

УДК 541.64:536.7

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ТРОЙНЫХ (ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ) К БИНАРНЫМ (ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕРНЫЙ) СИСТЕМАМ

Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Медведева Л. И.,
Герасимов В. К.

Количественно исследована дисперсная фазовая структура бинарной системы ПВХ — ПММА, формируемой из растворов ПВХ — ПММА — ТГФ. Получена диаграмма фазовых состояний тройной системы. Обнаружено, что бинарная система формируется в области тройной фазовой диаграммы вдали от равновесия полимер — полимер. Стабилизация фазовой структуры смеси происходит в той области тройной диаграммы, где происходит резкое возрастание вязкости системы, обусловленное либо фазовыми, либо релаксационными переходами. Обнаруженное явление имеет общее значение для ограниченно совместимых систем, получаемых из растворов.

Многие проблемы фазовых равновесий полимер-полимерных ($\Pi_1 - \Pi_2$) систем тесно связаны с построением диаграмм фазовых состояний, поскольку именно фазовые диаграммы, полученные в условиях, близких к равновесным, имеют принципиальное значение в оценке совместимости полимеров, структурно-морфологических особенностей материалов на основе полимерных смесей, а также тенденций изменения их свойств при эксплуатации. В настоящее время для определения совместимости полимеров и построения диаграмм фазовых состояний используют две группы методов: локальные и интегральные. К числу первых принадлежат диффузионные методы, основанные на изучении самопроизвольно протекающих процессов взаиморастворения на границе контакта двух полимеров [1]. Ко вторым относятся наиболее распространенные (методы точек помутнений, обращенной газовой хроматографии, определения температуры стеклования, измерения интенсивности оптического, рентгеновского, электронного или нейтронного рассеяния и другие), основанные на определении любого свойства, чувствительного к изменению гомогенности системы, однако имеющие тот недостаток, что требуют предварительного смешения полимеров. Как правило, гомогенизацию смесей осуществляют через третий компонент — общий растворитель. В то же время хорошо известно, что растворитель оказывает большое влияние на структуру и свойства полимерных материалов, формирующихся из растворов [2—4]. Механизм этого влияния обычно рассматривают с точки зрения вязкости раствора, из которого формируется система $\Pi_1 - \Pi_2$, скорости удаления растворителя и некоторых других кинетических факторов [5]. Также хорошо известно значение термодинамического средства в системах полимер — растворитель ($\Pi - R$) и определяющая роль в формировании фазовой структуры положения точки фазового распада в поле диаграммы по отношению к бинодали и спинодали [6]. Тем не менее пока отсутствует единый термокинетический подход к анализу равновесий бинарных систем $\Pi_1 - \Pi_2$, полученных из тройных $\Pi_1 - \Pi_2 - R$, который позволил бы прогнозировать количественные параметры фазовой структуры полимерных смесей — составы существующих фаз и их отклонения от равновесных значений, следующих из фазовых диаграмм бинарных систем. Важность такого подхода очевидна как с точки зрения общих проблем влияния растворителя на свойст-

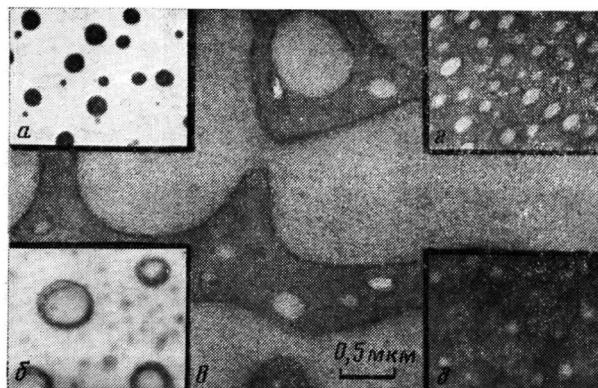


Рис. 1. Микрофотографии смесей ПВХ и ПММА, полученных после испарения ТГФ при соотношениях полимеров 1 : 4 (а), 1 : 3 (б), 1 : 1 (в), 2 : 1 (г), 19 : 1 (д); е — стереомикрофотография

ва формирующихся материалов, так и необходимости выделения этого влияния при исследовании совместимости полимеров.

