

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДИФФУЗИИ И ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД – ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ**

**Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д.**

На примере системы ПВХ – ПММА описано применение электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа для изучения взаимодиффузии и фазового равновесия в бинарных полимерных системах. Разработана методика препарирования, измерения концентрации в зоне контакта полимеров и количественного анализа взаимодиффузии. Определены коэффициенты взаимодиффузии ПВХ и ПММА, найдены пределы их взаимной совместимости в интервале температур 130–180°, построена диаграмма фазового состояния.

Проблемам совместимости полимеров уделяется в настоящее время большое внимание, что связано со стремлением создать не только новые многокомпонентные материалы, но и научные основы их получения. Исследования, проведенные на множестве полимеров с помощью самых различных физико-химических методов, позволили достичь определенных успехов в понимании процессов, сопровождающих смешение полимеров, а также связать свойства со структурой материалов [1]. Однако до сих пор еще отсутствуют четкие представления о пределах взаимной растворимости полимеров, о взаимодействии полимеров на границе контакта, о константах их взаимодиффузии. Это, на наш взгляд, объясняется прежде всего отсутствием надежных локальных методов исследования областей контактирования полимеров.

В связи с этим целью настоящей работы было изучение возможности использования локального рентгеноспектрального микроанализа в сочетании со сканирующей электронной микроскопией для исследования взаимодиффузии и фазового равновесия в бинарных полимерных системах.

Сущность метода заключается в том, что пучок электронов, ускоренных до 1–40 кэВ и сфокусированных с помощью системы электромагнитных линз в узкий зонд диаметром 0,1 мкм, на поверхности образца возбуждает характеристическое рентгеновское излучение атомов вещества в области диаметром 1–2 мкм, которое и фиксируется детектором рентгеновского излучения [2]. Если два образца привести в контакт, подвергнуть отжигу в изотермических условиях, а затем направить сканирующий зонд по направлению диффузии, то можно получить информацию о составе (распределении компонентов в диффузионной зоне в виде профиля) кривой концентрации *c* – глубина проникновения *x*. Между видом кривой *c*–*x* и диаграммой фазовых состояний существует определенное соответствие, обнаруженное при исследовании металлов, сплавов, растворов полимеров [3, 4].

Нами была разработана методика приготовления, испытания и количественного анализа образцов с учетом специфических свойств полимерных объектов.

В качестве объектов исследования были выбраны ПВХ и ПММА, поскольку в функциональных группах этих полимеров имеются атомы хлора и кислорода, удобные для идентификации компонентов методом рентгеноспектрального микроанализа. Кроме того, система ПВХ – ПММА достаточно хорошо изучена [5–8]. Анализ литературных данных показал, что эти полимеры частично совместимы, причем пределы их совместимости возрастают с увеличением температуры. Образцы ПВХ С-70 (I) и С-45 (II) с молекулярными массами, определенными вискозиметрически, 140 000 и 40 000 и  $T_c = 82$  и 89° соответственно, приводили в контакт с ПММА «Дакрил»\* молекулярной массы 80 000 и  $T_c = 105^\circ$  и подвергали диффузионному отжигу в изотермических условиях в интервале температур 130–180° в течение 25–80 мин. Контактирование компонентов осуществляли двумя способами: поливом 5%-ных растворов ПММА в бензоле, ацетоне, дихлорэтане, тетрагидроуре на пленку ПВХ толщиной 150 мкм и дублированием под прессом пленок ПВХ и ПММА при 130° и давлении 35 атм. Температура и время отжига лимитированы термостабильностью ПВХ [9–11]. Образцы вакуумировали в течение 4 час. при остаточном давлении  $10^{-5}$  тор.

Дублированные образцы размером 0,5·1,0 см заливали в цилиндрической форме эпоксидной смолой ЭД-5 с полиэтиленполиамином в качестве отвердителя. Для достижения необходимой электропроводности системы в смолу добавляли сажу в количестве ~8 вес.%. Поскольку к качеству поверхности образцов при электронно-зондовом микроанализе предъявляются высокие требования (высота выступов на поверхности не должна превышать размеров зонда), поверхностный слой срезали на ультрамикротоме «LKB-8800A». Перед просмотром на поверхность образца наносили слой алюминия толщиной ~200 Å.

