

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:539.2:536.7

**РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ВОЗНИКНОВЕНИИ
МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

Ю. С. Липатов

В свойствах многокомпонентных систем на основе полимеров (наполненные минеральными и полимерными наполнителями системы, блок-сополимеры, смеси и сплавы полимеров и другие композиционные материалы) важную роль играют межфазные взаимодействия. Эти взаимодействия являются причиной возникновения в системах гетерогенности на различных уровнях. Макроскопическая гетерогенность таких систем обусловлена введением в полимерную систему второго компонента – твердого тела неорганической или органической природы (второй полимерной фазы), обладающего отличными от полимерной матрицы физико-химическими характеристиками. В результате этого на границе раздела двух фаз, отличающихся по своей природе, возникают различные виды микрогетерогенности, обусловленной различиями структуры и свойств на молекулярном и надмолекулярном уровнях или химическими различиями, обусловленными влиянием границы раздела на реакции синтеза полимеров в присутствии твердых тел.

В рассматриваемых системах межфазные явления могут носить как физический (адсорбционный) характер, так и химический. При этом межфазную границу можно рассматривать как непроницаемую по отношению к одному компоненту (например, поверхность минерального наполнителя в наполненной системе) или как частично проницаемую (граница раздела между несовместимыми полимерами). В первом случае на межфазной границе образуется адсорбционный слой, в котором часть сегментов макромолекул непосредственно взаимодействует с поверхностью, и граничный или поверхностный слой, включающий адсорбционный, свойства которого в результате влияния поля поверхностных сил отличаются от свойств в объеме [1]. Этот граничный или поверхностный слой характеризуется эффективной толщиной, за пределами которой отклонение локальных свойств от их объемных значений становится несущественным [2]. Во втором случае – смесей и сплавов полимеров, наполненных полимерными наполнителями, – на границе раздела фаз в результате адсорбционного взаимодействия и локальной диффузии [3] возникает переходный слой.

Рассмотрим теперь роль межфазных явлений на непроницаемой границе раздела в возникновении микрогетерогенностей многокомпонентной системы.

Прежде всего эффективная толщина поверхностного или граничного слоя в полимерах зависит от того, какое свойство полимера принимается во внимание и определяется ли оно свойствами сегментов или макромолекул как самостоятельных кинетических единиц [1]. Поэтому толщина поверхностного слоя, оцененная различными методами по отношению к разным свойствам, может быть неодинаковой [4], и первый уровень микрогетерогенности возникает именно в этом случае, когда по отношению к одной характеристике свойства слоя отличаются от свойств в объеме, а по отношению к другой – не отличаются. Так, например, возможны различные изменения молекулярной подвижности сегментов цепей при сохранении постоянной плотности упаковки молекул [5].

Исследование адсорбционного взаимодействия на непроницаемой границе, проведенное с применением ИК-спектроскопии, ЯМР, ЭПР, механической спектроскопии, термодинамических и прочих методов, показывает [6, 7], что оно приводит к заметным изменениям молекулярной подвижности в адсорбционных и граничных слоях. При этом существует зависимость молекулярной подвижности в адсорбционном слое от удаления его от твердой поверхности [7, 8]. Изменения молекулярной подвижности в адсорбционном слое могут при этом иметь немонотонный характер. Это было показано на модельных адсорбционных слоях, полученных при адсорбции полимера на твердой поверхности из растворов различной концентрации. Для такого случая в соответствии с существующими теориями [1] можно принять, что при малом

заполнении поверхности или малой толщине слоя происходит адсорбция цепей в виде петель, причем большая часть сегментов остается не связанный с поверхностью. Взаимодействие между петлями по мере увеличения толщины адсорбционного слоя приводит к общему усилению межмолекулярного взаимодействия в слое и таким образом к понижению молекулярной подвижности. В случае более концентрированных растворов в соответствии с представлениями, развитыми в работе [9], происходит переход на поверхность не изолированных цепей, а молекулярных агрегатов, взаимодействующих с поверхностью относительно меньшим числом сегментов, чем в случае адсорбции из разбавленных растворов, что вновь приводит к увеличению молекулярной подвижности. Эти модельные опыты позволяют считать, что по мере увеличения толщины адсорбционного и поверхностного слоев уровень межмолекулярных взаимодействий, определяемый конформациями цепей, неодинаков на разном удалении от поверхности.

