

УДК 541.64:536.7

**ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД — ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД —  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ**

**Шилов В. В., Близнюк В. Н., Могилевский Л. Ю.**

Методом широкоугловой рентгенографии определена фазовая диаграмма тройной системы ПВДФ — ПЭО — ПММА. Исследованы кинетические особенности кристаллического фазового разделения в смесях при 293 и 373 К. Из малоугловых рентгенограмм, полученных с применением техники однокоординатного детектора, рассчитаны параметры, характеризующие изменение гетерогенности смесей в процессе фазового разделения: средний размер областей гетерогенности  $l_c(t)$  и малоугловой инвариант  $Q(t)$ . Установлена взаимосвязь морфологии композиций с совместимостью полимерных компонентов в расплаве и типом зародышевого образования в системе.

Один из путей направленного изменения свойств полимер-полимерных композиционных материалов — введение в систему третьего компонента. Так, в работе [1] было показано, что третий полимерный компонент, представляющий собой сополимер, составленный из мономеров исходной бинарной смеси, может способствовать улучшению совместимости в системе, которая благодаря этому обстоятельству приобретает комплекс полезных эксплуатационных характеристик. Как было установлено Вангом и Лори, добавление ПВДФ улучшает совместимость между ПММА и полиэтилметакрилатом, которые сами по себе несовместимы [2].

Если фазовые диаграммы и другие термодинамические свойства тройных смесей, хотя и редко, являлись предметом исследований [1—4], то кинетические особенности, связанные с фазовыми превращениями таких композиций, ранее не изучали. Вместе с тем такая постановка вопроса очень важна для прогнозирования поведения композиционных материалов в эксплуатационных режимах, а введение третьего полимерного компонента в бинарную смесь дает еще один путь управления структурным состоянием и свойствами полимеров.

Цель настоящей работы — изучение влияния третьего высокомолекулярного компонента на процесс фазового разделения в полимерных смесях с одним кристаллизующимся компонентом на примере системы ПВДФ — ПЭО — ПММА. Бинарные смеси ПВДФ — ПММА и ПЭО — ПММА достаточно полно изучены [5—8]. Обе системы характеризуются фазовыми диаграммами с областью кристаллического разделения фаз, типичными для смесей с одним кристаллизующимся компонентом [3]. Смеси кристаллизующихся полимеров (ПВДФ и ПЭО) подробно не изучались, однако в литературе имеются сведения, указывающие на их несовместимость [4].

Полимерные компоненты для приготовления смесей представляли собой промышленные вещества: ПВДФ ( $M=90\,000$ ), ПЭО ( $M=20\,000$ ) и ПММА ( $M=80\,000$ ). Их предварительно очищали от примесей переосаждением с последующей длительной сушкой в вакууме. Пленочные смесевые образцы получали методом полива из раствора (в ДМФА) на фторопластовую подложку. Растворитель удаляли сначала на воздухе при 313 К, а затем в вакууме.

Фазовое состояние смесей (наличие кристаллической фазы) контролировали с помощью широкоуглового рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0. Использовали  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение и никелевый фильтр. Структурные перестройки в процессе фазового разделения изучали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. При этом использовали серийный дифрактометр КРМ-1М (шаговое сканирование детектора) и созданный в Институте кристаллографии АН СССР дифрактометр с однокоординат-

патным детектором [9]. В первом случае проводили сканирование детектора в угловом диапазоне  $0,2\text{--}2^\circ$  с шагом  $0,03^\circ$ , во втором — картина рассеяния регистрировалась в интервале  $0,08\text{--}2^\circ$  с дискретностью  $0,01^\circ$  за время  $\sim 1$  мин. Из экспериментальной кривой вычитали фоновое рассеяние с учетом поглощения в образце. Условие «бесконечности» щели выполнялось в указанном угловом диапазоне [10].

Для корректной регистрации малоугловой кривой необходимо выполнение условия квазистационарности

$$t_p \ll t_{1/2}, \quad (1)$$

где  $t_p$  — время регистрации (т. е. в нашем случае время, необходимое для получения малоугловой кривой);  $t_{1/2}$  — полупериод фазового превращения.

