

ОПТИМИЗАЦИЯ ФАЗОВОЙ МОРФОЛОГИИ ДЛЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

А.Н. Матвиенко, аспирант, Ю.П. Мирошников профессор

*кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: a.matvienko@gmail.ru

Исследована морфология тройной полимерной системы ПВБ/ПП/ПС для получения пористых материалов различного назначения. Определены дозировки, обеспечивающие максимальную степень дисперсности и непрерывность фазы ПВБ в матрице ПП.

Ключевые слова: фазовая морфология тройных полимерных систем, пористые материалы, селективное растворение, регулирование размера пор

Введение

В последние десятилетия существенно вырос интерес к мембранным и пористым материалам на основе смесей полимеров. Одним из важных направлений в этой области является изучение процессов формирования морфологии в бинарных и многокомпонентных полимерных системах с целью последующего получения пористых структур. Многообразие сфер применения пористых материалов заставляет искать все новые и новые типы композиций для их создания, что делает этот процесс весьма актуальным.

Основные принципы формирования морфологии, как в бинарных, так и в тройных смесях полимеров были изучены и систематизированы в работах кафедры [1]. Конечная структура смесей после достаточно продолжительного смешения формируется в результате многократных актов дробления и коалесценции капель дисперсной фазы. Введение в бинарную смесь третьего несовместимого полимерного компонента увеличивает число фазовых структур. Так, в трехфазных смесях полимеров в основном выделяют три типа фазовой морфологии: независимые дисперсии компонентов 1 и 3 в матрице 2 и два типа капсулированных структур, когда один из компонентов 1 и 3 капсулирует другой. Для прогнозирования типа морфологии используют уравнение Гаркинса-Хоббса.

$$\Theta_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} \quad (1)$$

$$\Theta_{13} = \sigma_{32} - \sigma_{12} - \sigma_{31}$$

где Θ_{31} , Θ_{13} – коэффициенты растекания, а σ_{ij} – межфазное натяжение на границе раздела фаз

i и j . Если $\Theta_{31} < 0$ и $\Theta_{13} < 0$, то образуются независимые дисперсии фаз 1 и 3 в матрице 2. Если $\Theta_{31} < 0$ и $\Theta_{13} > 0$, то фаза 1 капсулирует фазу 3; при $\Theta_{31} > 0$ и $\Theta_{13} < 0$ фаза 3 капсулирует фазу 1.

В данной работе исследовали метод получения пористого материала на основе трехфазной смеси полимеров с возможностью регулирования размера пор путем варьирования содержания третьего полимерного компонента. Основная идея – это получение непрерывной структуры одного полимера в другом с последующим удалением одной из фаз селективным растворителем, в результате чего образуется структура сообщающихся пор в матрице.

Экспериментальная часть

В работе [1] в соответствии с концепцией «свободного объема матрицы» было установлено, что наиболее вероятно образование непрерывной структуры в смесях с независимым распределением фаз. В связи с этим выбор компонентов основывался на значениях межфазных натяжений, которые должны обеспечить независимое распределение двух внутренних фаз в матрице. Важно, чтобы одна из внутренних фаз была растворима в воде или спиртах для соответствия экологическим требованиям при производстве. Кроме того, матрицей должен служить легко перерабатываемый доступный полимер с высокими механическими характеристиками.

Руководствуясь перечисленными требованиями, были выбраны следующие полимерные компоненты. Изотактический полипропилен (ПП) служил матрицей, растворимый в

спиртах поливинилбутираль (ПВБ) – основной дисперсной фазой и полистирол (ПС) – третьим компонентом-добавкой.

Значения межфазных натяжений для трех

полимерных пар (табл. 1) получены экспериментальным путем с использованием метода вращающейся капли Воннегута описанного в работе [2].

Таблица 1. Межфазное натяжение для компонентов смесей, исследованных в работе.

Система	Индексы компонентов в уравнении Гаркинса-Хоббса (1)	Экспериментальное значение σ , мН/м	Литературные данные σ , мН/м
ПП/ПС	2/3	5.0	4.7 [3]
ПП/ПВБ	2/1	4.5	н.д.
ПВБ/ПС	1/3	2.1	н.д.