Аналогичные результаты, показывающие зависимость температуры стеклования полимера в адсорбционном слое от толщины слоя при адсорбции ряда полимеров (полистирол, поликарбонат), были получены методом газовой хроматографии из температурных зависимостей удерживаемого объема [10]. При этом характер полученных зависимостей также указывает на существование значительной микрогетерогенности самого слоя.

Изложенные представления были подтверждены непосредственным определением доли связанных поверхностью сегментов макромолекул при адсорбции из растворов различных концентраций [11, 12]. В области концентраций, где начинается переход на поверхность молекулярных агрегатов, как это было доказано методом спектра мутности [13], доля связанных сегментов почти на порядок меньше, чем в случае адсорбции изолированных макромолекул из разбавленных растворов. Это подтверждает положение о том, что только небольшая часть сегментов молекул, входящих в агрегат, непосредственно взаимодействует с поверхностью. При этом в отличие от разбавленных растворов, где до насыщения доля связанных сегментов монотонно уменьшается с ростом концентрации раствора, при переходе к агрегатам наблюдается немонотонное изменение этой величины.

Таким образом, адсорбционные слои характеризуются немонотонным изменением свойств по мере увеличения их толщины. Ограничение молекулярной подвижности в адсорбционных и поверхностных слоях влечет за собой изменение всего комплекса физико-химических и механических свойств [1].

Затруднения в протекании релаксационных процессов ухудшают условия упаковки молекул, которая может также немонотонно изменяться. Эти немонотонные изменения плотности упаковки могут быть прослежены экспериментально и определяются как природой твердой поверхности, так и плотностью энергии когезии полимера и гибкостью его молекулярной цепи (характеризуемой отношением среднеквадратичного размера молекулы в θ -условиях к размерам, вычисленным для цепи со свободным вращением σ). Так, методом молекулярного зонда были оценены [14] изменения плотности упаковки ПС, ПММА и полидиметилсилоxана (ПДМС) на двух подложках высокой и низкой поверхностной энергии. Полимеры были выбраны таким образом, что первые два из них обладали равной гибкостью и различной энергией когезии, в то время как ПС и ПДМС имели различную гибкость при одинаковой энергии когезии [15]. Общим для всех систем является уплотнение в пристенном слое на 3–5% по сравнению с объемом независимо от поверхностной энергии поверхности. Различия во влиянии поверхности на плотность оказались наиболее ярко выраженными для ПММА и наименее ярко – для ПДМС. Для гибкого полимера со слабым взаимодействием с поверхностью на обоих поверхностях наблюдается монотонный спад плотности, тогда как для жесткого и с большей энергией когезии характер изменения плотности имеет сложный вид, и область повышенной плотности (по сравнению с плотностью в объеме) сменяется пониженной с последующим переходом к плотности в объеме.

При слабо взаимодействующей поверхности (трафлон) после уплотнения в граничном слое наступает постепенный спад плотности, и только в случае сильного взаимодействия с подложкой проявляются эффекты разрыхления упаковки. При этом толщина слоя, где еще наблюдается перестройка структуры под влиянием поверхности твердого тела, оказывается наибольшей для ПММА (3–4 мкм) – полимера с большой энергией когезии и наибольшей жесткостью и наименьшей – для ПДМС (~2 мкм); ПС везде занимает промежуточное положение.

Приведенные данные показывают, таким образом, немонотонное изменение свойств поверхностных слоев по мере удаления от поверхности. Это немонотонное изменение свойств в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности твердого тела, означает возникновение микрогетерогенности системы на молекулярном уровне. Характер этой микрогетерогенности и расстояние от поверхности, на котором она проявляется, существенно зависят от энергии когезии полимера.

Для полимеров с низкой энергией когезии переход в граничные слои оказывает нозначительное влияние на их свойства. При сильном межмолекулярном взаимодействии даже наличие небольшого числа молекул в поверхностном слое ведет к существенным изменениям свойств всей системы – молекулярной подвижности, температур стеклования, плотности и др. Величина энергии когезии таким образом оп-

ределяет дальнодействующее влияние поверхности на молекулярную подвижность. Там, где она велика, влияние поверхности благодаря сильным межмолекулярным взаимодействиям передается к более удаленным слоям.