\* «Дакрил» – сополимер метилметакрилата с 2% метилакрилата.

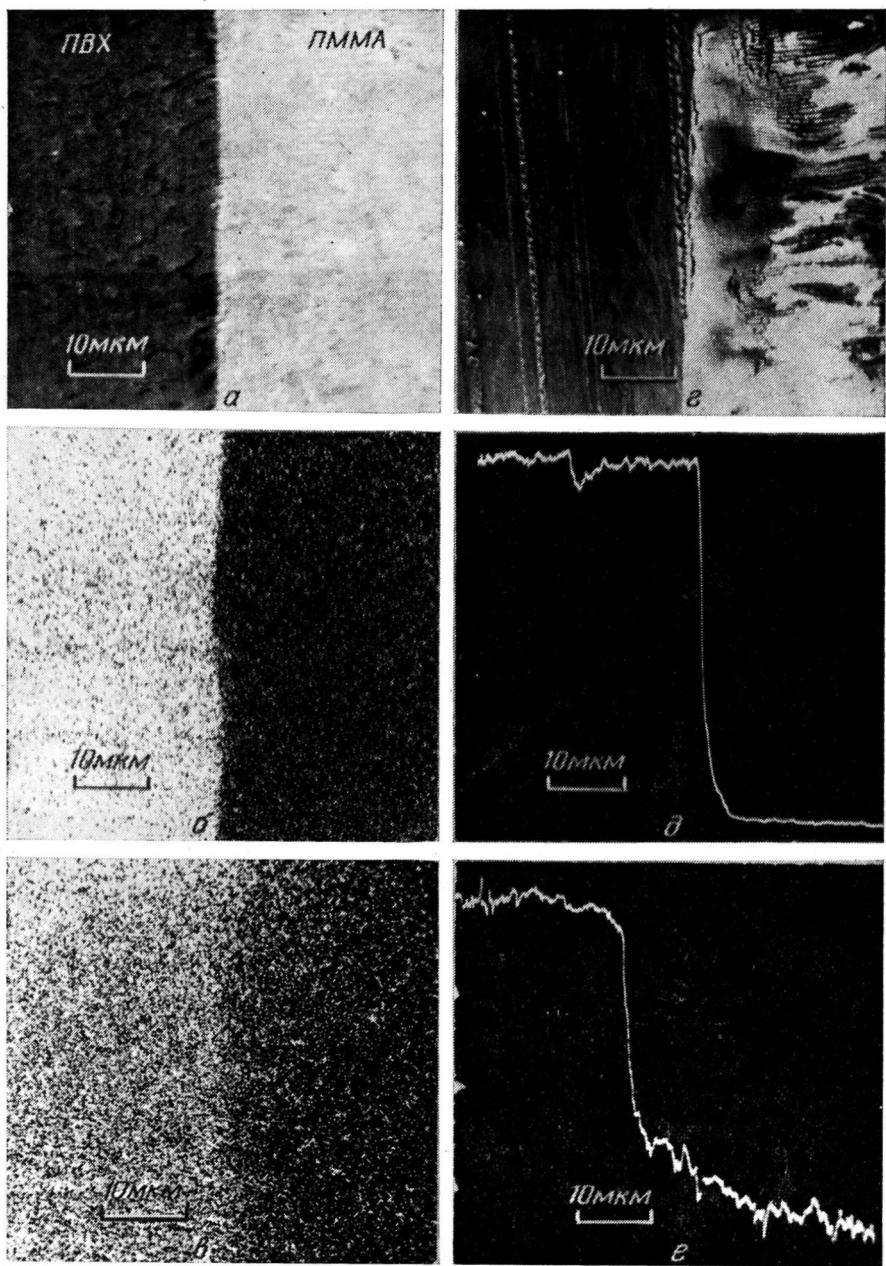


Рис. 1. Микрофотографии зоны контактирования ПВХ и ПММА:

*a, e — в отраженных электронах; б, в — в характеристическом рентгеновском излучении  $K_{\alpha}$  хлора; д, е — диффузионные профили по Cl; а, б, д — исходный образец, в, е — после отжига при 180°; а—в, д, е — получены в режиме IV, г — в режиме II (табл. 1)*

Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе «ISM-U3» со спектрометром энергетической дисперсии фирмы «Кевекс». В табл. 1 приведены результаты расчета локального перегрева и дозы радиационного облучения образца в результате воздействия электронного зонда.