Коэффициенты растекания, рассчитанные по данным межфазных натяжений, по формуле (1), составили: $\Theta_{31} = 4.5 - 5.0 - 2.1 = -2.6$ мН/м; $\Theta_{13} = 5.0 - 4.5 - 2.1 = -1.6$ мН/м.

Поскольку оба коэффициента растекания отрицательные, ПВБ и ПС должны формировать независимые дисперсии в матрице ПП (капсулирование отсутствует). В конечном итоге нам необходимо получить непрерывную структуру ПВБ в матрице ПП, поскольку следующая стадия получения пористого материала предполагает селективное растворение фазы ПВБ. Для селективного растворения фазы ПВБ использовали изопропиловый спирт (ИПС).

Известно, что небольшие добавки третьего компонента снижают концентрацию перехода дисперсной фазы в непрерывную [4]. В то же время, одним из главных требований к разрабатываемому материалу является высокая степень дисперсности непрерывной фазы ПВБ, которая должна обеспечить после ее растворения минимальный размер пор. Для поиска таких композиций было решено исследовать широкий интервал концентраций компонентов. Составы исследованных смесей, приведенные в табл.2, систематизированы по содержанию матрицы ПП. Полимер-добавку ПС вводили за счет уменьшения концентрации основной дисперсной фазы ПВБ.

Таблица 2. Составы смесей на основе ПВБ/ПП/ПС, изученных в работе.

№ смеси	Состав смеси (мас. %)		
	ПВБ	ПП	ПС
1	20	80	0
2	10	80	10
3	30	70	0
4	25	70	5
5	15	70	15
6	5	70	25
7	40	60	0
8	38	60	2
9	35	60	5
10	50	50	0
11	48	50	2
12	45	50	5
13	40	50	10
14	25	50	25
15	60	40	0
16	58	40	2
17	55	40	5
18	50	40	10
19	40	40	20
20	30	40	30
21	70	30	0
22	35	30	35

Смешение компонентов осуществляли на обогреваемых микровальцах в течение 30 мин при 180 °С и скорости сдвига 15 с⁻¹. Первым на вальцы подавали ПП, в который затем последовательно добавляли ПВБ и ПС.

Морфологию полученных систем изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Подготовка образцов для СЭМ включала следующие этапы. Приготовленный в форме пирамидки высотой 1 мм и основанием 1 мм² участок образца полировали стеклянным ножом на микротоме фирмы ЛКВ. Затем образец помещали на 3 мин в изопропиловый спирт, в котором происходило частичное растворение фазы ПВБ. Таким образом, на полированной поверхности формировался микрорельеф, необходимый для получения контрастных изображений. На последнем этапе образцы подвергали напылению Au-Pd сплавом на установке ионного напыления фирмы RMC-Eiko Corp.

Количественную обработку микрофотографий осуществляли с помощью программы компьютерного анализа Image, разработанной на кафедре [5].

Поскольку фотографии, полученные методом СЭМ, являются двумерными, то возникла необходимость проверить и подтвердить образование со-непрерывных фаз в изученных смесях. Для этого был использован метод газопропускания, суть которого заключалась в следующем.

Из смесей полимеров ПВБ/ПП/ПС готовили плёнки толщиной 150 мкм методом прессования под давлением, при следующих параметрах процесса: температура плит 180°С;

давление 15 МПа; время прогрева смеси 3 мин.; время прессования 3 мин.

Полученные плёнки охлаждали на воздухе до комнатной температуры, подвергали действию ИПС, который в течение 48 ч полностью растворял фазу ПВБ. Затем пористые пленки окончательно промывали чистым ИПС и сушили в шкафу при 80 °С до полного испарения растворителя.

Газопротекание измеряли на приборе, схема которого представлена на рис. 1.