Из формулы следует, что стандартный дифрактометр со сканирующим по углам детектором непригоден для регистрации быстропротекающих процессов (даже при невысоких требованиях к точности измерения структурных характеристик материала и разрешению  $t_p$  составляет не меньше 20 мин [11]). Поэтому дифрактометр КРМ-1М использовали лишь для изучения процессов с полупериодом превращения порядка нескольких часов. Однако в ряде случаев фазовое разделение в полимерных смесях протекает за минуты [3, 4, 12], что требует применения более быстро действующей системы регистрации. Задача может быть решена при использовании малоуглового дифрактометра с однокоординатным детектором, позволяющего уменьшить  $t_p$  как минимум в 20 раз (зона полной рентгенографической информации при этом даже возрастает [10]). В таких измерениях съемка малоугловой кривой занимала 100 с, что давало возможность регистрировать 10—20 кривых за время фазового разделения при соблюдении неравенства (1).

Морфологию растущих в смесевых образцах микрокристаллов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100C по методу углеродных реплик с оттенением хромом [13]. Применяли предварительное травление поверхности смесей в кислородной плазме [14].

Широкоугловые дифрактограммы исходных компонентов и некоторых смесей приведены на рис. 1. Очевидно, что кристаллизующимися полимерами являются ПВДФ и ПЭО. Кристаллические рефлексы, характерные для этих двух высокомолекулярных соединений, наблюдаются при различных углах рассеяния  $2\theta$ , что позволяет идентифицировать количество и тип кристаллической фазы в случае смесевых образцов. Местоположение кристаллических рефлексов ПВДФ и ПЭО на дифрактограммах идентично литературным данным [10, 15].

На основании рентгенографических данных была построена фазовая диаграмма (рис. 2), соответствующая комнатной температуре. Черные точки обозначают исследованные составы. Сплошная линия отделяет область гетерогенных смесей от области гомогенного состояния. Кроме того, в гетерогенной области можно выделить три подобласти (разделены штриховыми линиями), а именно сплавы с единственным кристаллизующимся компонентом ПВДФ (область 2) или ПЭО (область 3) и тройные системы, находящиеся в трехфазном состоянии: кристаллическая фаза ПВДФ, кристаллическая фаза ПЭО, аморфная фаза ПВДФ — ПЭО — ПММА (область 4). Как видно из фазовой диаграммы, область гомогенных смесей (область 1) уменьшается по сравнению с таковой для бинарных систем. Таким образом, совместимость в тройной системе ПВДФ — ПММА — ПЭО ухудшается. Следует также отметить, что границы между областями фазовой диаграммы не являются резкими и могут несколько смещаться в зависимости от термической предыстории композиций.

Наиболее интересным представляется влияние, которое оказывает добавление небольших количеств третьего компонента на кинетику фазового разделения в системе. Естественно, в этой связи сравнить процесс фазового разделения в трехкомпонентной системе с таковым в бинарной смеси, например ПВДФ : ПММА = 1 : 1. Последняя была подробно исследована нами ранее [11] с точки зрения кинетики структурных перестроек при фазовом разделении жидкость — кристалл. Как следовало из рентгенографических данных, компоненты совместимы в расплаве; ниже же линии ликвидуса по температурной шкале происходит кристаллическое разделение по нуклеационному механизму. Был определен полупериод фазового превращения  $t_{1/2} = 2$  ч (при 373 К).

