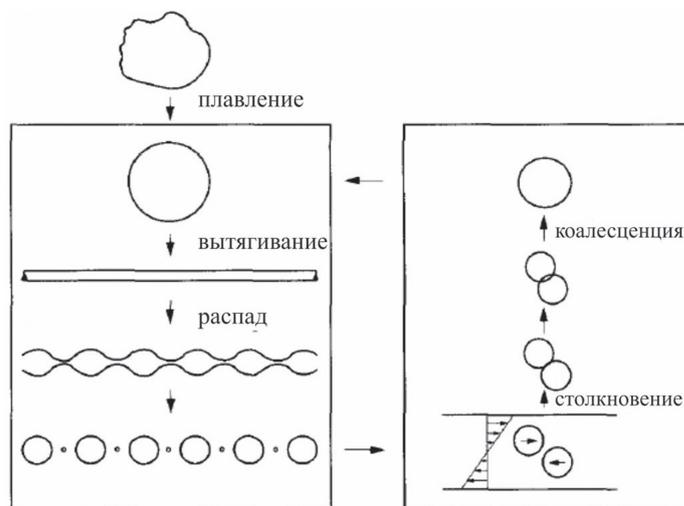


Рис. 1. Схематическое изображение процессов, происходящих в процессе плавления двух несовместимых полимеров [7].

Для создания развитой морфологии смеси и ее стабилизации используют добавки-совместители – компатибилизаторы (compatibilizers). Эти добавки усиливают Рэлеевы возмущения за счет снижения межфазного натяжения, а также стабилизируют смесь, замедляя процессы коалесценции.

Механизмы совмещения полимеров

В связи с тем, что неограниченная взаимная растворимость полимеров – довольно редкое явление, основной задачей при переработке смесей полимеров является выбор механизма совмещения. В литературе описывается множество методов совмещения полимеров: введение в смесь блок- или графт-сополимеров, введение реакционноспособных полимеров, введение низкомолекулярных соединений, обменные реакции, механохимические процессы при переработке, введение в смесь сшивающих агентов, использование специфических взаимодействий макромолекул, введение иономеров и использование третьего частично совместимого полимера в качестве совместителя.

Далее будут подробно рассмотрены методы, наиболее часто используемые в производстве.

Введение в смесь блок- и графт-сополимеров

Первоначально смеси двух полимеров А и В получали путем введения диблок-сополимера, содержащего в своей структуре блоки обоих несовместимых полимеров А-В. За счет того, что структура сополимера химически идентична или похожа на структуру смешиваемых полимеров, в результате смешения получалась совмещенная система А/В/А-В, где А-В выступает в роли «энтропийно активного агента». Совсем недавно этот подход был расширен использованием А-С диблок-сополимеров, где С обеспечивает совместимость с В, образуя системы А/В/А-С, где А-С сополимер выступает в роли «энтальпийно активного агента». Также существует ряд упоминаний об использовании С-Д диблок-сополимеров для совмещения полимеров А и В, где А совместим с С, а В совместим с D. В результате получают А/В/С-Д смеси [7].

Использование графт-сополимеров является еще одним путем контроля фазовой морфологии и механических свойств смесей несовместимых полимеров (рис. 2).

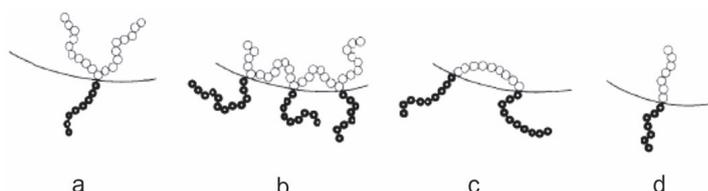


Рис. 2. Схематическое изображение конформаций для графт-сополимера (а), мультиграфт-сополимера (б), триблок-сополимера (в) и диблок-сополимера (г) на границе раздела фаз гетерогенной полимерной смеси [7].

Вышеописанные блок- и графт-сополимеры выступают в роли высокомолекулярных поверхностно-активных веществ: они локализируются на границе раздела фаз несовместимых полимеров, уменьшая межфазное натяжение (γ) и улучшая диспергирование несовместимых полимеров друг в друге, с образованием менее объемных доменов [3].

