

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ И ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ

*Росовицкий В.Ф., Квятка Н.А., Липатов Ю.С.*

Ключевым вопросом при создании композиционных материалов на основе смесей полимеров является вопрос совместимости компонентов. Тот факт, что в полимерных смесях и блок-сополимерах происходит фазовое расслоение компонентов, уже давно не вызывает сомнений, и усилия исследователей направлены на изучение тонких эффектов на фазовой границе, которые в конечном счете определяют весь комплекс свойств двухфазной системы. В рядах теоретических и экспериментальных работах [1–3] были сделаны выводы о полной несовместимости полимерных смесей, что, по-видимому, затормозило поиск и изучение совместимых или частично совместимых полимерных пар.

Нужно отметить, что большинство работ по этой проблеме было выполнено для разбавленных растворов или бинарных смесей, взятых в соотношении 1 : 1. Полные фазовые диаграммы, позволяющие оценить степень смешения для каждого конкретного случая, были получены лишь в нескольких исследованиях, но они также подтвердили выводы о явной несовместимости большинства полимерных пар. Однако некоторые важные в практическом отношении бинарные смеси [4] совместимы или близки к этому. В этих исследованиях использовали различные экспериментальные методы, но оптическая прозрачность, наличие единственной температуры стеклования свидетельствовали о совместимости компонентов. Особый интерес представляет изучение совместимости в полимерных смесях в области малых концентраций одного из компонентов [5, 6].

В работах [7, 8] были получены экстремальные зависимости вязкости, прочности и других физико-химических характеристик именно в области малых добавок. Поэтому и понятен повышенный интерес исследователей к этой области концентраций как с научной, так и с практической точки зрения.

В данной работе методом динамической механической спектроскопии исследовали область «малых добавок» ПС в смеси с поликарбонатом (ПК).

Образцы готовили из промышленного блочного ПС и ПК типа «Макролон» (ФРГ). Молекулярные массы ПС ( $4,8 \cdot 10^4$ ) и ПК ( $3,3 \cdot 10^4$ ) были определены по характеристической вязкости. Растворы ПС и ПК в хлороформе отливали на стекло и растворитель удаляли в течение 48 ч при 293 К и 72 ч при 343 К до постоянного веса. В результате были получены пленки толщиной 150–200 мкм. Исследования температурных зависимостей вязкоупругих функций проводили на приборе, описанном в работе [9] в температурном диапазоне 273–443 К при частоте 100 Гц.

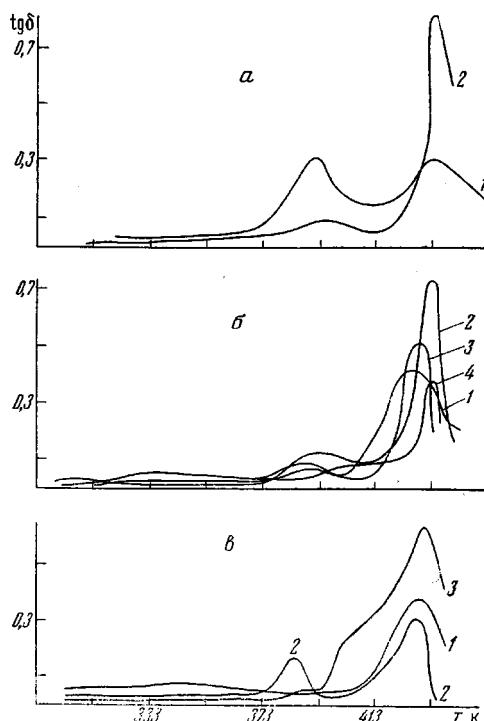
Идея наших опытов состояла в том, что, «замораживая» структуру расплава, мы ожидали получить один или два максимума на кривой  $\text{tg } \delta = f(T)$  в зависимости от того, была ли исходная температура выше или ниже верхней критической температуры смешения. Это в свою очередь свидетельствовало бы об однофазности или двухфазности системы. Для этого пленки смеси ПС – ПК нагревали до температуры выше  $T_c$  ПК (более 473 К), выдерживали при этой температуре 15 мин, и затем резко охлаждали (150 град/мин) до комнатной температуры. Вследствие медленной кинетики разделения фаз (если замораживается однофазная система) предполагали получить метастабильную однофазную систему и исследовать ее вязкоупругие свойства. На рисунке, а – в приведены температурные зависимости механических потерь образцов смеси ПК – ПС при различном содержании ПС (0,1 вес.% и менее). Эти концентрации были вы-

бранны для обсуждения результатов как наиболее характерные с точки зрения поставленных задач.