Цель настоящей работы — изучение механизма формирования фазовой структуры бинарной системы $\Pi_1 - \Pi_2$, прошедшей стадию растворения, чтобы определить равновесию какой системы ($\Pi_1 - \Pi_2$ или $\Pi_1 - \Pi_2 - P$) эта структура отвечает. Для решения поставленной задачи использовали методы аналитической электронной микроскопии [7—9] в сочетании с анализом гетерогенной области фазовых диаграмм [10].

Исследования проводили на примере системы ПВХ — ПММА ($M=14 \cdot 10^4$ и $6,4 \cdot 10^4$ соответственно). В качестве растворителя использовали очищенный и перегнанный ТГФ ($T_{кип}=338$ К).

Фазовую структуру смесей изучали на образцах тонких пленок с помощью трансмиссионного электронного микроскопа ЕМ-301 «Филипс». Тонкие пленки смесей ПВХ и ПММА в различных соотношениях весовых долей полимеров готовили из 0,5%-ных растворов в ТГФ при медленном удалении растворителя, что достигали помещением используемого в качестве подложки свежего склона слюды с каплей раствора в атмосферу насыщенных паров ТГФ. Объемную долю выделившихся фаз определяли с помощью линейного метода Розивала [9].

Диаграмму фазовых состояний тройной системы ПВХ — ПММА — ТГФ получали методом определения оптической плотности растворов в процессе их концентрирования при испарении растворителя. Для этого 1%-ные растворы смесей ПВХ — ПММА в ТГФ с точной навеской полимеров при различных соотношениях заливали в кварцевую кювету, которую помещали в термостатируемую ячейку, установленную на микрофотометре G-III «Карл Цейс». В изотермических условиях осуществляли концентрирование раствора медленным удалением растворителя. Фазовое разделение фиксировали по резкому изменению светопропускания. Для определения содержания растворителя в системе в момент падения светопропускания кювету с раствором плотно закрывали и взвешивали. Операцию концентрирования и разбавления повторяли несколько раз. Результаты определения содержания растворителя в момент фазового распада воспроизводятся с точностью 0,3—0,7%.

Пределы взаиморастворимости ПВХ — ТГФ и ПММА — ТГФ определяли с помощью интерференционного микрометода [11].

В качестве независимого контрольного определения кривых помутнения и одновременно размеров выделившихся фаз использовали метод спектра мутности [12]. При этом оптическую плотность фиксировали с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-56 в диапазоне длин волн от 400 до 540 нм через определенные промежутки времени при параллельном взвешивании кюветы с раствором. Таким образом, одновременно получали информацию о кинетике нарастания мутности, изменениях размеров частиц дисперской фазы и кинетике испарения ТГФ.

На рис. 1 приведены микрофотографии тонких пленок смесей ПВХ и ПММА, образующихся из тройных систем при удалении ТГФ. Видно, что смеси характеризуются гетерогенной структурой капельного типа¹ с характерной областью обращения фаз при соотношениях ПВХ : ПММА, близких к 1 : 1. Такая картина качественно хорошо согласуется с ранее полученными для этой системы данными [14]. Однако более детальный

¹ По устоявшейся терминологии низкомолекулярных стекол [13].

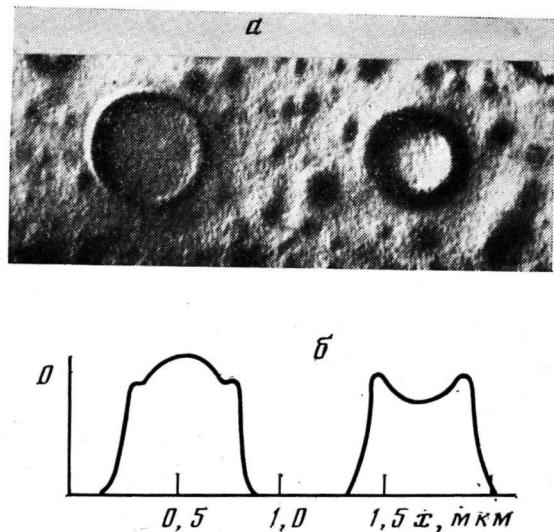


Рис. 2. Дисперсная фаза ПВХ – ПММА (1:3) (а) и профили распределения плотности почернения двух расположенных рядом частиц дисперсной фазы (б)