Следовательно, адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз и передача влияния поверхности от макромолекул, непосредственно связанных с поверхностью, к более удаленным слоям через межмолекулярные взаимодействия приводит к микрогетерогенности на молекулярном уровне. При этом микрогетерогенность распространяется на значительное удаление от поверхности [16].

В ряде работ, в которых исследовали кристаллические полимеры [17–19], было показано, что для них вследствие тех же молекулярных эффектов адсорбции изменяются условия кристаллизации в граничных слоях, причем в зависимости от природы и величины твердой поверхности кристалличность в поверхностном слое может уменьшаться. Таким образом, в граничном слое может происходить изменение соотношения аморфной и кристаллической фаз, т. е. изменяется структурная микрогетерогенность по сравнению с микрогетерогенностью кристаллического полимера в объеме. Наличие границы раздела и межфазные явления на этой границе определяют возникновение менее равновесных состояний вследствие ограничений молекулярной подвижности и в большинстве случаев образование более дефектных по своей структуре слоев. Оба типа микрогетерогенности на молекулярном и структурном уровнях распространяются на различные удаления от поверхности. Существенно отметить, что все эти изменения позволяют оценить эффективную толщину поверхностного слоя, значения которой, как уже отмечено выше, будут различными по отношению к разным свойствам.

Выше были рассмотрены случаи возникновения микрогетерогенности в системах, в которых в готовый полимер тем или иным технологическим приемом вводилась твердая фаза другой химической природы. Однако многокомпонентные полимерные материалы могут быть получены и отверждением реакционной системы в присутствии поверхности твердого тела. Эти случаи представляют весьма важное практическое значение. Здесь к тем общим эффектам влияния поверхности, которые были рассмотрены, добавляются новые. Наличие высокоразвитой поверхности твердого тела приводит к изменению условий протекания реакции формирования самого полимера в граничном слое [20], что имеет особо важное значение для сетчатых полимеров, получаемых из олигомеров.

Адсорбция олигомерных и растущих полимерных молекул приводит к изменению условий роста цепи и ее обрыва. Как было показано [21], это приводит к возникновению сетчатой структуры большей дефектности и меньшей густоты химической сетки. Было показано также, что при протекании сложных химических процессов, например реакций образования полиуретанов, возможно изменение соотношения скоростей первичных и вторичных реакций под влиянием поверхности [22]. Вследствие адсорбционного взаимодействия с поверхностью часть активных функциональных групп может блокироваться и не принимать участия в реакции. Все это изменяет химическое строение полимерной сетки вблизи границы раздела фаз [5]. Необходимо учесть также, что в сложных отверждающихся системах возможна селективная адсорбция компонентов на границе раздела фаз, приводящая к различному распределению компонентов отверждающейся системы [23]. Поверхностный слой может быть обогащена или обеднена одним из компонентов, например отвердителем. В результате этого изменяются как кинетические, так и стехиометрические условия реакции. В зависимости от свойств конкретной системы на границе раздела может возникнуть либо более жесткая, либо более эластичная сетка. Таким образом, наряду с микрогетерогенностью, задаваемой введением в систему твердой фазы, и микрогетерогенностью на молекулярном и структурном уровнях возникает дополнительная химическая микрогетерогенность, обусловленная влиянием границы раздела на протекание реакций. Эта химическая гетерогенность приводит к дополнительной структурной неоднородности полимера на различных удалениях от поверхности.