Для изучения кинетики фазового разделения в тройных смесях были выбраны образцы 45 ПВДФ — 10 ПЭО — 45 ПММА (I) и 30 ПВДФ — 10 ПЭО — 60 ПММА (II), поскольку они близки по составу к ранее изученной бинарной смеси ПВДФ — ПММА и поскольку такое количество

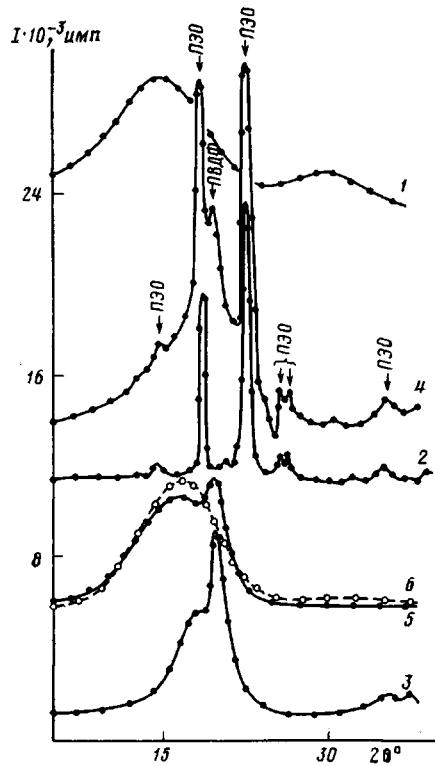


Рис. 1

Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы исходных компонентов ПММА (1), ПЭО (2), ПВДФ (3) и исходных смесей 50 ПВДФ – 30 ПЭО – 20 ПММА (4) и 1 (5); 6 – то же после закалки

Рис. 2. Фазовая диаграмма тройной системы ПВДФ – ПЭО – ПММА при 393 К с областями гомогенных состояний (1), с одним кристаллическим компонентом ПВДФ (2) и ПЭО (3) и двумя кристаллическими компонентами ПЭО и ПВДФ (4)

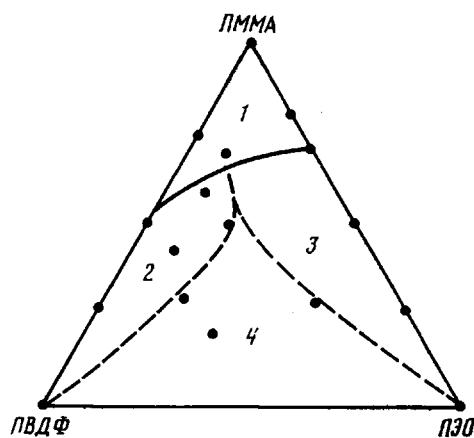


Рис. 2

ПЭО в смеси не образует отдельную кристаллическую фазу, что приводило бы к значительному усложнению рассмотрения.

Предварительную информацию о процессе фазового разделения в таких системах можно получить с помощью широкоугловой рентгенографии. Наблюдалось, как и в бинарной системе [11], исчезновение кристаллических рефлексов ПВДФ в результате закалки образцов из расплава (453 К) до 273 К. При последующем отжиге таких закаленных тройных смесей происходит частичное восстановление кристаллических пиков (а следовательно, и кристаллической фазы) ПВДФ. Причем полу-период превращения составляет  $t_{1/2} \approx 20$  ч для образца I и  $\approx 35$  ч для образца II. Отличие от бинарной смеси ПВДФ : ПММА = 1 : 1 состоит в данном случае в том, что последняя в результате закалки попадала в область фазовой диаграммы ниже температуры стеклования  $T_c$  и поэтому оставалась в структурном состоянии, характерном для расплава практически неограниченное время. В тройных же системах с небольшим содержанием ПЭО, видимо, происходит старение, т. е. медленное фазовое разделение (из-за замедления релаксационных процессов вблизи области стеклования).

Для корректного сравнения процессов разделения в тройных системах с небольшим содержанием ПЭО и в бинарных необходимо, чтобы превращение происходило при одинаковых условиях (т. е. нужно проводить отжиг, как и для смеси ПВДФ : ПММА = 1 : 1 при 373 К). Известно, что скорость протекания процесса фазового разделения (или обратный полу-период превращения,  $t_{1/2}^{-1}$ ) определяется диффузией в системе и, следовательно, зависит от температуры отжига