анализ структуры с помощью стереопар (рис. 1, б) позволяет обнаружить, что частицы дисперсной фазы имеют форму плоских дисков сложного профиля, иногда наблюдаемых и в других системах $\Pi_1 - \Pi_2$. Неоднородность частиц дисперсной фазы видна на микрофотографиях и особенно проявляется при фотометрировании экспонированных фотопластин вдоль оси, проведенной через центр частицы (рис. 2, б). При этом фазовый анализ показывает превышение объемной доли дисперсной фазы по сравнению с исходным составом во всем концентрационном диапазоне смесей. Результаты расчета [9] относительного количества выделившихся фаз (m/n)_{эм} = по электронно-микроскопическим данным приведены в таблице (m – дисперсная фаза, n – дисперсионная среда; в области инверсии фаз m – фаза, обогащенная ПВХ, а n – ПММА). Таким образом, морфологические исследования свидетельствуют о сложной фазовой структуре бинарных систем, сформированных из ТГФ растворов.

Принято считать, что структурно-морфологические параметры смесей полимеров, получаемые методом электронной микроскопии, дают лишь качественную картину фазового состояния системы и традиционно рассматриваются в рамках коллоидной химии [5]. Однако фазовая структура смесей сама несет прямую количественную информацию о состоянии системы. Методами современной аналитической электронной микроскопии можно определять составы существующих фаз как путем непосредст-

Фазовая структура по данным электронной микроскопии

Состав смеси *	Исходный состав	$(m/n)_{эм}$	Компонент, которым обогащена	
			дисперсная фаза	дисперсионная среда
A	0,028	0,053	ПВХ	ПММА
	0,124	0,169	ПВХ	ПММА
	0,278	0,315	ПВХ	ПММА
	0,373	0,430	ПВХ	ПММА
B	0,555	0,652	обращение фаз	
	1,112	1,650	обращение фаз	
C	0,450	0,639	ПММА	ПВХ
	0,299	0,315	ПММА	ПВХ
	0,100	0,136	ПММА	ПВХ

* A, B – отношение объемных долей ПВХ : ПММА; C – ПММА : ПВХ.

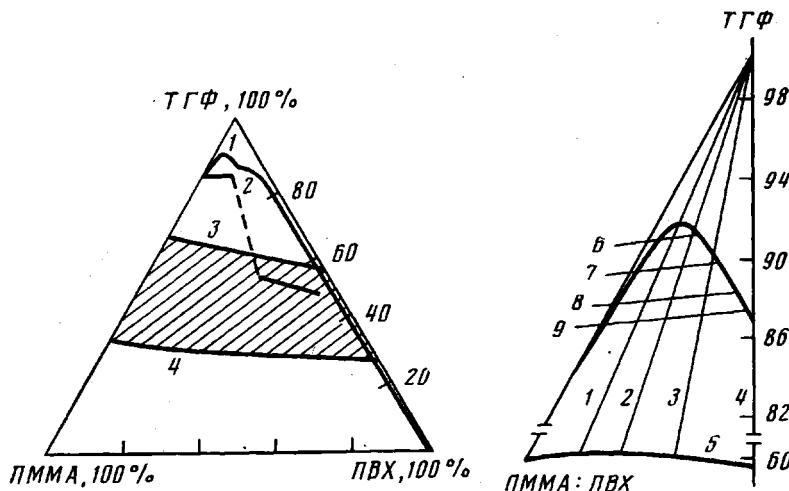


Рис. 3

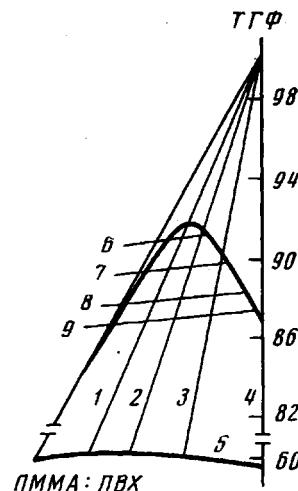


Рис. 4

Рис. 3. Сечение диаграммы фазовых состояний тройной системы ПВХ – ПММА – ТГФ при комнатной температуре. Пояснения в тексте

Рис. 4. Фрагмент диаграммы в концентрационной области, обогащенной ПММА. 1–4 – исходный состав ПВХ : ПММА = 1 : 9 (1), 1 : 4 (2), 1 : 2 (3), 1 : 1 (4), 5 – $c_{\text{кр}}$; 6–9 – конноды

венного количественного анализа дисперсных фаз в тонких пленках (с помощью высокоразрешающих локальных методов [7]), так и по соотношению количеств выделившихся фаз m/n [8], которое в соответствии с правилом рычага [10] определяет положение фигуративной точки системы на поле ее диаграммы. Характерно, что величины m/n , вычисленные из диаграммы фазовых состояний бинарной системы ПВХ – ПММА, не совпадают с $(m/n)_{\text{эм}}$ (таблица), что подтверждает обнаруженное ранее отклонение фазовой структуры смесей, сформированных из растворов, от равновесной для бинарной системы [1]. Именно поэтому целесообразно сопоставить $(m/n)_{\text{эм}}$ с аналогичными величинами, следующими из диаграммы фазовых состояний тройной системы.