Следующий уровень гетерогенности определяется неоднородностью в распределении и характере надмолекулярных структур вблизи границы раздела. Это – надмолекулярная микрогетерогенность. При рассмотрении свойств наполненных многокомпонентных систем необходимо учитывать взаимодействие с поверхностью не только отдельных макромолекул, но и надмолекулярных структур [6], а также влияние поверхности на условия их формирования. Процесс формирования этих структур на различном удалении от поверхности протекает неодинаково и отличается от процесса в объеме. При этом он определяется величинами поверхностной энергии твердого тела и плотностью энергии когезии полимера [7]. Так, было установлено [24], что в сетчатых аморфных полиуретанах процесс надмолекулярного структурообразования зависит от природы поверхности и ее влияние сказывается на характере надмолекулярных структур при удалениях от поверхности до 200 мкм. Происходит изменение размеров глобулярных образований, характера их агрегации и упаковки. Для кристаллических твердых тел было обнаружено различие в структурообразовании на поверхностях различных кристаллографических плоскостей [25]. Влияние поверхности особенно сильно сказывается, естественно, на характере надмолекулярных структур в кристаллических полимерах. Было показано [26, 27], что поверхность мо-

жет как полностью подавлять образование кристаллических структур, так и усилить его или влиять на тип сферолитов и распределение по размерам. Следовательно, вследствие влияния границы раздела с твердым телом изменяются условия надмолекулярного структурообразования в граничном слое, т. е. появляется структурная микрогетерогенность самого полимера.

В настоящее время детально еще не установлено влияние рассмотренных типов микрогетерогенности на механические и другие свойства многокомпонентных полимерных материалов. Однако проведенный анализ позволяет допустить ряд предположений. Можно считать, например, что уменьшение плотности сплавки в граничном слое повышает его эластичность и способствует понижению внутренних напряжений и перенапряжений при деформации материалов, создавая промежуточный эластичный слой между поверхностью и полимерной матрицей. Однако ряд свойств может быть ухудшен в результате появления гетерогенности. При этом следует иметь в виду, что, согласно весьма обоснованной точке зрения Кулезнева [28], обеспечение оптимальных свойств системы может быть достигнуто при некотором оптимальном уровне структурной неоднородности материала.

Перейдем теперь к рассмотрению возникновения микрогетерогенности в смесях и сплавах полимеров. В этих системах межфазное взаимодействие определяется прежде всего термодинамической совместимостью компонентов. Сама полимерная природа двух составляющих фаз предполагает, что на границе раздела возможны процессы диффузии сегментов цепей одного из компонентов в другой или взаимодиффузии. Эта диффузия определяется термодинамическими условиями и является одной из причин образования переходного слоя вблизи поверхности раздела компонентов. Известно [29], что в большинстве случаев полимеры термодинамически несовместимы, т. е. в композициях происходят процессы микрорасслоения с образованием микрофаз каждого компонента. Такая структурная гетерогенность системы определяется самой природой смеси несовместимых полимеров (редкие случаи совместимых полимеров мы здесь не рассматриваем). Смеси полимеров могут быть системами, для которых характерна двухфазная структура, причем обе фазы непрерывные, т. е. нельзя установить, какой полимер является дисперсионной средой или матрицей и какой — дисперсной фазой. Возможен, однако, другой тип смесей, в которых один полимер в виде дисперсной фазы служит наполнителем для другого полимера-матрицы и в которых осуществляется определенный характер распределения компонентов.

Однако в обоих случаях межфазные явления приводят к появлению микрогетерогенности тех типов, которые были уже нами рассмотрены для случая композиций с минеральными добавками. Отличия в поведении таких систем заключаются в том, что в них возможно взаимное влияние компонентов на структуру поверхностного слоя второго компонента.

Полученные для ряда систем полимер — полимер данные [30], касающиеся изменения молекулярной подвижности в граничных слоях, показывают, что более жесткий полимер выступает в роли твердой поверхности, на которой происходит ограничение молекулярной подвижности более гибкого компонента. В этом случае для более гибкого компонента типично возникновение всех тех типов микрогетерогенности, которые были рассмотрены ранее. В случае проведения реакции отверждения связующих в присутствии поверхности твердого полимерного наполнителя возможны также еще и химические реакции между обоими компонентами в результате либо реакций передачи цепи, либо взаимодействия функциональных групп компонентов. Эти химические реакции, ведущие к образованию в граничном слое привитых полимеров, обусловливают появление дополнительного типа химической микрогетерогенности, а следовательно, и гетерогенности на структурном уровне в области переходного слоя.