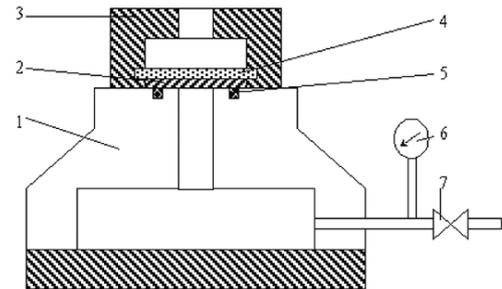


Рис. 1. Ячейка для определения газопропускания в рабочем положении.

1 – ячейка 200 см³; 2 – образец плёнки; 3 – крышка; 4 – подложка (пористая керамика); 5 – резиновое кольцо; 6 – манометр; 7 – вентиль.

Величину газопропускания рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta P}, \quad (2)$$

где V – объём ячейки (200 см³); S – площадь рабочей поверхности мембраны (3 см²); t – время спада давления на 0.1 МПа, мин; P – разница давлений, равная 0.1 МПа.

Понятно, что величина $G > 0$ свидетельствует о формировании сообщающихся пор.

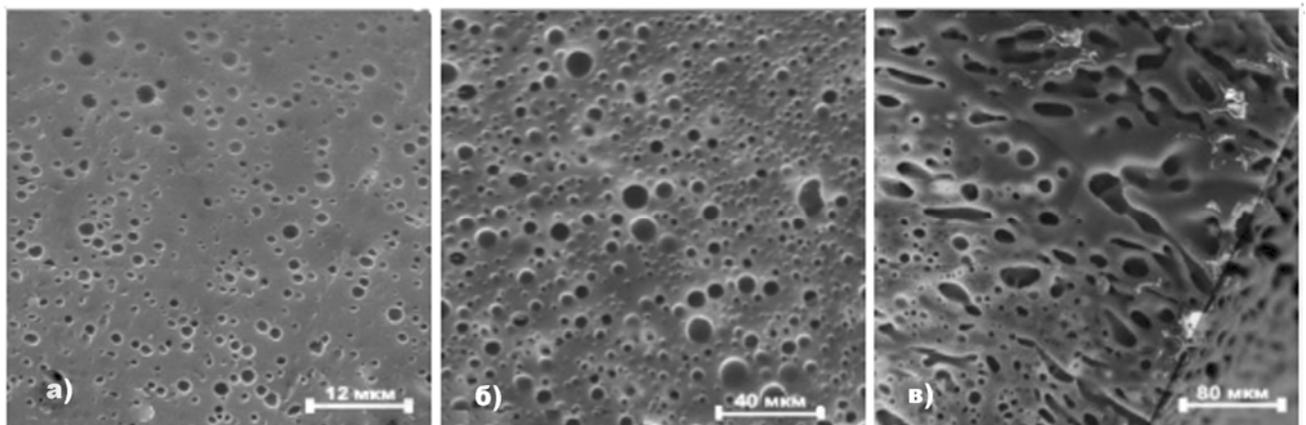


Рис. 2. Микрофотографии распределения частиц ПВБ в матрице ПП в бинарных смесях ПВБ/ПП. а) ПВБ/ПП 30/70; б) ПВБ/ПП 50/50; в) ПВБ/ПП 60/40.

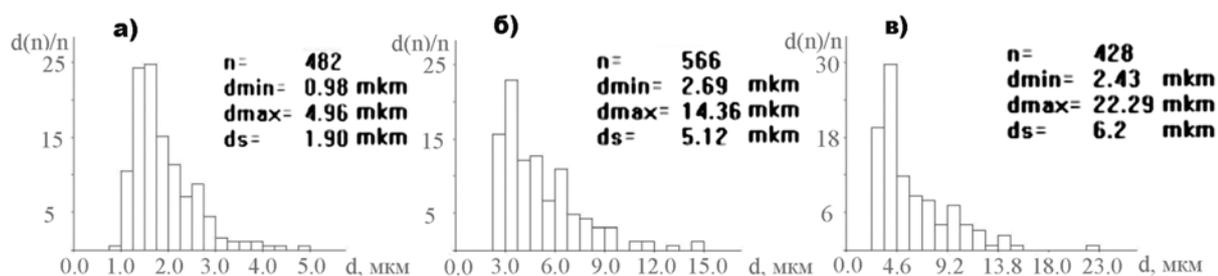


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц ПВБ в матрице ППИ в бинарных смесях ПВБ/ППИ полученные компьютерным анализом с помощью программы Image. а) ПВБ/ППИ 30/70; б) ПВБ/ППИ 50/50; в) ПВБ/ППИ 60/40.