Исходя из радиационной устойчивости ПВХ и ПММА [12, 13], можно видеть, что только режимы III и IV отвечают оптимальному воздействию электронного пучка на полимеры. Эти режимы удалось реализовать благодаря использованию спектрометра с энергетической дисперсией, основанного на применении Si-Li-полупроводникового детектора и позволяющего снизить токи пучка, необходимые для эффективного микроанализа, на два-три порядка по сравнению с токами для традиционных спектрометров с волновой дисперсией. Для иллюстрации на рис. 1 при-

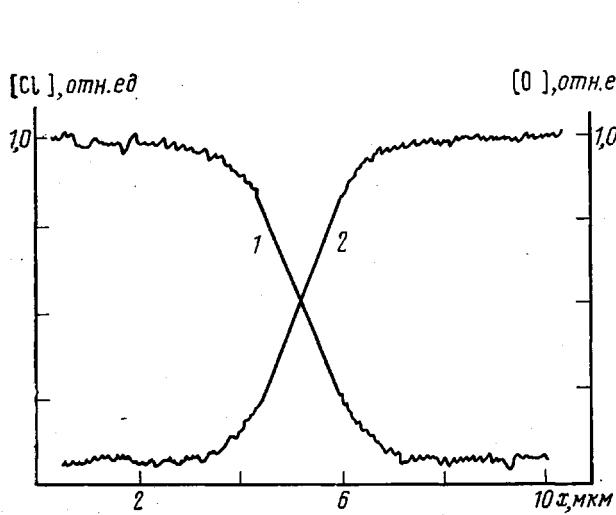


Рис. 2

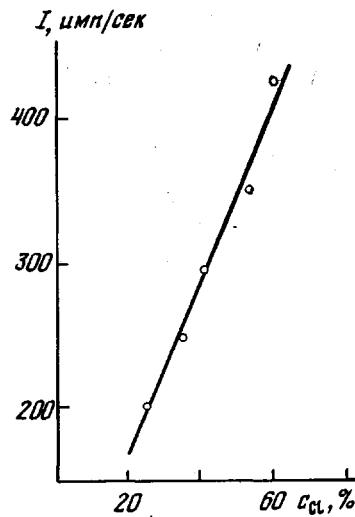


Рис. 3

Рис. 2. Диффузионные профили, записанные с помощью лентопротяжного механизма спектрометра по хлору (1) и кислороду (2)

Рис. 3. Зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения от содержания хлора в образцах хлорированного ПЭ

ведены микрофотографии дубля ПВХ-ПММА и диффузионных профилей, полученные с помощью сканирующего микроскопа в режимах, характерных для работы спектрометров с волновой и энергетической дисперсиями. Можно видеть, что в первом случае наблюдается значительное разрушение поверхности в зоне сканирования пучком электронов. Диффузионные профили записывали по  $K_{\alpha}$ -линии характеристического рентгеновского излучения хлора и кислорода. Типичные кривые приведены на рис. 2. Видно, что профиль по  $K_{\alpha}$ -линии кислорода является зеркальным отражением профиля по  $K_{\alpha}$ -линии хлора. В связи с этим количественный анализ локального содержания компонентов в смеси осуществляли только по хлору в соответствии с калибровочным графиком интенсивность рентгеновского излучения  $I$  — концентрация хлора  $c$  (рис. 3). В качестве стандартов при его построении были использованы образцы хлорированного полизтилена с содержанием хлора от 20 до 60 вес.%. Было обнаружено, что характер зависимости  $I - c$  строго пропорциональный. Это связано с незначительной разницей вторичных эффектов взаимодействия характеристического рентгеновского излучения с веществом между образцами различной степени хлорирования. Действительно, из табл. 2, где представлены значения средних атомных масс  $A$  и зарядов  $Z$  полимеров, видно, что при переходе от ПЭ к ПВХ и ПВХ к ПММА отношение  $A/Z$ , характеризующее интенсивность рассеянного излучения, меняется лишь на единицы процента. Заметим, что учет плотности вещества приводит к еще меньшим изменениям этих величин. Таким образом, количественный рентгеноспектральный микроанализ смесей полимеров, состоящих