В отличие от систем, где граница раздела является непроницаемой по отношению к полимерному компоненту, в системах полимер — полимер более гибкие цепи оказывают, в свою очередь, влияние на структуру прилегающего слоя более жестких макромолекул, увеличивая молекулярную подвижность в этом слое [31]. Таким образом, имеет место взаимное влияние компонентов на свойства граничных слоев. Это особенно важно в тех случаях, когда в присутствии полимера-наполнителя происходит формирование полимера-матрицы. На первых стадиях процесс аналогичен тому, который мы уже рассматривали для отверждения в присутствии минеральных наполнителей. Однако при этом и компоненты отверждающейся системы, и формирующийся полимер оказывают влияние на свойства поверхностного слоя полимера-наполнителя. Нами в работе [31] было обнаружено также явление инверсии взаимного влияния компонентов, заключающееся в том, что полимер-наполнитель на начальных стадиях реакции уменьшает молекулярную подвижность формирующегося полимера-матрицы, а после окончания процесса происходит уменьшение молекулярной подвижности полимера-наполнителя под влиянием более жесткой отверженной матрицы. При таком сложном протекании процесса на разных стадиях реакции возникает целый набор переходных структур, ведущий к появлению микрогетерогенности на различных уровнях: молекулярном, химическом и надмолекулярном.

Микрогетерогенность может быть также и следствием локальной растворимости компонентов на границе раздела на уровне сегментов. Представления о сегментальной растворимости в переходных слоях полимер-полимерных композиций были развиты в работах Воюцкого и Кулезнева [28, 32, 33]. Согласно их точке зрения, полимеры можно рассматривать как несовместимые по отношению к макромолекулам и совместимые по отношению к сегментам. Наличие сегментальной растворимости в межфазном слое обуславливает возникновение переходной области и то, что эта область по своим свойствам отличается от свойств компонентов. Таким образом, сегментальная растворимость может быть причиной образования дополнительной микрогетерогенности системы. Причиной образования переходного слоя может быть также и обычная адсорбция одного из компонентов на поверхности другого.

Локальная диффузия или сегментальная растворимость на границе раздела приводит также к микрогетерогенности самого переходного слоя, так как концентрация каждого компонента в слое будет постепенно меняться, а в случае односторонней диффузии образуется переходный слой с повышенной плотностью упаковки цепей.

Следует отметить также, что одной из причин появления микрогетерогенности в полимер-полимерных системах с ограниченной совместимостью может быть различие в поверхностной активности составляющих компонентов или в их поверхностном натяжении.

Так, при изучении зависимости поверхностного натяжения смеси двух полимеров от ее состава было установлено, что оно резко изменяется в области малых добавок одного из компонентов и незначительно – в области средних составов [34]. Таким образом, происходит обогащение переходного слоя смеси поверхностно-активным компонентом. Анализ этих данных и данных по избыточной свободной энергии смешения смесей разных составов показывает, что необходимо учитывать еще одну особенность межфазных явлений в полимерных смесях: вследствие различий в поверхностной активности происходит немонотонное изменение свойств системы с составом. Однако, так как в таких системах обычно осуществляется микрорасслоение на две фазы, это означает немонотонность изменения и самой структуры переходного слоя, т. е. прямое влияние межфазных явлений на микрогетерогенность,

При рассмотрении структуры переходного слоя следует иметь в виду, что представления о локальной диффузии и сегментальной растворимости не могут объяснять больших толщин переходных слоев, которые наблюдаются экспериментально. Реальная гетерогенность переходного слоя распространяется на значительно большие объемы, чем можно было бы считать, если принять, что определяемая сегментальной растворимостью толщина слоя не может быть больше величины, определяемой размером сегмента.