Результаты и их обсуждение

Морфология бинарных смесей

Первым этапом работы стало изучение бинарных смесей ППИ и ПВБ. Данные о типе морфологии, полученные с помощью метода СЭМ и метода компьютерного анализа изображений с помощью программы Image, для бинарных смесей приведены на рис. 2 и на рис. 3.

При небольших содержаниях ПВБ от 20 до 50% он образует дисперсную фазу в матрице ППИ. Причем, очевидно, что увеличение содержания ПВБ ведет к укрупнению дисперсных частиц ПВБ. При увеличении содержания фазы ПВБ до 60%, он начинает переходить в непрерывную фазу. Видно, что некоторые частицы в микрообъемах уже имеют непрерывную структуру (рис. 4). Образцы смесей ПВБ/ППИ 70/30 и 80/20 под действием изопропилового спирта, являющегося хорошим растворителем для фазы ПВБ теряли целостность (дезинтегрировали на мелкие фрагменты). Это указывает на то, что в них матрицей является ПВБ, а ППИ образует дисперсную фазу.

Все процессы, связанные с образованием той или иной морфологии в основном зависят от состава, соотношения вязкости и упругости фаз и межфазного натяжения. Так как эти параметры в нашем случае остаются неизменными, то основным фактором,

определяющим морфологию в бинарных смесях, является соотношение компонентов.

На основании представленных данных можно предположить, что для получения непрерывной структуры ПВБ в матрице ППИ нужно исследовать области концентраций, где содержание фазы ПВБ по отношению к фазе ППИ будет больше 60%.

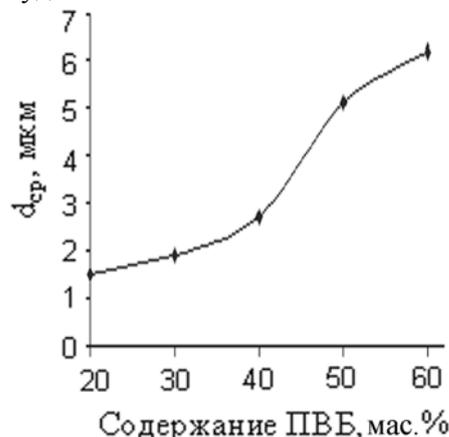


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра частиц ПВБ от содержания ПВБ в бинарных смесях ПВБ/ППИ.

Морфология тройных смесей

Следующий этап в работе состоял в изучении тройных композиций. Как упоминалось выше, третий полимерный компонент вводится в систему с целью повышения степени дисперсности фазы ПВБ.