Введение реакционноспособных полимеров

Введение реакционноспособного полимера, совместимого с одним из компонентов смеси и реагирующего с другим при помощи функциональных групп, приводит к образованию *in situ* блок- или графт-сополимеров. Этот механизм имеет определенные преимущества над введением подготовленного блок- или графт-сополимера. Реакционноспособные полимеры образуют блок- или графт-сополимеры только там, где это необходимо – на границе раздела фаз несовместимых полимеров [7].

Реакционноспособные полимеры получают свободнорадикальной полимеризацией или путем прививки реакционных групп на инертную полимерную макромолекулу в расплаве.

К примеру, существует метод получения упрочненных полиамидов или полиэфиров путем реакционного смешения с эластомерами, содержащими карбоксильные, малеиновые или эпоксидные группы, образующие *in situ* совмещающие сополимеры [2].

Введение низкомолекулярных соединений

Совмещение полимеров при помощи низкомолекулярных соединений может включать в себя такие процессы, как вулканизация, поперечная сшивка и получение привитых сополимеров [2]. Фактически компатибилизатор, разветвленный-, блок- или графт-сополимер образуется в процессе перемешивания смеси. Тип компатибилизатора получается в зависимости от введенного низкомолекулярного соединения:

- пероксиды реагируют с инертными полиолефинами, приводя к образованию разветвленных сополимеров;
- двухфункциональные соединения образуют блок-сополимеры;
- смешивание пероксидов с двухфункциональными соединениями приводит к образованию разветвленных/графт-сополимеров.

К примеру, введение титанового катализатора в смесь полибутилентерефталата с поликарбонатом приводит к переэтерификации (образованию сополимеров), обеспечивающей совместимость смеси. Похожий эффект вызывает *p*-толуол сульфоновая кислота в качестве катализатора межмолекулярных обменных реакций (переамидирование) при введении в смесь полиэтилентерефталата с полиамидом-6,6 [12].

Этот метод компатибилизации кажется простым, но отсутствие химической селективности является довольно большой проблемой. Конкуренция между совмещением *in situ*, сшивкой и деградацией делает контроль свойств смеси очень трудным, что иллюстрируется недостатком убедительных примеров в литературе [7].

Механохимическое совмещение

В процессе смешения полимеров в расплаве в кнеттерах или экструдерах под воздействием сдвиговых усилий происходят процессы механодеструкции, приводящей к разрыву макромолекул, с образованием радикалов в местах разрыва. Помимо этого, макро-радикалы могут образовываться под воздействием высокой температуры в результате термической деструкции или термоокислительной деструкции при наличии в системе кислорода [7].

Полученные макро-радикалы могут рекомбинироваться на границе раздела фаз двух несовместимых полимеров с образованием блок- и/или графт-сополимеров, увеличивающих совместимость полимеров в смеси, за счет снижения межфазного натяжения, а также за счет механической блокировки и за счет «спутывания» макромолекул [13].

Часто в процессе механохимического совмещения в смесь вводят низкомолекулярные соединения, используя преимущества двух методов совмещения [14].

В случае переработки вторичных полимерных материалов важным этапом переработки смесей несовместимых полимеров механохимическим методом является измельчение. В процессе перемалывания полимеров они подвергаются ударному воздействию, сжатию и сдвигу, способствующим разрыву цепи и образованию макро-радикалов [15].

В таблице 1 указаны методы и процессы, которые могут вызвать механическую деградацию цепных молекул.

Таблица 1. Механохимия твердых полимеров. Методы обработки и их назначение.

Метод, процесс обработки	Назначение	Механизм деформирования
Размол, опиливание, нарезание	Измельчение	Вынужденная эластичность при сжатии
Измельчение в шаровых мельницах или вибромельницах	Измельчение	Деформирование путем упругого сжатия и (или) растяжения
Ударное нагружение	Поглощение удара	Деформирование путем упругого сжатия и (или) растяжения
Смешение эластомеров	Размягчение	Вытяжка и разрыв цепных молекул
Экструзия, впрыскивание, вытяжка	Формование	Течение со сдвигом слоев
Перемешивание, помешивание	Введение дисперсных добавок	Фрикционное взаимодействие, вынужденная эластичность при сжатии
Синтез путем механического смешивания	Прививка, сополимеризация несовместимых или механически различных полимеров	Разрыв цепи и реакции свободных радикалов

Назначение данных процессов указано по отношению к механизму деформирования. Напомним, что в механохимических методах деградирующие твердые тела подвергаются нечетко выраженному сложному виду нагружения, вызывающему деформирование, которое всегда одновременно включает вынужденную эластичность, течение материала и разрыв цепей [16].