#### Таблица 1

**Параметры перегрева и доза радиационного облучения в области микроанализа при различных режимах работы прибора \***

Режимы микроанализа			$T, ^{\circ}\text{C}$	Доза радиации за 10 сек, рад
№	ускоряющее напряжение, $K_{\alpha}B$	ток поглощения, $A$		
I	25	$10^{-7}$	$>1000$	$2 \cdot 10^{13}$
II	10	$10^{-7}$	$\sim 1000$	$10^{13}$
III	10	$10^{-10}$	$\sim 1$	$10^{10}$
IV	10	$10^{-11}$	$\sim 0,1$	$10^9$

\* Расчет выполнен без учета защитного действия слоя алюминия.

в основном из углеводородных цепей, может быть осуществлен с достаточно малыми погрешностями при сохранении высокой чувствительности ( $10^{-12}$ – $10^{-16}$  г) и локальности метода. Рассчитанный по полуэмпирическому уравнению [14] диаметр зонда – областя локального микроанализа – равен  $\approx 2$  мкм.

На рис. 4 представлены кривые распределения концентрации по расстоянию, полученные в области контактирования ПВХ и ПММА для трех случаев – в зависимости от использованного растворителя, температуры и времени отжига. Характер кривых одинаков: они состоят из трех участков – двух, расположенных в областях крайних составов и характеризующих, судя по их расширению в процессе отжига (рис. 4, в и 5), диффузионную зону взаимопроникновения компонентов,

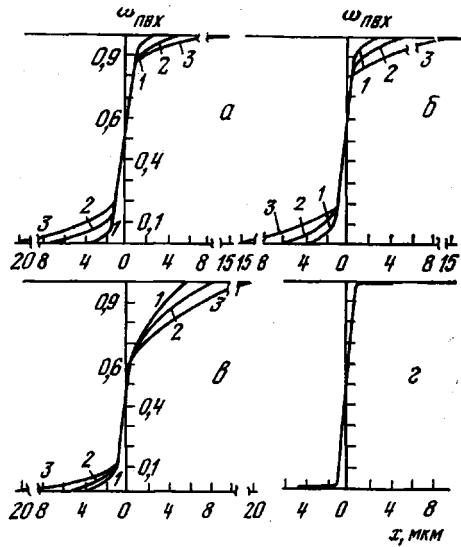


Рис. 4

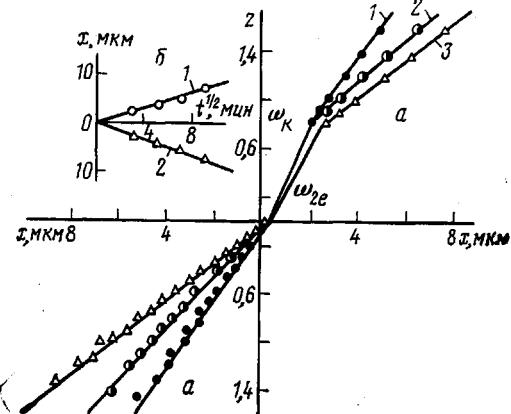


Рис. 5

Рис. 4. Кривые распределения состава в диффузионной области системы ПВХ–ПММА Дубль получен: а – с использованием растворителей (бензола (1), ацетона (2), дихлорэтана (3)); б – без растворителей при температурах отжига 140 (1), 160 (2) и 180 (3) в течение 35 мин.; в – при временах отжига 25 (1), 55 (2) и 80 мин. (3) при 180°;  $\omega$  – диффузионный профиль в системе ПВХ – ЭД-50тв; а, б, в – ПВХ (I) и в – ПВХ (II)

Рис. 5. а – Кривые распределения концентрации в системе ПВХ (II) – ПММА в координатах  $Z$ – $x$  при отжиге в течение 25 (1), 55 (2) и 80 мин. (3) при 180°; б – зависимость глубины диффузии от  $t^{1/2}$  при  $\omega=0,05$  (1) и  $0,95$  (2)