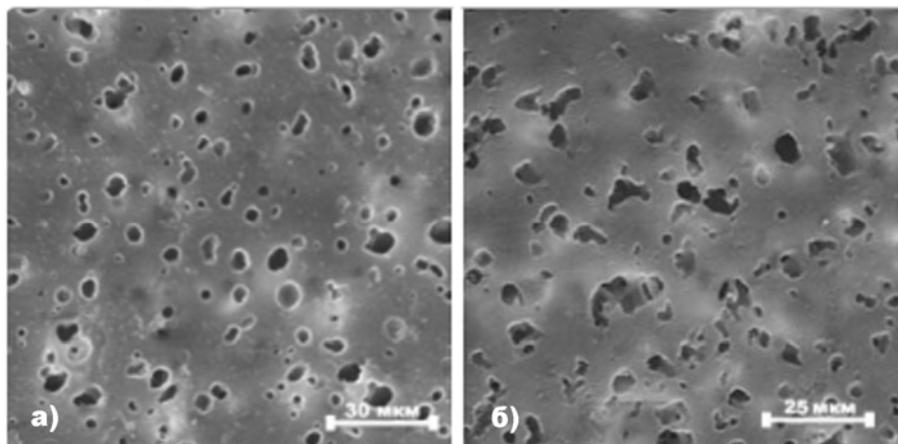


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ распределение частиц ПВБ в матрице ППИ в тройных смесях ПВБ/ППИ/ПС с содержанием матрицы ППИ 60%. Растворение изопропиловым спиртом 3мин. а) ПВБ/ППИ/ПС 38/60/2; б) ПВБ/ППИ/ПС 35/60/5.

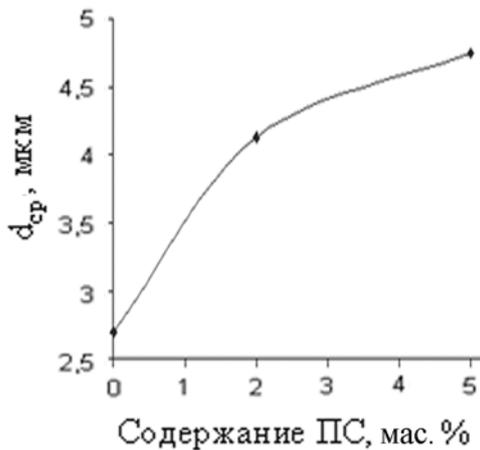


Рис. 6. Зависимость среднего диаметра частиц ПВБ от содержания ПС в тройной смеси с содержанием матрицы 60%.

1 этап. Будем вводить ПС в бинарную смесь ПВБ/ПП 40/60. Как видно из рис. 5 и рис. 6, добавление ПС к бинарной смеси ПВБ/ПП 40/60 приводит к укрупнению частиц

ПВБ, но не сопровождается образованием непрерывной структуры ПВБ в матрице ПП, поскольку «свободного объема матрицы» достаточно для того, чтобы частицы ПС и ПВБ не влияли друг на друга в значительной степени. Даже при концентрации ПВБ 35% он образует дискретные частицы в матрице ПП. Это подтверждает наши предположения, что образование непрерывной структуры ПВБ в матрице ПП в смесях таких составов невозможно. Следовательно, нужно повышать содержание ПВБ.

2 этап. Увеличим содержание основной дисперсной фазы ПВБ, уменьшая количество матрицы ПП до 50%. Будем вводить ПС в бинарную смесь ПВБ/ПП 50/50. Из микрофотографий на рис. 6 видно, что в смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием фазы ПВБ 25-48% он также не образует непрерывной морфологии. В то же время заметно укрупнение частиц ПВБ и обретение ими анизометричной формы (рис. 7).

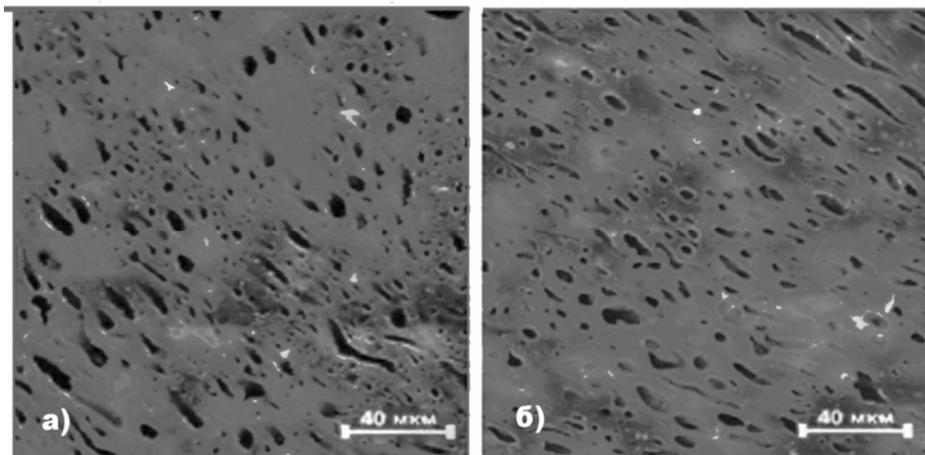


Рис. 7. Микрофотографии СЭМ распределения частиц ПВБ в матрице ПП в тройных смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 50%. Растворение изопропиловым спиртом 3мин. а) ПВБ/ПП/ПС 48/50/2; б) ПВБ/ПП/ПС 45/50/5.