Использование третьего полимера в качестве совместителя

Данная методика предполагает введение третьего полимера С, совместимого или частично совместимого с несовместимыми полимерами А и В. Полимер С фактически выступает в роли простого растворителя для А и В и может привести к получению полностью или частично совмещенной смеси первоначально несовместимых полимеров [7].

Разработка тройственных полимерных смесей является актуальным способом получения новых материалов. Варьирование дозировок трех полимеров позволяет получать широкий диапазон свойств материалов, характерных для всех трех полимеров.

Большим недостатком данной методики является невозможность использования её в процессах переработки смешанного вторичного сырья, так как в данных обстоятельствах нельзя точно определить состав и дозировки компонентов совмещаемой смеси.

В качестве примера можно привести совмещение поливинилхлорида (ПВХ) с этилен-пропиленовым каучуком при помощи хлорированного полиэтилена (ХПЭ), совместимого с обоими полимерами [7]. Данная смесь обладает улучшенным сопротивлением ударным нагрузкам за счет наличия в системе этилен-пропиленового каучука.

Литература

1. Пол Д., Ньюмен С., Полимерные смеси / Перевод с англ. под ред. Ю.К. Годовского. – М.: Мир, 1981. – 547 с.
2. Xanthos M. Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances // Polymer Engineering and Science. – 1988. – №28. – P. 1392–1400. <https://doi.org/10.1002/pen.760282108>.
3. Lyatskaya Y., Gersappe D., Gross N.A., Balazs A.C. Designing Compatibilizers to Reduce Interfacial Tension in Polymer Blends // J. Phys. Chem. – 1996. – №100. – P. 1449–1458. <https://doi.org/10.1021/jp952422e>.

4. Utracki L.A. *Polymer Blends and Alloys*. – Hanser Pub Inc, 1990. – 356 p. ISBN 3-446-14200-2.
 5. Кулезнев В.Н. *Смеси и сплавы полимеров – СПб.: Научные основы и технологии*, 2003. – 214 с. ISBN 978-5-91703-033-3.
 6. Walsh D.J., Hoggins J.S., Macconnachie A. *Polymer Blends and Mixtures / – Dordrecht / Boston / Lancaster.: Martinus Nijhoff Publishers*, 1985. – 469 p. ISBN: 978-94-009-5101-3.
 7. Koning C., Van Duin M., Pagnouille C., Jerome R. *Strategies for compatibilization of polymer blends // Progress in Polymer Science*. – 1998. – № 23. – P. 707–757. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3).
 8. Utracki L.A., Weiss R.A. *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*. – ACS Symposium Series, 1989. – 510 p. <https://doi.org/10.1021/BK-1989-0395>.
 9. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. *Полимерные смеси и композиты / Пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского*. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
 10. Patent US3645934A.
 11. *Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В.В.* – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с. ISBN 978-5-91703-008-1.
 12. Litmanovich A.D., Plate N.A., Kudryavtsev Y.V. *Reactions in polymer blends: interchain effects and theoretical problems // Progress in Polymer Science*. – 2002. – №27. – P. 915–970. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00003-5).
 13. Xanthos M., Dagli S.S. *Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing // Polymer Engineering and Science*. – 1991. – №31. – P. 929–935. <https://doi.org/10.1002/pen.760311302>.
 14. Janssen L.P.B.M. *Reactive Extrusion Systems*. – Marcel Dekker Inc, 2004. – 246 p. ISBN 0203014170.
 15. Cavalieri F., Padella F. *Development of composite materials by mechanochemical treatment of post-consumer plastic waste // Waste Management*. – 2002. – №22. – P. 913–916. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00084-3](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00084-3).
 16. Кауш Г. *Разрушение полимеров – М.: Мир*, 1981. – 440 с.
-
-