

УДК 541.64:532.72

**КИНЕТИКА РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ ОДНОРОДНОСТИ  
В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД —  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ  
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

*Близнюк В. Н., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Липатов Ю. С.*

Исследована структура смесей ПММА с ПВДФ в зависимости от режима термообработки методами широко- и малоугловой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Фазовое разделение кристалл — жидкость в смеси состава 1:1 из совместимого состояния (полученного закалкой из расплава) происходит по нуклеационному механизму и представляет собой диффузионно-контролируемый процесс. На поздних стадиях фазового разделения наблюдается коалесценция растущих зародышей.

Смесь гомополимеров ПВДФ и ПММА является предметом большого количества исследований [1—5]. По некоторым данным, она характеризуется наличием нижней критической температуры смешения фазового перехода жидкость — жидкость при 350° [1, 3]. По данным [5], эта точка лежит ниже и сравнима с температурой плавления ПВДФ (~170°). В твердом состоянии из-за кристаллизации ПВДФ система совместима лишь при не очень больших концентрациях ПВДФ (до 40%). Указывается также на возможность получения посредством закалки однородных твердых смесей и при больших концентрациях ПВДФ (до 70%) [3].

Структурное состояние смесей ПВДФ — ПММА, как и процесс нарушения однородности системы при кристаллизации ПВДФ, практически не изучалось. В то же время представляется весьма интересным вопрос о формировании микрофазовой структуры твердой смеси, контролируемой диффузией макромолекул кристаллизующегося полимера через аморфную матрицу. Настоящая работа представляет собой попытку прямого структурного исследования кинетики разрушения структурной однородности смеси ПВДФ — ПММА при выделении кристаллизующегося компонента в результате термообработки.

Исходные полимеры представляли собой ПММА с  $M=9 \cdot 10^4$  и ПВДФ с  $M=8 \cdot 10^4$ . Их очищали переосаждением, сушили в вакууме и растворяли в ДМФ в необходимом весовом соотношении. Пленки получали из 2%-ного раствора удалением растворителя при 80°. Приготовленные таким образом образцы сушили в вакууме, в течение 1 сут при давлении ~1 мм рт. ст. и температуре 40°. Изучали как исходные смеси, так и образцы, закаленные в ледяной воде, после выдержки при 180° в течение 0,5 ч.

Рентгенографические исследования в широких углах проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. Съемку кривых рассеяния осуществляли в режиме автоматического шагового сканирования детектора в диапазоне углов рассеяния 5—35° с шагом 0,2°. Малоугловые эксперименты проводили на дифрактометре КРМ-1 в диапазоне углов 0,2—3,0°, используя шаг сканирования 0,03°. Для всех рентгенографических экспериментов применяли излучение медного анода, отфильтрованное никелем. Оптимальные условия эксперимента выбирали таким образом, чтобы обеспечить размер зоны информации малоуглового эксперимента около 10 нм при минимальном времени, необходимом для получения экспериментальных данных с точностью порядка 3% [6]. Широкоугловые эксперименты проводили при комнатной температуре, а малоугловые — как при комнатной (исходная и закаленная смеси), так и при 100° (закаленная смесь). Съемка одной кривой рассеяния в процессе отжига закаленной смеси занимала ~20 мин, и точки на кинетических зависимостях, приводимых ниже, соответствовали серединам таких временных промежутков. Экспериментальные значения широко- и малоугловой интенсивности рассеяния нормировали к одной интен-

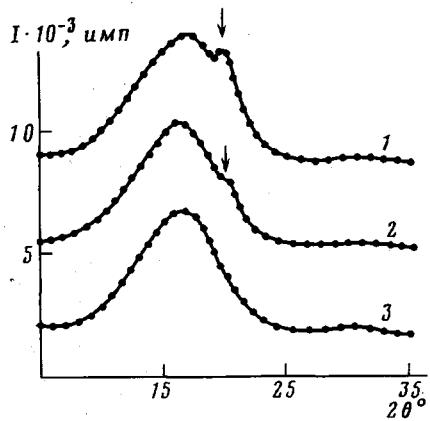


Рис. 1

Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы смесей ПВДФ : ПММА = 1 : 1 : 1 – исходная, 2 – закаленная и затем отожженная в течение 4,5 ч при 100°, 3 – закаленная. Стрелкой обозначен кристаллический максимум ПВДФ

Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы: 1 – ПВДФ, 2 – ПММА, 3–5 – смесь ПВДФ : ПММА = 1 : 1 (3 – исходная, 4 – закаленная, 5 – отожженная в течение 4,5 ч при 100°)

сивности первичного пучка и к единице оптического пути в образце с учетом поглощения в соответствии с методикой, приведенной в работах [7, 8]. Из данных малоуглового рассеяния рассчитывали средний размер областей гетерогенности  $l_c$  и значения малоуглового инварианта  $Q$ , пропорциональные среднему квадрату флуктуации электронной плотности [8, 9].

Для электронно-микроскопических исследований с поверхности полимерных пленок, протравленных в плазме кислородного разряда [40], снимали оттененные хромом углеродные реплики, которые затем изучали в электронном микроскопе JEM-100С при ускоряющем напряжении 80 кВ и приборных увеличениях  $(5–20)\cdot 10^3$ .

На рис. 1 представлены широкоугловые кривые рассеяния рентгеновых лучей для исходной, закаленной и отожженной при 100° в течение 4,5 ч смеси ПВДФ : ПММА = 1 : 1. Острый максимум при  $2\theta = 20^\circ$  принадлежит кристаллическому ПВДФ [11]. Видно, что закалка смеси гомополимеров приводит к исчезновению данного кристаллического максимума, а последующий отжиг – к его частичному восстановлению.

На рис. 2 показаны кривые малоуглового рассеяния чистыми компонентами, а также исходной, отожженной и закаленной смесями состава 1 : 1. Исходная смесь характеризуется очень большой интенсивностью рассеяния по сравнению с рассеянием чистыми компонентами. Отметим отсутствие на соответствующей дифракционной кривой малоуглового максимума, присущего чистому ПВДФ. При закалке смеси из расплава интенсивность малоуглового рассеяния резко снижается. Последующий отжиг приводит к заметному повышению уровня интенсивности, который, однако, не достигает значений, характерных для исходного незакаленного образца. Как видно, в процессе отжига закаленного образца при 100° возрастает интенсивность рассеяния в области предельно малых углов, а на хвосте малоугловых дифрактограмм (при углах рассеяния, больших 2°) уровни рассеяния исходной и закаленной смесей практически совпадают. При этом профиль кривых рассеяния существенно не изменяется.

На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки. В чистом ПВДФ наблюдается характерная для частично-кристаллических полимеров ламелиарная морфология. В смесях она полностью отсутствует: для всех изученных образцов можно отметить проявление обычной для большинства аморфных полимеров зернистой морфологии (поэтому приводится микрофотография лишь одной из смесей).