$$t_{1/2}^{-1} \sim D = D_0 \exp \left( -\frac{U}{RT} \right), \quad (2)$$

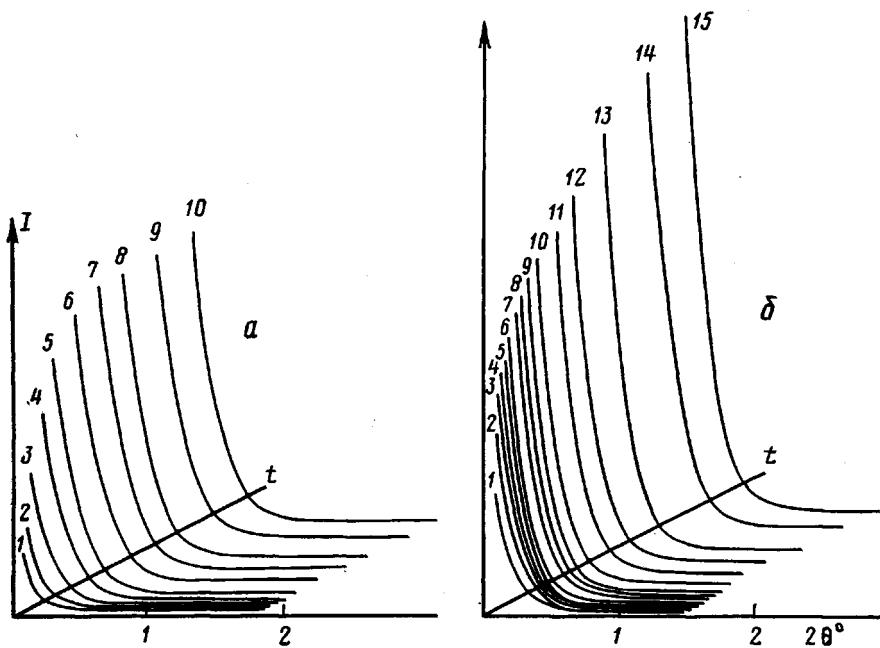


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы, полученные для смеси I (закаленной из расплава) через 1 (1), 3 (2), 6 (3), 11 (4), 16 (5), 26 (6), 36 (7), 46 (8), 61 (9) и 76 мин (10) отжига при 373 К (а) и для смеси II через 2 (1), 5 (2), 7 (3), 10 (4), 13 (5), 16 (6), 24 (7), 29 (8), 34 (9), 44 (10), 64 (11), 84 (12), 104 (13), 144 (14), 174 мин (15) отжига при 373 К (б)

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $U$  – энергия активации диффузии,  $T$  – температура,  $R$  – газовая постоянная.

Из формулы (2) следует, что должно происходить быстрое возрастание скорости процесса при увеличении температуры отжига. Действительно, оценка с использованием значения энергии активации диффузии в гибкокепенных полимерах вблизи  $T_c$   $U \sim 50$  Дж/кмоль [16] показывает, что увеличение температуры отжига от 298 до 373 К должно приводить к увеличению скорости фазового разделения в системе более чем в 50 раз. Полупериод превращения должен составить, таким образом, при 373 К не более 20 мин. Поэтому для регистрации малоугловых дифрактограмм применяли в этом случае дифрактометр с однокоординатным детектором.

На рис. 3 показано изменение вида малоугловых дифрактограмм, получаемых во время отжига при 373 К образцов I и II, предварительно закаленных из расплава (453 К) до 273 К. Интенсивность малоуглового рассеяния возрастает в процессе отжига тройных смесей аналогично процессу, происходящему в бинарных смесях ПВДФ – ПММА [11], но со значительно большей скоростью. Полупериод кристаллизации составляет для образца I 8 мин, для образца II 6 мин. Так же как и в случае бинарной системы, фазовое разделение не сопровождается появлением малоуглового рентгеновского максимума, несмотря на то что разрешение в процессе съемки было не хуже 80 нм. Это позволяет заключить, что либо средний размер растущих неоднородностей превышает разрешение малоуглового дифрактометра, либо такие неоднородности характеризуются значительным разбросом по размерам. Возможно, как это отмечается в работах [12, 17], в данном случае не удается наблюдать самую раннюю стадию разделения фаз (экспериментальные сложности из-за принципиальной невозможности осуществления температурного скачка к температуре кристаллизации за время  $t=0$ ).