На рис. 3 приведено сечение диаграммы фазовых состояний тройной системы ПВХ – ПММА – ТГФ при комнатной температуре. Область диаграммы, ограниченная кривой помутнения (кривая 1), двухфазна. Область гомогенных растворов мала и асимметрична в соответствии с невысокой растворимостью ПММА в ТГФ (16%) и полной растворимостью в нем ПВХ. Как видно из диаграммы, кривая растворимости носит достаточно выраженный бимодальный характер, отличающийся наличием трех критических точек, одна из которых указывает на существование одновременно трех жидких фаз [15]. На диаграмме рис. 3 эта точка отвечает составу 1 : 1 и соответствует области обращения фаз.

Согласно правилу рычага, соотношение количеств выделившихся фаз обратно пропорционально отрезкам коннод от точки состава каждой из фаз до точки суммарного состава системы. Положение коннод было определено двумя способами: геометрически² и путем теоретического расчета составов существующих фаз на экспериментальной бинодали в рамках теории Флори – Хаггинса – Скотта [5]. На рис. 4 представлен фрагмент диаграммы с нанесенными коннодами. Прямые, выходящие из вершины треугольника, соответствуют постоянным составам ПВХ : ПММА и пере-

² Конноды проведены из точки пересечения линии, касательной к критической точке $T_{\text{кр}}$ и линии состава ПВХ – ПММА (основание треугольника). $T_{\text{кр}}$ определяли по правилу прямолинейного диаметра, примененного в настоящей работе для тройной системы. Для этой цели фазовую диаграмму строили в прямоугольных координатах и $T_{\text{кр}}$ находили при пересечении кривой растворимости прямой линией, являющейся средним арифметическим из составов полимеров на линиях изоконцентрации растворителя.

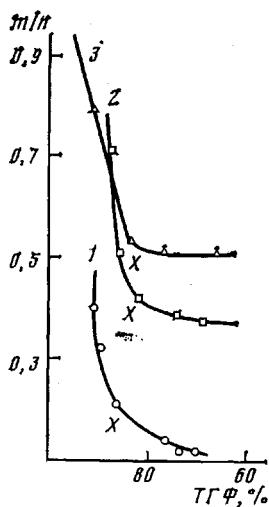


Рис. 5

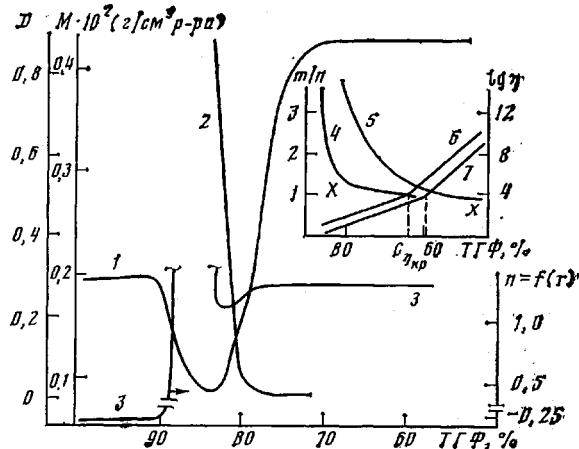


Рис. 6

Рис. 5. Перераспределение числа выделившихся фаз при изменении содержания растворителя при составах ПВХ : ПММА = 1 : 9 (1), 1 : 3 (2) и 1 : 2 (3)

Рис. 6. Зависимость от содержания ТГФ в тройной системе оптической плотности D (1), десорбции растворителя (2), $n=f(r)$ (3), а также перераспределение фаз m/n (4, 5) и $\lg \eta$ (6, 7). Соотношение ПВХ : ПММА = 1 : 1 (1–4, 6) и 9 : 1 (5, 7)

менной концентрации ТГФ. (Концентрационная область ТГФ ограничена снизу линией критической вязкости $c_{\eta_{kp}}$, построенной по точкам перегиба на зависимостях $\lg \eta - c$, рассчитанных по уравнению Вильяма – Ланделла – Ферри (рис. 3, кривая 3).) В точках пересечения прямых 1–4 и квадрант по правилу рычага вычислены соотношения объемов фаз, обозначенные $(m/n)_d$ (в отличие от $(m/n)_e$, вычисленных из электронно-микроскопических данных).