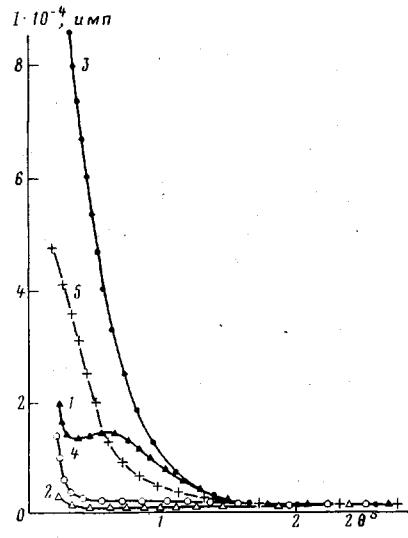


Рис. 2

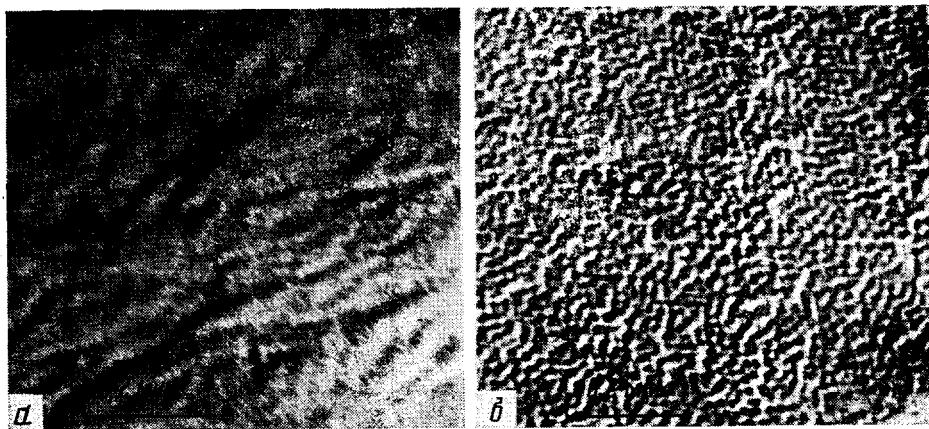


Рис. 3. Электронно-микроскопические микрофотографии реплик с поверхности ПВДФ (а) и смеси ПВДФ : ПММА = 1 : 1, отожженной в течение 4,5 ч при 100° (б)

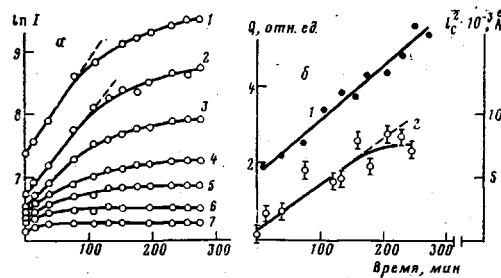


Рис. 4. Зависимости логарифма интенсивности малоуглового рассеяния для закаленной смеси ПВДФ : ПММА = 1 : 1 при значениях  $2\theta = 15^\circ$  (1),  $27^\circ$  (2),  $39^\circ$  (3),  $51^\circ$  (4),  $63^\circ$  (5),  $81^\circ$  (6) и  $141^\circ$  (7) (а) и рассчитанных значений  $Q$  (1) и  $l_c^2$  (2) (б) от времени отжига при 100°

Временные зависимости логарифма интенсивности малоуглового рассеяния для различных углов рассеяния представлены на рис. 4, а. Приведенные кривые показывают, что начальный этап отжига характеризуется линейностью данной зависимости для углов рассеяния, меньших  $0.5^\circ$ . Линейность сохраняется до длительности отжига  $\sim 100$  мин. На рис. 4, б показана временная зависимость среднего размера областей гетерогенности и малоуглового инварианта. Можно отметить, что размеры областей гетерогенности при отжиге возрастают по закону, близкому к  $t^{1/2}$ , вплоть до достижения предела зоны информации используемой малоугловой рентгеновской камеры (через  $\sim 150$  мин отжига).

Из рис. 1 видно, что исходные образцы, полученные из раствора, содержат в своем объеме некоторую долю кристаллического ПВДФ. В результате закалки исследуемой смеси формируется совершенно аморфный полимерный материал. Естественно, что последнее становится возможным, если смешение компонентов происходит на молекулярном уровне. Отжиг закаленных образцов приводит к формированию кристаллической структуры этого компонента. Информацию о размерах выделяющихся микрообластей можно получить из анализа кривых малоуглового рассеяния. В частности, из рис. 2 следует, что закаленная аморфная смесь ПВДФ : ПММА = 1 : 1 является структурно-однородной, т. е. представляет собой раствор двух совместимых компонентов. В противоположность этому образцы исследуемой смеси, полученные непосредственно из общего раствора, являются высокогетерогенными системами. Они представляют собой суспензию кристаллических включений ПВДФ в матрице аморфного полимерного материала. Расчеты позволяют установить, что образующиеся микрообласти имеют размер порядка десятков нанометров. Данные электронной микроскопии показывают, что в смесях ПВДФ —

ПММА отсутствует характерная для чистого ПВДФ ламеллярная морфология, т. е. разрушение структурной однородности в них характеризуется образованием микрообластей коллоидных размеров.