и среднего участка, на котором происходит практическое скачкообразное изменение состава при движении вдоль координаты диффузии. Этот участок, соответствующий фазовой границе в условиях эксперимента, имеет размер, хорошо совпадающий с диаметром зонда. Представлялось интересным сравнить полученные концентрационные профили с теми, которые возникают на границе контакта ПВХ с отверженной эпоксидной смолой, т. е. в условиях невозможного или крайне затрудненного процесса взаимодиффузии полимеров. Действительно, диффузионная зона в системе ПВХ – ЭД-50тв отсутствует (рис. 4, в). Кривая распределения  $c$ – $x$  демонстрирует только скачкообразное изменение концентрации на межфазной границе, причем наклон и размеры этого участка совпадают с наклоном и размерами на кривых в си-

Таблица 2

Атомные характеристики полимеров

Полимер	A	Z	A/Z
Полиэтилен	4,6	2,6	1,77
Хлорированный ПЭ, 20% Cl	5,8	3,2	1,81
Хлорированный ПЭ, 40% Cl	6,8	3,7	1,84
Хлорированный ПЭ*, $\approx 57\%$ Cl	7,9	4,2	1,90
ПММА	6,6	3,6	1,83

\* Соответствует ПВХ.

системе ПВХ – ПММА. Обнаруженный характер концентрационных кривых в системе ПВХ – ПММА типичен для бинарных систем, характеризующихся ограниченной совместимостью компонентов, в отличие от несовместимых ПВХ – ЭД-5 и полностью совместимых, для которых по аналогии с металлами и системами полимер – олигомер следует ожидать размывания фазовой границы и образования в зоне взаимодиффузии ряда непрерывных растворов [4].

Кривые распределения концентрации по расстоянию, построенные в координатах уравнения  $c = \frac{1}{2}(1 - \operatorname{erf} Z)$ , где  $\operatorname{erf} Z = 1 - 2c$  или  $c = \omega$ , а  $Z = x/\sqrt{Dt}$  – табуированное значение интеграла Гаусса,  $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время отжига, приобретают вид трех пересекающихся прямых рис. 5. Точки их пересечения соответствуют концентрациям  $\omega_i$ , устанавливающимся на границе раздела в условиях эксперимента [4, 15].

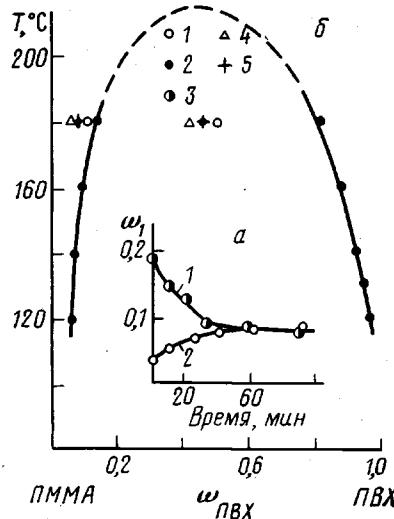


Рис. 6

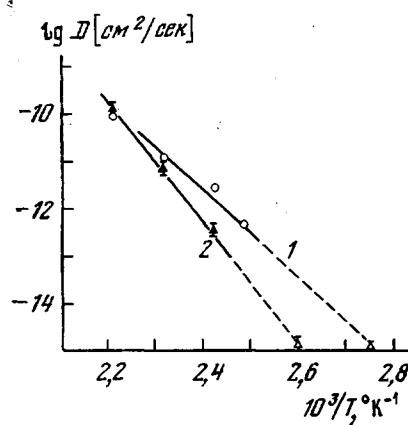


Рис. 7

Рис. 6. a – Изменение граничной концентрации во время отжига для образцов, приготовленных из растворов в дихлорэтане (1) и бензоле (2) при 140°; б – диаграмма фазового состояния системы ПВХ (I) – ПММА: 1–3 – экспериментальные точки, 4, 5 – литературные данные [7, 8]; пунктиром соответствует экстраполяции ветвей бинодалей по методу [16]

Рис. 7. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ПВХ в ПММА (1) и ПММА в ПВХ (2)