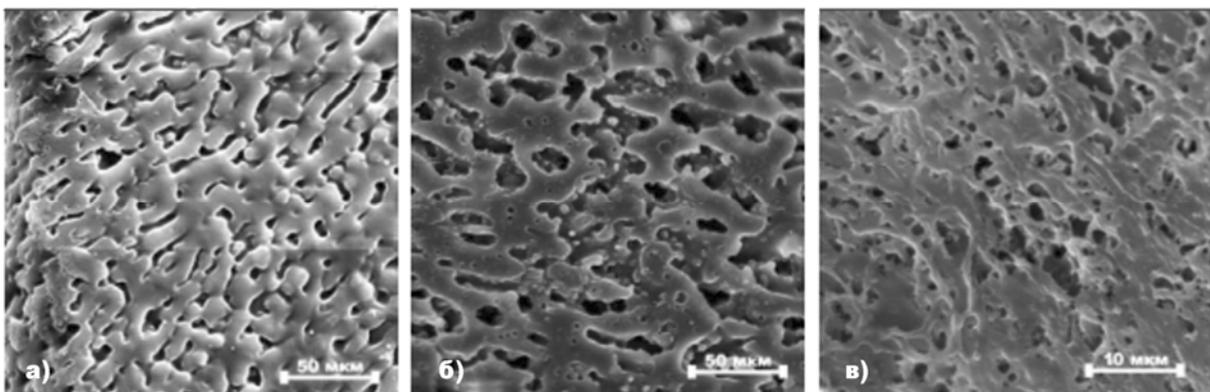


Рис. 8. Микрофотографии СЭМ распределения фазы ПВБ в матрице ПП в тройных смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 40%. Растворение изопропиловым спиртом 3мин. а) ПВБ/ПП/ПС 55/40/5; б) ПВБ/ПП/ПС 50/40/10; в) ПВБ/ПП/ПС 30/40/30.

3 этап. Еще увеличим содержание основной дисперсной фазы ПВБ, уменьшая

количество матрицы ПП до 40%. Будем вводить ПС в бинарную смесь ПВБ/ПП 60/40.

Как мы и предполагали, ПВБ образует непрерывную фазу в матрице ПП при его содержании, превышающем 60% (рис. 8), Причем переход дисперсной фазы ПВБ в непрерывную происходит уже при добавлении 2% ПС к бинарной смеси ПВБ/ПП 60/40. Однако степень дисперсности непрерывной фазы ПВБ в таких смесях невелика.

Дальнейшее увеличение содержания ПС приводит к увеличению степени дисперсности непрерывной фазы ПВБ. Так, наиболее тонкая дисперсия фазы ПВБ реализуется при соотношении ПВБ/ПП/ПС 30/40/30. Смеси с меньшим содержанием ПВБ при неизменном содержании матрицы 40% на данном этапе работы не рассматривались. Хотя следует полагать, что в этом случае можно получить еще более тонкую непрерывную структуру ПВБ.

Табл. 3 Данные анализа морфологии пористых пленок методом газопропускания.

№ смеси	Состав смеси			G, см ³ /(см ² ·мин·атм.)
	ПВБ	ПП	ПС	
1	40	60	0	0
2	38	60	2	0
3	35	60	5	0
4	50	50	0	0
5	48	50	2	0
6	45	50	5	0
7	40	50	10	0
8	25	50	25	0
9	60	40	0	0
10	58	40	2	116
11	45	40	5	174
12	50	40	10	26
13	40	40	20	10
14	30	40	30	10

Для качественного подтверждения присутствия или отсутствия непрерывности фазы ПВБ в матрице ПП был использован метод газопропускания. Полученные данные представлены в табл. 3 и на рис. 9.