Анализируя положение и вид температурных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  для образца 0,1 ПС – 0,9 ПК, полученного из раствора (рисунок, а, кривая 1), можно сделать несколько заключений: во-первых, смесь двухфазна ( $T_c$  ПК  $\approx 431$  К и  $T_c$  ПС  $\approx 391$  К): во-вторых, фазы, образованные каждым из компонентов смеси, непрерывны (абсолютные величины  $\operatorname{tg} \delta$  сравнимы). Образование непрерывных фаз каждого из компонентов, по-видимому, может реализоваться в случае возникновения взаимосвязанной мозаикоподобной двухфазной структуры, характерной при спинодальном механизме фазового расслоения [10].

Повышение  $T_c$  ПС, очевидно, связано с экранирующим действием ПК на ПС, находящихся на межфазной границе, и причины этого рассмотрены нами ранее [11]. Прогревание образца до температур выше  $T_c$  ПК (475 и 483 К) и его резкое охлаждение существенно изменили температурную зависимость механических потерь. Двухфазность системы в этом случае также не вызывает сомнений, что свидетельствует о несовместности компонентов при формировании смеси и в этих условиях. В то же время высота пика ПС резко уменьшилась, а высота пика ПК увеличилась, что свидетельствует о непрерывности фазы ПК и выделении ПС в отдельные глобулярные образования [12, 13]. Следует отметить, что прогревание образца до 475 и 483 К дало почти совпадающие зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ . По-видимому, обе эти температуры лежат ниже верхней критической температуры смешения для этой концентрации компонентов.

В случае приготовления смеси (0,05 ПС – 0,95 ПК) из общего растворителя и при формировании смеси из расплава система двухфазна (рисунок, б, кривые 1–3). В отличие от предыдущей концентрации (0,1 ПС – 0,9 ПК) для каждого из способов приготовления смеси непрерывной фазой является ПК. Однако увеличение температуры прогревания с 475 до 483 К несколько уменьшает абсолютные значения  $\operatorname{tg} \delta$  для ПС и ПК и смещает  $T_c$  ПК с 431 до 426 К. Эффекты сближения  $T_c$  компонентов смеси были описаны ранее [11] и трактовались как взаимное влияние компонентов друг на друга на межфазной границе. Продолжительность прогревания при 483 К также изменяет характер изменения  $\operatorname{tg} \delta$  в смеси. Максимум, соответствующий стеклованию ПС, вырождается, а абсолютная величина потерь ПК еще больше падает (рисунок, б, кривая 4). Очевидно, что увеличение температуры прогревания и его продолжительности приближает смесь к состоянию большей термодинамической устойчивости.



Температурные зависимости механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  для образцов ПК, содержащих 0,1 (а), 0,05 (б) и 0,02 вес.% ПС (в). 1 – образцы получены из общего растворителя; 2–4 – прогреты при 475 и 483 К (2) (а), 475 (2) и 483 К (3) (б, в), а также длительное время при 483 К (4) (б)

Косвенное доказательство этого предположения заключается в закономерном уменьшении ширины максимума потерь ПК (на половине высоты) при увеличении температуры прогревания и ее продолжительности (рисунок, б, кривые 1–4). Уменьшение этой величины свидетельствует о сужении спектра кинетических релаксаторов, участвующих в процессе стеклования, т. е. некоторой структурной однородности системы.

Наиболее интересные результаты были получены для смеси 0,02 ПС – 0,98 ПК. При получении смеси из общего растворителя наблюдали только один максимум потерь, соответствующий расстекловыванию ПК (рисунок, в, кривая 1). Подобные результаты, когда при удалении растворителя из смеси удается получить нестабильные состояния, в которых система однофазна, уже описаны [1]. В работе [14] такой результат связывали с получением «структурой переохлажденного расплава», отвечающей условиям совместимости компонентов в растворе.

После отжига таких систем выше  $T_c$  высокотемпературного компонента во всех известных случаях происходило фазовое разделение и появлялись два максимума потерь. Исследуемая смесь при прогревании до  $T=475$  К (рисунок, в, кривая 2) также проявляет два максимума потерь при  $T=383$  и 428 К, и непрерывной фазой при этом является ПК (абсолютная величина максимума потерь ПК заметно выше, чем ПС).