Рассмотрим закономерности процессов взаимодиффузии фазового равновесия в системе ПВХ – ПММА, вытекающие из экспериментальных данных. Анализ кривых распределения  $\omega - x$  (рис. 4) показал, что глубина диффузии и значения граничных концентраций зависят от качества растворителя. Использование «хороших» растворителей по отношению к обоим полимерам – ТГФ ( $\chi_{\text{ПВХ}}=0,14$ ) и ДХЭ ( $\chi_{\text{ПВХ}}=0,428$  и  $\chi_{\text{ПММА}}=0,278$ ) приводит к более высоким значениям отмеченных параметров по сравнению с теми, которые наблюдаются при использовании селективных для ПММА растворителей – ацетона ( $\chi_{\text{ПВХ}}=0,615$  и  $\chi_{\text{ПММА}}=0,481$ ) и бензола ( $\chi_{\text{ПВХ}}=0,77$  и  $\chi_{\text{ПММА}}=0,437$ ),  $\chi$  – константа Флори – Хаггинса. Кроме того, из сравнения кривых 3 (рис. 4, a) и 1 (рис. 4, б) видно, что значения  $x_1$ ,  $x_2$  и  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ \*, полученные при использовании «хороших» растворителей, превышают эти значения для образцов, приготовленных без использования растворителей, но при более высокой температуре. Закономерно, что отжиг таких систем при температурах на 30–40° выше их  $T_c$  приводит к уменьшению значений граничных концентраций (рис. 6). Это позволяет сделать вывод о том, что при формировании бинарных смесей из растворителей значения концентраций взаиморастворимости компонентов характеризуют фазовое равновесие, устанавливающееся за время контакта в трехкомпонентной системе полимер – полимер – растворитель. Можно полагать, что эти  $\omega_1$  и  $\omega_2$  соответствуют неравновесному состоянию бинарной системы в отсутствие растворителя.

Диффузионные профили распределения состава, полученные после отжига системы ПВХ – ПММА при различных температурах, приведены на рис. 4. Повышение температуры, как правило, приводит к расширению зоны диффузии по обеим координатам, что свидетельствует о возрастающей совместимости этих полимеров.

\* Индексы 1 и 2 относятся к растворам ПВХ в ПММА и ПММА в ПВХ соответственно.

Характерно, что установившиеся за 35—40 мин. отжига значения граничных концентраций имеют равновесный характер, поскольку они не зависят от условий формирования дубля (рис. 4 и 6). О равновесии, достигаемом за этот период времени, свидетельствует также постоянство значений  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , наблюдаемое при увеличении времени отжига системы при  $180^\circ$ . Как видно из рис. 4, в и 5, а, распространение диффузионного фронта в глубь ПВХ и ПММА происходит при  $\omega < \omega_1$  и  $\omega > \omega_2$ , а фазовая граница остается неизменной. Заметим, что кривые  $\omega - x$ , снятые на границе раздела в системе ПВХ — ЭД-5<sub>отв</sub> в условиях повышения температуры и длительности времени отжига, не меняются.

По значениям  $\omega_1$  и  $\omega_2$  в интервале температур  $130$ — $180^\circ$  была построена диаграмма фазовых состояний системы ПВХ (I) — ПММА (рис. 6). Диаграмма имеет вид почти симметричной бинодали и напоминает диаграмму фазовых состояний двух ограниченно смешивающихся жидкостей с ВКТС. Заметим, что имеет место согласие отдельных значений  $\omega_1$  и  $\omega_2$  с литературными данными [7, 8].

По углам наклона прямых  $Z - x$  с учетом скачка концентраций на межфазной границе были вычислены коэффициенты взаимодиффузии  $D$  при  $180^\circ$ . Для ПММА в матрице ПВХ (I)  $D = 0,7 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек, в матрице ПВХ (II)  $D = 2 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек. Для ПВХ (I) и ПВХ (II) в матрице ПММА  $D = 0,6 \cdot 10^{-10}$  и  $3,2 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек соответственно. Порядок представленных  $D$  не противоречит тому, который наблюдается для других полимеров в высокомодулем и вязкотекучем состояниях [17]. Энергии активации взаимодиффузии, полученные из температурных зависимостей  $D$  (рис. 7), составляют  $26$ — $28$  ккал/моль для ПВХ (I) в ПММА и  $30$ — $32$  ккал/моль ПММА в матрице ПВХ. Эти значения  $E_D$  близки к энергиям  $E_n$  вязкого течения каждого полимера [17]. При экстраполяции прямых  $\lg D = 1/T$  до  $T \leq T_c$  значения  $D$  достигают величин  $10^{-14}$ — $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/сек, что соответствует вязкости, вычисленной по уравнению Бики [18] ( $10^{13}$  пуз), экспериментально наблюдавшейся для полимеров в области перехода в стеклообразное состояние.