Зависимости $(m/n)_d$ от концентрации ТГФ представлены на рис. 5 и 6 для некоторых составов ПВХ : ПММА. Величины $(m/n)_d$ являются монотонной функцией остаточного содержания растворителя и кривые $m/n - c_{\text{TGF}}$ по существу показывают скорость перераспределения числа выделившихся фаз при постепенном удалении ТГФ из системы. Видно, что все они однотипны, с характерной областью кинетической заторможенности.

Сопоставим теперь величины $(m/n)_d$ и $(m/n)_e$. Оказалось, что их сопадение наблюдается как раз в области торможения процессов массообмена. Совпадающие значения обозначены на рис. 5 и 6 символом X. Соответствующее точкам X содержание ТГФ определяет положение фигурационных точек (таблица) на поле тройной диаграммы. Проведенная по значениям X для различных соотношений ПВХ – ПММА, линия 2 на рис. 3 определяет то место, где происходит формирование фазовой структуры, обнаруживаемой в бинарных смесях ПВХ – ПММА. Эту линию назвали линией стабилизации фазовой структуры. Смысл ее заключается в том, что она ограничивает концентрационную область на тройной фазовой диаграмме, начиная с которой уменьшение содержания растворителя не приводит к изменению составов сосуществующих фаз относительно полимерных компонентов. Можно видеть, что бинарная система ПВХ – ПММА формируется вдали от равновесия $\Pi_1 - \Pi_2$ уже при значительном содержании ТГФ, причем существенно различном для областей, обогащенных ПММА и ПВХ (84 и 55–60% соответственно).

На рис. 6 представлены графики изменения оптической плотности D , массы ТГФ, волнового экспонента, являющегося функцией размера частиц $n=f(r)$ [12] и логарифма вязкости $\lg \eta$ в зависимости от остаточного содержания растворителя в системе. Не останавливаясь подробно на анализе каждой кривой, обратим внимание на концентрационную область, где наблюдаются переломы на графиках нарастания мутности, изотермы десорб-

ции и размера частиц, обусловленные кинетическим торможением процессов диффузии при концентрировании системы. Обращает на себя внимание тот факт, что эта область хорошо совпадает с обнаруженной по данным фазового анализа и, как видно из рис. 6, в случае большого содержания в системах ПВХ лежит вблизи $c_{\eta_{kp}}$, тогда как при большом содержании ПММА $c \ll c_{\eta_{kp}}$.

Представлялось важным для понимания механизма стабилизации структуры выяснить причины столь резкого диффузионного торможения уже при значительном содержании растворителя, особенно в области, обогащенной ПММА. Для этой цели были рассмотрены концентрационные области ТГФ, где проходят линии стабилизации фазовой структуры, критической вязкости и стеклования, построенной в предположении однофазных тройных растворов (рис. 3, кривые 2, 3 и 4 соответственно), и где формируются структуры, показанные на рис. 1 и 2.

Можно видеть, что если система обогащена ПВХ, полностью растворимом в ТГФ, то линия стабилизации структуры располагается между линиями стеклования и критической вязкости. В этом случае ее местоположение лимитировано стеклованием одной из выделившихся фаз, а именно дисперсионной среды, фазовый состав которой точно определяется из диаграммы. Концентрация ТГФ, соответствующая стабилизации фазовой структуры системы, обогащенной ПММА, существенно выше той, где проходят линии $c_{\eta_{kp}}$ и стеклования, но хорошо совпадает с пределом взаиморастворимости ПММА — ТГФ. Очевидно, что здесь происходит дополнительный распад дисперсионной среды с образованием фазы, обедненной растворителем. Можно полагать, что именно фазовый распад на линии 2 рис. 3 обуславливает неоднородность частиц дисперсной фазы, показанную на рис. 2. В этом случае местоположение линии стабилизации фазовых структур, включая и область обращения фаз, лимитировано ограниченной растворимостью ПММА в ТГФ. Таким образом, совокупность экспериментальных данных показывает, что линия стабилизации фазовых структур соответствует фазовым и релаксационным переходам, имеющим место в поле тройной фазовой диаграммы.