Результаты электронно-микроскопических исследований развития гетерогенности при формировании переходного слоя, полученные нами для смесей ПС – полиоксиметилен и полиэтилен – полипимид [35], показывают, что морфология смесей не подвергавшихся термообработке, характерна тем, что компоненты разделены четко различимой границей. После термообработки граница между компонентами теряет свои очертания, и на отдельных участках можно видеть глубоко проникающие в матрицу одного полимера структурные элементы второго. Дальнейшая термообработка приводит к тому, что граница раздела, не теряя четкости на отдельных участках, приобретает после выдержки характер ломаной линии. Естественно, что переходный слой, образованный в результате сегментальной растворимости, при этом не может претерпеть существенных изменений, изменяется лишь его конфигурация. Экспериментальные факты дают основание предполагать, что при повышенных температурах, когда облегчены пластические деформации, в области контакта одного полимера с другим вследствие структурной неоднородности системы и в результате наличия напряжений в зоне контакта могут происходить перемещения отдельных структурных элементов и их агрегатов. Таким образом, в зоне контакта имеются места, где возможно локальное искашение фазовых границ ввиду их структурной гетерогенности, и возможен перенос надмолекулярных структур одного полимера в межструктурные области другого. В результате этого в переходном слое микрообъемы одного полимера глубоко внедряются в матрицу другого при сохранении постоянной толщины межфазного слоя, определяемого сегментальной диффузией.

Такие представления о структуре переходного слоя объясняют также и показанный в работе [36] факт отклонения поведения свойств смесей от предсказываемого в рамках теории свободного объема. В соответствии с развитыми нами представлениями [37], для смесей полимеров или блок-сополимеров, в которых осуществляется сегрегация блоков различной природы и микрорасслоение на две фазы, правило Симха – Бойера, связывающее температуру стеклования с разностью коэффициентов расширения выше и ниже этой температуры, имеет вид

$$\frac{\Delta\alpha_1 T_{c1}}{w_1} = \frac{\Delta\alpha_2 T_{c2}}{w_2} = \text{const}$$

где T_{c1} и T_{c2} – температуры стеклования компонентов, $\Delta\alpha$ – разности коэффициентов термического расширения ниже и выше точек перехода и w_1 и w_2 – объемные доли компонентов. По смыслу уравнения Симхи – Бойера, константа уравнения рав-

на доле свободного объема при температуре стеклования. Уравнение Симхи – Бойера в обычном виде хорошо применимо к наполненным мицеральными наполнителями полимерам [38].

Что касается смесей несовместимых полимеров, то на ряде примеров было показано, что, несмотря на их несовместимость, т. е. сохранение положения обоих температурных переходов компонентов, модифицированные уравнения Симхи – Бойера не описывают поведения систем, что указывает на отсутствие полного разделения системы на две фазы и наличие определенного взаимодействия между компонентами. Данные, полученные определением коэффициентов расширения и изотермического сжатия вблизи температур переходов каждого компонента, показывают, что в межфазной области может иметь место разрыхление упаковки, в то время как плотность упаковки компонента в отдельности в результате термообработки может увеличиваться. В результате несовместимости при термообработке усиливается процесс микрорасслоения, ведущий к уплотнению каждого компонента и разрыхлению межфазной области. Этот вывод, сделанный на основе анализа уравнений, который мы здесь не приводим, эквивалентен представлению о том, что микрорасслоение приводит к появлению избыточного свободного объема в межфазной области. Таким образом, происходит изменение распределения свободного объема в системе, которое соответствует как теоретическим представлениям о существовании такого распределения [39], так и экспериментальным данным [40]. Представления о дополнительной гетерогенности системы, обусловленной неоднородным распределением свободного объема, согласуются со структурными данными и моделью переходного слоя, как образованного в результате дислокаций структурных элементов обоих компонентов в переходной области.

Особый случай многокомпонентных систем – взаимопроникающие сетки [41]. Эти системы также являются микрогетерогенными вследствие условий их получения. Здесь мы хотим обратить внимание на такой тип гетерогенности во взаимопроникающих сетках, который до сих пор еще не рассматривался. Неаддитивность свойств таких систем, как было показано на примере сеток из полиуретана (матрица) и со-полимера стирола и дивинилбензола, объясняется тем, что сетка-матрица оказывает на вторую сетку в ходе ее формирования действие, аналогичное действию твердого полимерного наполнителя. Поверхность частиц сетки-матрицы влияет как на молекулярную подвижность растущих цепей, так и на характер их упаковки в уже сформированной второй сетке. В результате этого дефектность второй сетки будет отличаться от чистой сетки и меняться на разных расстояниях от поверхности структурных элементов сетки-матрицы, в объеме которой идет формирование второй сетки. В этом отношении ко взаимопроникающим сеткам могут быть применены все те соображения, которые были изложены при рассмотрении влияния межфазных явлений на возникновение микро- и макрогетерогенности. Это подтверждено данными [42] о влиянии на свойства взаимопроникающих сеток наполнителя (аэросила), введенного в сетку. Наполнитель во взаимопроникающей сетке приводит к таким же изменениям молекулярной подвижности цепей сетки-матрицы, как и введение жестких блоков сополимера стирола с дивинилбензolem.