Использование отжига для формирования микрофазовой структуры данной системы представляет интерес для оценки возможностей направленного изменения гетерогенности, а следовательно, и свойств полимерной смеси. В связи с этим необходимо подробнее остановиться на особенностях кинетики структурообразования при термообработке. Временные изменения логарифма интенсивности малоуглового рассеяния (рис. 4, а) свидетельствуют о преимущественном росте интенсивности для углов рассеяния, меньших  $50'$ . Это соответствует значениям волнового вектора  $\sim 100^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  (для чистого ПВДФ положение малоуглового максимума соответствует  $140^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ). Как уже отмечалось, из рис. 4, б следует, что временная зависимость изменения размеров областей гетерогенности может быть описана следующим соотношением:

$$l_c \approx l_0 t^{1/2},$$

где  $l_0$  — линейный размер микрообласти в момент времени  $t=0$ , т. е. размер критического зародыша. Такая временная зависимость размеров микрообластей характерна для кристаллизации, регулируемой диффузией сегментов к растущей кристаллической поверхности из прилегающих к ней областей [12].

Известно, что кристаллизация обычно происходит по механизму нуклеации (образования устойчивых зародышей) и роста. Альтернативным механизмом фазового разделения является спинодальный распад. В последнем случае в процессе фазового разделения масштаб областей гетерогенности меняется незначительно. Новая фаза образуется за счет обогащения областей одним из компонентов. При нуклеации и росте, напротив, появляются микрообласти чистого компонента, которые затем увеличиваются в размерах, «поедая» в процессе конкуренции области меньших размеров. Критерием спинодального механизма разделения фаз при анализе результатов малоуглового рентгенографического эксперимента является линейный характер зависимости логарифма интенсивности рассеяния от времени и наличие дифракционного максимума, соответствующего периоду модулированной структуры с постепенным возрастанием глубины и периода модуляции [13]. Характерная особенность нуклеационного механизма — выделение одного из компонентов в чистом виде уже на ранних стадиях фазового разделения. На последующих этапах происходит образование новых кристаллических зародышей и рост уже имеющихся.

При этом, как следует из рис. 4, а, линейно возрастает логарифм интенсивности рассеяния с увеличением времени отжига. Однако, характерный для спинодального распада максимум интенсивности рассеяния не наблюдается, а из широкоугловых дифрактограмм видно, что при отжиге смесей происходит выделение чистой фазы ПВДФ.

Следовательно, вопрос о механизме образования кристаллической фазы ПВДФ из аморфной смеси может быть формально решен в пользу нуклеации и роста.

Как известно, интенсивность малоуглового рассеяния в хвостовой части кривых связана с параметрами гетерогенной структуры следующим соотношением [6]:

$$I(t, s) = \frac{\pi n(t) Q l_c^2}{z(1-z) s^3}, \quad (1)$$

где  $I(s)$  — интенсивность малоуглового рассеяния, полученная при щелевой коллимации ( $s=4\pi \sin \theta/\lambda$ ),  $\lambda$  — длина волны используемого излучения,  $n(t)$  — число зародышей в единице объема,  $z$  — степень кристалличности. Учитывая, что функция  $z(1-z)$  слабо меняется в процессе отжига [14], уравнение (1) можно в приближенном виде записать как

$$n(t) \sim \frac{I(s, t)}{Q(t) l_c^2(t)}, \quad (2)$$

Используя временные зависимости  $T(t)$ ,  $Q(t)$ , представленные на рис. 4, из последнего выражения находим, что  $n$  слабо меняется на начальных стадиях фазового разделения. После  $\sim 40$  мин отжига  $n(t) \sim t^{-1}$ , поскольку для больших значений  $t$  интенсивность рассеяния становится практически постоянной (рис. 4, a),  $l_c^2$  тоже не меняется, а  $Q$  линейно возрастает при увеличении времени отжига. Такое уменьшение со временем числа зародышей кристаллизации в единице объема хорошо согласуется с теоретически предсказанный Лифшицем [15] зависимостью для  $n(t)$  на стадии коалесценции.