Показанный в работе механизм формирования дисперсной фазовой структуры смеси двух аморфных стеклообразных полимеров с использованием третьего компонента (растворителя) позволяет сделать некоторые общие выводы и обсудить следствия из них.

Фазовая структура бинарной системы может формироваться из тройной вдали от равновесия $\Pi_1 - \Pi_2$ и по соотношению количеств фаз определяться равновесием $\Pi_1 - \Pi_2 - P$, устанавливающимся в поле тройной диаграммы на линии стабилизации структуры, которая проходит в той области тройной диаграммы, где происходит резкое возрастание вязкости системы, обусловленное либо фазовыми превращениями (распад фаз с образованием твердого осадка), либо стеклованием жидких фаз. Эта линия по смыслу представляет собой линию «солидуса», однако применение такого термина условно, так как в отличие от систем с кристаллизующимися компонентами, для которых эти линии определяются, найденная в настоящей работе показывает не только фазовые, но и релаксационные переходы. Сформулированные выше критерии для определения местоположения линии стабилизации структур позволяют предсказывать свойства бинарных систем из растворов на основании типов фазовых диаграмм тройных систем. В частности, можно предполагать, что неравновесная фазовая структура будет типична не только для стеклообразных, но и других полимеров в том случае, если один из компонентов ограниченно смешивается с растворителем.

Исследованный механизм формирования фазовой структуры бинарных конденсированных систем дает новый методологический подход для объяснения многих явлений, в которых так или иначе проявляется влияние растворителя. Очевидно, что при формировании полимерных материалов (волокон, пленок, покрытий) влияние растворителя на фазовую структуру будет определяться не исходной вязкостью или концентрацией раствора и

не столько скоростью испарения растворителя (если речь идет о реальных технологических условиях температуры и времени, а не о сверхбольших скоростях), а будет проявляться через соотношение линий фазового распада и стабилизации структур на тройной диаграмме, причем стабилизация структур будет определена движением фигуративной точки по кривой скорости перераспределения фаз (рис. 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Успехи химии, 1984, т. 53, № 11, с. 283.
2. Панков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М.: Химия, 1981. 272 с.
3. Leffingwell J., Thies C., Gertman H. Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 1, p. 43.
4. Jager H., Voreikamp E. J., Challa G. Polymer Commun., 1983, v. 24, p. 290.
5. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 303 с.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В. Успехи химии, 1984, т. 53, № 7, с. 53.
7. Chalykh A., Sapozhnikova I., Medvedeva L., Rubtsov A. In: Eighth Europ. Congress on Electron Microscopy. Budapest, 1984, p. 1121.
8. Лобачева Г. К., Чалых А. Е., Ильин М. И., Матвеев В. В. Каучук и резина, 1981, № 4, с. 16.
9. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., 1958, с. 285.
10. Мерцлин Р. В., Никурашина Н. И. Гетерогенные равновесия. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971, ч. 1. 195 с.
11. Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2603.
12. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1977. 176 с.
13. Андреев Н. С., Мазурин О. В., Порай-Кошиц Е. А., Роксова Г. П., Филипович В. Н. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974, с. 115.
14. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Багуева Л. И., Тывес Б. С., Шлыкова М. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1852.
15. Koningsveld R., Kleintjene L. A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, v. 61, p. 221.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
14.I.1985

THE MECHANISM OF FORMATION OF DISPERSE PHASE STRUCTURE OF POLYMER MIXTURES DURING TRANSITION FROM TERNARY (POLYMER — POLYMER — SOLVENT) TO BINARY (POLYMER — POLYMER) SYSTEMS

Chalykh A. Ye., Sapozhnikova I. N., Medvedeva L. I., Gerasimov V. K.

Summary

The disperse phase structure of the binary PVC — PMMA system being formed from the PVC — PMMA — THF solutions has been quantitatively studied. The phase diagram of the ternary system has been obtained. The binary system is shown to be formed far from the polymer-polymer equilibrium in the ternary phase diagram. The phase structure of the mixture is stabilized in the region of ternary diagram corresponding to the sharp increase of viscosity of the system related with either phase or relaxational transitions. The observed phenomenon has the general importance for moderately compatible systems obtained from solutions.