Рассмотрение взаимопроникающих сеток как наполненных микрогетерогенных систем и учет межфазных явлений дают возможность лучше объяснить механизм формирования свойств таких систем по сравнению с представлениями, развитыми для обычных смесей полимеров. Электронно-микроскопическое исследование взаимопроникающих сеток показало, что образование второй сетки приводит к укрупнению структурных элементов сетки-матрицы (глобул), и расстояние между ними увеличивается в результате набухания и заполнения межструктурных областей второй сеткой. Таким образом, введение второй сетки оказывает заметное влияние на морфологию сетки-матрицы, приводя к усилению структурной микрогетерогенности системы. Введение наполнителей в двойную сетку может изменять характер гетерогенности, подавляя структурообразование и уменьшая общую структурную гетерогенность полимерной фазы.

В заключение остановимся кратко на одном аспекте возникновения структурной микрогетерогенности в блок-сополимерах, на которую раньше не обращали внимания. Структура блок-сополимеров обычно описывается как двухфазная [43], в которой блоки различной химической природы образуют домены. Проведенные нами в работе [44] исследования температурных переходов в блок-сополиуретанах позволили прийти к заключению, что в блок-сополимерных системах также существуют переходные области, содержащие различные блоки. Относительное содержание этих промежуточных областей по ходу сегрегации различных блоков может уменьшаться. Однако определено, что существует взаимное влияние блоков, которое проявляется в усреднении кинетической гибкости молекул блок-сополимеров. Для рассматриваемых систем возможно образование водородных связей не только между уретановыми группами жестких блоков, но и между уретановыми группами и эфирным кислородом гибких блоков. Это затрудняет сегрегацию блоков и приводит к образованию переходных областей. Такие области могут быть образованы смежными фрагментами различных блоков, каждый из которых влияет на поведение другого. Агрегаты жестких блоков могут также быть рассмотрены как частицы полимерного наполнителя, который влияет на молекулярную подвижность и структуру гибких блоков цепи, в

то время как гибкие блоки могут оказывать пластифицирующее действие на жесткие.

Особый интерес представляет введение в блок-сополимерные системы наполнителей, которые могут концентрироваться в разных областях и оказывать различное воздействие на их структуру. Введение наполнителя может уменьшить взаимодействие как между гибкими, так и между жесткими блоками и таким образом способствовать сегрегации блоков в домены. Поверхность наполнителя, селективно взаимодействуя с блоками разной химической природы, приводит к появлению новых типов микро- и макротерогенности в таких системах. Таким образом, в блок-сополимерах кроме доменов, образованных гибкими и жесткими блоками, существуют промежуточные области, размер и характер которых зависят от взаимодействия смежных фрагментов цепей и влияния наполнителя как агента, промотирующего увеличение общей гетерогенности системы.

Проведенный нами выше анализ причин возникновения микротерогенности в многокомпонентных полимерных системах позволяет дать следующую их классификацию.

1. Молекулярная микротерогенность, проявляющаяся в изменении в межфазном слое таких физических характеристик, которые определяются макромолекулярным строением полимерных цепей (термодинамические свойства, молекулярная подвижность, плотность упаковки, свободный объем, уровень межмолекулярных взаимодействий и др.).

2. Структурная микротерогенность, определяемая изменениями во взаимном расположении макромолекул друг относительно друга в поверхностных и переходных слоях на разном удалении от фазовой границы и характеризующая ближний порядок в аморфных полимерах и степень кристалличности в кристаллических полимерах.

3. Микротерогенность на надмолекулярном уровне, определяемая различиями в типах и характере формирования и упаковки надмолекулярных структур в поверхностных слоях и в объеме.

4. Химическая микротерогенность, обусловленная влиянием границы раздела на реакцию формирования полимерных молекул. Этот тип микротерогенности может быть также дополнительной причиной указанных выше трех типов микротерогенности.