Как и в предыдущих опытах, образец был прогрет до 483 К и резко охлажден, а затем получена зависимость  $\operatorname{tg} \delta=f(T)$  (рисунок, в, кривая 3). Один размытый максимум потерь свидетельствует о наилучшей совместимости компонентов из всех исследованных нами случаев. Сопоставляя этот результат с исследованиями термодинамики смешения этой же смеси [15], где были получены положительные значения параметра термодинамического взаимодействия Флори – Хагганса, для этого состава можно говорить о хорошей корреляции данных механической динамической спектроскопии и термодинамических расчетов. Очевидно,  $T=483$  К для состава 0,02 ПС и 0,98 ПК лежит на фазовой диаграмме выше верхней критической температуры смешения. Следует отметить, что все исследованные образцы при прогревании выше 473 К и медленном охлаждении (2 град/мин) проявляют два максимума потерь, т. е. всегда происходит фазовое разделение. В связи с этим затронем проблему так называемой «сегментальной растворимости» в полимерных смесях [2, 16]. Если бы в смеси существовала устойчивая межфазная область, образованная в результате сегментальной растворимости компонентов, следовало бы ожидать проявления макс  $\operatorname{tg} \delta$ , соответствующего ее расстекловыванию, по крайней мере в случае совместимости. Разность температур стеклования ПС и ПК  $\approx 50$  К, согласно теоретическим расчетам [17], позволяет разрешить такой промежуточный максимум, однако такого промежуточного максимума мы не наблюдали.

Таким образом, изучение температурных зависимостей механических потерь позволило установить несколько существенных моментов формирования структуры смеси ПС – ПК. Смесь двухфазна как в случае ее приготовления из общего растворителя, так и в случае формирования ее из расплава. Исключение составляет случай для образца 0,02 ПС – 0,98 ПК, термообработанного при 483 К, когда проявляется единственный максимум потерь, что свидетельствует об однофазности структуры смеси. Способ получения и режим термообработки, разумеется, существенно влияют как на процесс формирования, так и на конечную структуру смеси.

Результаты, полученные методом механической динамической спектроскопии, не могут дать исчерпывающей информации о формировании фазовой структуры смеси, в идеале необходимо построение полной фазовой диаграммы. В то же время такие результаты могут существенно дополнить прямые структурные исследования процесса фазового разделения в полимерных смесях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 440 с.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
3. Krause S. J. Macromolec. Sci. C, 1972, v. 7, № 2, p. 251.
4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
5. Соголова Т. И. Механика полимеров, 1972, № 3, с. 395.
6. Соголова Т. И., Акутин М. С., Цванкин Д. Я., Кербер М. Л., Муджири Б. Г., Чердаев А. Ш. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2505.
7. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 148.
8. Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Святченко Г. П., Бабич В. Ф. Докл. АН УССР, Б, 1976, № 8, с. 715.
9. Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Бабич В. Ф. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 106.
10. Cahn J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 93.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
12. Mijamoto T., Kodama K. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 10, № 8, p. 2095.
13. Kuhn R., Canton H. Angew. Makromolek. Chemie, 1968, B. 2, № 1, S. 146.
14. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. Докл. АН УССР, Б, 1975, № 7, с. 630.
15. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д., Шумский В. Ф., Горбатенко А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 542.
16. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Оганесов Ю. Г., Злацен Л. М. Коллоидн. ж., 1971. т. 33, № 1, с. 98.
17. Lipatov Yu. S., Rosovizky V. F., Babich V. F. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 23, № 8, p. 1029.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
26.V.1981

УДК 541.64:543.422.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Ефремов Г. А., Костиков Ю. П.*

Благодаря ряду ценных свойств эпоксидные смолы нашли широкое применение в промышленности. В то же время пока мало работ, посвященных изучению поверхностных свойств эпоксидных полимеров, а данных по исследованию поверхности эпоксидных олигомеров нет вообще, хотя информация о химическом состоянии поверхности необходима при изучении таких явлений, как адгезия и окисление. Наиболее информативным методом исследования поверхности органических веществ является электронная спектроскопия для химического анализа [1, 2], которая благодаря малой толщине анализируемого слоя (до 10 нм) гораздо более чувствительна к химическому состоянию поверхности, чем метод ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением, дающий информацию о слое материала толщиной несколько сотен нанометров.

В настоящей работе исследовали промышленную эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-72)