Таким образом, при закалке совместимых смесей ПВДФ – ПММА ниже температуры кристаллизации ПВДФ возможно получение структурно-однородного состояния. Относительная стабильность последнего связана с заторможенностью взаимной диффузии макромолекул, необходимой для перехода системы в более устойчивое состояние, представляющее сосуществование кристаллической фазы ПВДФ и аморфной смеси ПММА – ПВДФ. Однако даже при больших временах отжига такого состояния достичь не удается, поскольку при формировании больших микрообластей кристаллического ПВДФ с характерной для чистого блочного полимера морфологией затруднена диффузия макромолекул этого компонента к выделившимся зародышам.

Для разделения фаз при термообработке закаленной смеси характерны основные черты нуклеации и роста. Однако особенности диффузионно-контролируемого процесса приводят к тому, что при этом образуется микрофазовая структура с высокой степенью дисперсности, напоминающая результат спинодального распада. Подобная структура может быть «заморожена» на любом из этапов ее формирования. Это создает возможность для направленного регулирования гетерогенности, а следовательно, и свойств смесей в широком диапазоне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bernstein R. E., Cruz C. A., Paul D. R., Barlow J. W. *Macromolecules*, 1977, v. 10, № 3, p. 681.
2. Douglass D. C., McBrearty V. J. *Macromolecules*, 1978, v. 11, № 4, p. 766.
3. Nishi T., Wang T. T. *Macromolecules*, 1975, v. 8, № 6, p. 909.
4. Wendorff J. H. *Polymer Letters*, 1980, v. 18, № 6, p. 439.
5. Hirata Y., Kotaka T. *Polymer J.*, 1981, v. 13, № 3, p. 273.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982, с. 296.
7. Hermans P. H., Weidinger A. *Makromolek. Chem.*, 1961, B. 44–46, № 3, S. 24.
8. Bonart R., Muller E. H. J. *Macromolec. Sci. Phys.*, 1974, v. 10, № 1, p. 177.
9. Porod G. *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 1952, B. 125, № 1, S. 51.
10. Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Безрук Л. И. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наук. думка, 1975, с. 3.
11. Гальперин Е. Л., Космыни Б. П. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1432.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М. Мир, 1979, т. 2, с. 574.
13. Gerold V., Kostorz G. *J. Appl. Cryst.*, 1978, v. 11, № 2, p. 376.
14. DiPaola-Baranyi G., Fletcher S. J., Degre P. *Macromolecules*, 1982, v. 15, № 3, p. 885.
15. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Теоретическая физика. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979, т. 10, с. 528.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
16.VI.1983

#### KINETICS OF FRACTURE OF STRUCTURAL HOMOGENEITY IN POLYVINYLDENE FLUORIDE – POLYMETHYL METHACRYLATE SYSTEM DURING CRYSTALLIZATION OF POLYVINYLDENE FLUORIDE

*Bliznyuk V. N., Shitov V. V., Gomza Yu. P., Lipatov Yu. S.*

#### Summary

The structure of mixtures of PMMA with PVDF has been studied by wide- and small-angle X-ray diffraction and electron microscopy methods for various regimes of thermal treatment. The crystal – liquid phase separation in the mixture of 1:1 composition from compatible state (obtained by quenching from the melt) is shown to proceed following the nucleation mechanism and to be a diffusion-controlled process. For later stages of phase separation coalescence of growing nuclei is observed.