Эти четыре типа микротерогенности характерны для полимерных систем, наполненных минеральными наполнителями, для полимерных смесей — двухфазных систем с непрерывным распределением обоих компонентов и систем с полимерными наполнителями (дискретное распределение частиц полимера-наполнителя в полимере-матрице). Однако, если в первом случае указанные типы микротерогенности возникают вследствие межфазных явлений только в полимере-матрице, то во втором случае они типичны и для полимера-наполнителя и переходного слоя между двумя полимерными компонентами.

Автор выражает глубокую благодарность Ю. М. Малинскому за ценные замечания при обсуждении рассмотренных в статье проблем.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25 IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
2. А. И. Рusanov, Фазовые равновесия и поверхностные явления, «Наука», 1968.
3. С. С. Воюцкий, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 3.
4. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
5. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Л. М. Сергеева, Докл. АН УССР, 6, 551, 1974.
6. Ю. С. Липатов, Сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974, стр. 3.
7. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Л. М. Сергеева, Докл. АН СССР, 205, 883, 1972.
8. Л. М. Сергеева, Т. Т. Тодосийчук, Ф. Г. Фабуляк, Сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974, стр. 79.
9. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Т. Т. Тодосийчук, Высокомолек. соед., В14, 121, 1972.
10. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Л. М. Сергеева, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1975.
11. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Т. С. Храмова, Докл. АН СССР, 218, 1144, 1974.
12. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Т. Т. Тодосийчук, Т. С. Храмова, Коллоидн. ж., 37, 280, 1975.
13. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Т. Т. Тодосийчук, Сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 68.
14. Ю. П. Егоров, Е. Г. Мойса, Ж. теорет. и эксперим. химии, 3, 131, 1967.
15. Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойса, Г. М. Семенович, Polymer, 1975.
16. Yu. S. Lipatov, A. N. Kuksin, L. M. Sergeeva, J. Adhesion, 6, 259, 1974.
17. Ю. М. Малинский, М. Г. Арешидзе, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 208, 1142, 1973.
18. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 786, 1968.

19. Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., A10, 2662, 1968.
 20. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A10, 2737, 1968.
 21. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 8, 1895, 1966.
 22. А. Д. Нуфури, Т. Э. Липатова, Р. А. Веселовский, Сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974, стр. 25.
 23. Е. Б. Тростянская, Сб. Наполнители полимерных материалов, МДНТП, 1968, стр. 3.
 24. А. Н. Куксин, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., A12, 2332, 1970.
 25. Л. И. Безрук, В. Т. Тищенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B14, 911, 1972.
 26. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Высокомолек. соед., B9, 54, 1967.
 27. В. П. Соломко, Механика полимеров, 1970, 1031.
 28. В. Н. Кулезнев, Диссертация, 1973.
 29. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Н. Г. Попова, Высокомолек. соед., A13, 2417, 1971.
 30. Ф. Г. Фабуляк, Сб. Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974, стр. 84.
 31. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Докл. АН СССР, 205, 635, 1972.
 32. В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 35, 40, 1973.
 33. С. С. Воюцкий, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1971, стр. 3.
 34. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, А. Е. Нестеров. Докл. АН УССР, 7, 624, 1974.
 35. Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, Л. И. Безрук, Коллоидн. ж., 37, 481, 1975.
 36. Ю. С. Липатов, В. А. Виленский, Высокомолек. соед., A17, 2069, 1975.
 37. Ю. С. Липатов, J. Polymer Sci., C42, 855, 1973.
 38. Т. Э. Геллер, Диссертация, 1968.
 39. P. Mason, Polymer, 5, 625, 1964.
 40. S. Manabe, R. Murakami, M. Takayanagi, Memoirs Fac. Engng Kyushu Univ., 28, 295, 1969.
 41. D. Klemperer, H. Frisch, K. Frisch, J. Elastoplast, 3, 2, 1971.
 42. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Н. П. Анухтина, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., A16, 2290, 1974.
 43. Block Polymers, Ed. by S. Aggarwae, London, 1970.
 44. Ю. С. Липатов, А. А. Косенко, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 252, 456, 1974.
-