Данные по газопропусканию, изучению морфологии и наши предположения хорошо коррелируют друг с другом. В смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 50 и 60% газопропускание отсутствует (G=0), что говорит об отсутствии сквозных пор. Для системы с 40% содержанием матрицы ПП величина газопропускания отлична от нуля, что свидетельствует о наличии сквозных пор.

Из рис. 9 видно, что максимальная величина газопропускания приходится на область составов, близких к ПВБ/ПП/ПС 55/40/5. При добавлении уже 2% ПС к бинарной смеси ПВБ/ПП фаза ПВБ начинает переходить в непрерывную. При увеличении концентрации ПС до 5% ПВБ окончательно

переходит в непрерывную фазу, где размер каналов максимален, поэтому величина газопропускания в этой области максимальная.

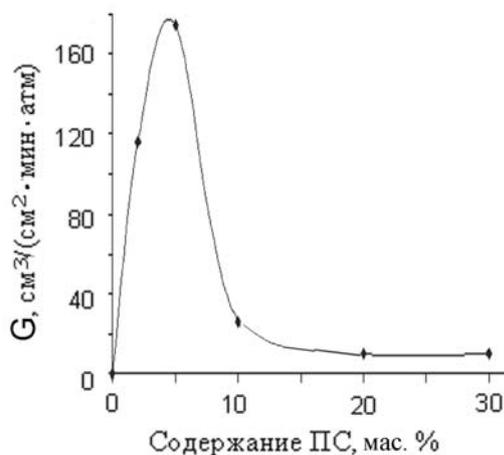


Рис. 9. Зависимость коэффициента газопропускания G для пористых пленок на основе смеси ПВБ/ПП/ПС от содержания компонента-добавки ПС в системах с концентрацией матрицы ПП 40%.

Дальнейшее увеличение концентрации ПС приводит к уменьшению степени дисперсности ПВБ в матрице ПП, что ведет к уменьшению коэффициента газопроницаемости. При достижении количества ПС в смеси 15% величина газопроницаемости выходит на постоянный уровень.

Выводы

1. Исследованы бинарные и тройные смеси полимеров для получения пористых материалов на основе следующих компонентов: ПП – матрица,

ПВБ – дисперсная фаза, ПС – полимер добавка.

2. Было установлено, что непрерывная структура ПВБ в матрице ПП реализуется при концентрациях ПВБ выше 60%. В остальных случаях смеси представляю собой независимые дисперсии компонентов.

3. По данным СЭМ и газопроницаемости видно, что размер пор можно регулировать, изменяя содержание компонента добавки ПС, обеспечивая максимальную дисперсность фазы ПВБ в матрице ПП.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Морфология многофазных смесей полимеров. Формирование непрерывных фаз в тройных системах / Ю. П. Мирошников [и др.] // Высокомолекулярные соединения, сер. А. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1200–1212.
2. Матвиенко, А. Н. Измерение межфазного натяжения в расплавах смесей полимеров / А. Н. Матвиенко, Ю. П. Мирошников // Вестник МИТХТ. – 2006. – № 5. – С. 68–73.
3. Нестеров, А. Е. Справочник о физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Т. 1 / А. Е. Нестеров. – Киев : Наукова думка, 1984. – 374 с.
4. Летучий, М. А. Роль концентрационных и межфазных эффектов в формировании фазовых структур тройных гетерогенных смесей полимеров : дис...канд. хим. наук. : 02.00.06 : защищена 27.12.01 / Летучий Михаил Анатольевич. – М., 2001. – 135 с.
5. Letuchii, M. A. Computer-Aided Image Analysis of Multiphase Polymer Blend Morphology / M. A. Letuchii, L. Ya. Klepper, Yu. P. Miroshnikov // Polymer Science. A. – 1999. – Vol. 41, № 2. – P. 195–201