Перемещение изоконцентрационных плоскостей в координатах  $x - t^{1/2}$  происходит по прямым и подтверждает диффузионный характер смешения полимерных компонентов (рис. 5, б).

Из полученных данных следует, что дублирование и отжиг системы ПВХ — ПММА при  $T > T_c$  приводят к взаимопроникновению полимеров на глубину до нескольких десятков ( $18$ — $25$ ) микрон в зависимости от условий дублирований и отжига. Совершенно очевидно, что эти величины  $x$  значительно превышают размеры областей, принятые в настоящее время для сегментальной растворимости полимеров [19].

Таким образом, разработанная нами методика исследования высокомолекулярных соединений методом электронно-зондового микроанализа позволила найти пределы взаиморастворимости двух полимеров, получить диаграмму их фазового состояния, определить коэффициенты взаимодиффузии. Можно надеяться, что проведение дальнейших исследований в этом направлении позволит расширить круг изучаемых компонентов, углубить наши представления о природе взаиморастворимости полимеров, а дальнейшая экспериментальная и теоретическая разработка метода, связанная в первую очередь с увеличением локальности, сделает его перспективным для исследования многокомпонентных полимерных систем.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.
2. Электронно-зондовый микроанализ, под ред. И. Б. Боровского, «Мир», 1974.
3. И. Б. Боровский, К. П. Гуро, И. Д. Моргунова, Ю. Э. Угасте, Процессы взаимодиффузии в сплавах, «Наука», 1973.
4. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., А17, 2603, 1975.
5. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., 7, 696, 1965.
6. Т. И. Шолохович, А. А. Тагер, Труды химии и химич. технологии, Горький, 1974, № 1, 146.
7. И. Н. Разинская, Л. И. Видякина, Б. П. Штаркман, Труды химии и химич. технологии, Горький, 1972, № 3, 3.
8. J. W. Schutte, A. de Boer, G. Challe, Polymer, 16, 201, 1975.
9. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», 1968.
10. В. С. Пудов, Р. А. Папко, Высокомолек. соед., Б12, 218, 1970.
11. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972.
12. А. Чарлсиби, Ядерное излучение и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
13. Энциклопедия полимеров, т. 3, «Советская энциклопедия», 1977, стр. 254.

14. А. Д. Алиев, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по диффузионным явлениям в полимерах, т. 1, Рига, 1977, стр. 7.
15. И. Н. Сапожникова, А. Е. Чалых, А. Д. Алиев, Тезисы III Всесоюзной конференции по диффузионным явлениям в полимерах, т. 1, Рига, 1977, стр. 94.
16. А. Фрэнсис, Равновесие жидкость – жидкость, «Химия», 1969, стр. 16.
17. Г. М. Захаров, Высокомолек. соед., 7, 453, 1965.
18. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лошек, Сб. Реология, под ред. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 555.
19. В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 35, 40, 1973.

---

THE ELECTRON-PROBE MICROANALYSIS AS APPLIED TO THE STUDY  
OF RECIPROCAL DIFFUSION AND PHASE EQUILIBRIUM  
IN THE SYSTEM: PVC — PMMA

*Chalykh A. E., Sapožnikova I. N., Aliev A. D.*

S u m m a r y

A description of the electron-probe X-ray spectral microanalysis as applied to the study of reciprocal diffusion and phase equilibrium in binary polymeric systems is given using as an example the system: PVC – PMMA. A technique for preparation, concentration measurement in the zone of contact of polymers and the quantitative analysis of reciprocal diffusion is elaborated. The PVC and PMMA reciprocal diffusion coefficients are determined, the limits of their reciprocal compatibility are found in the temperature range from 130 to 180° and the phase state diagram is derived.

---