На рис. 4 приведены кинетические зависимости среднего размера областей гетерогенности  $l_c$  и малоуглового инварианта  $Q$ , пропорциональ-

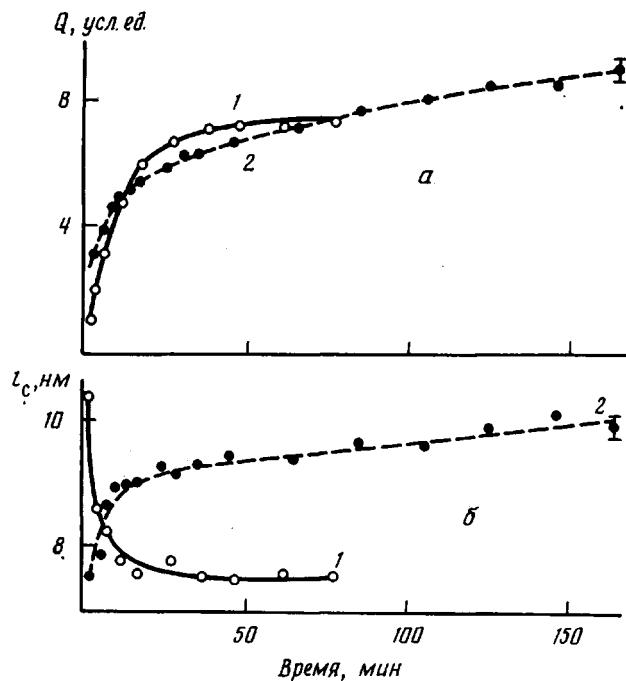


Рис. 4. Изменение со временем отжига при 373 К рассчитанных из малоугловых рентгенограмм параметров  $Q$  (а) и  $l_c$  (б) для образцов смесей I (1) и II (2)

ного среднему квадрату флюктуации электронной плотности. Эти величины, согласно работе [10], могут быть рассчитаны в случае применения щелевой коллимации из соотношений

$$l_c = \frac{1}{\pi} \frac{\int_0^{\infty} I(x) dx}{\int_0^{\infty} xI(x) dx}, \quad Q = 2\pi \int_0^{\infty} xI(x) dx,$$

где  $x=2 \sin \theta / \lambda$ ;  $\lambda$  — длина волны применяемого излучения;  $I(x)$  — интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния.

Зависимости  $Q(t)$ , представленные на рис. 4, а, позволяют определить полупериод превращения  $t_{1/2}$ . Сравнение с аналогичными данными для бинарной смеси [11] позволяет отметить уменьшение этой величины от  $t_{1/2}=120$  мин до значения  $t_{1/2}=8$  (I) и 6 мин (II). Резкое уменьшение  $t_{1/2}$  происходит и по сравнению с временем кристаллизации тройных смесей при комнатной температуре, что закономерным образом следует из соотношения (2).

Были рассчитаны температуры стеклования смесей по аддитивной формуле, предложенной Кочманом [18]. Такой расчет должен быть корректным по крайней мере для закаленных гомогенных смесей, в которых высокомолекулярные компоненты совмещены на сегментальном уровне. Оказалось, что температуры стеклования данных тройных смесей не сильно отличаются от  $T_c$  для бинарной системы ПВДФ : ПММА = 1 : 1 (298 К) и составляют  $T_c=289$  К для образца I и 311 К для образца II. Поэтому объяснением резкого ускорения фазового разделения кристаллического типа в тройных системах по сравнению с бинарной следует, вероятно, считать гетерогенный характер зародышеобразования.

Остановимся подробней на форме кинетических зависимостей параметров гетерогенной структуры (рис. 4). Малоугловой инвариант  $Q$  для образца I растет со временем отжига по экспоненциальному закону с вы-

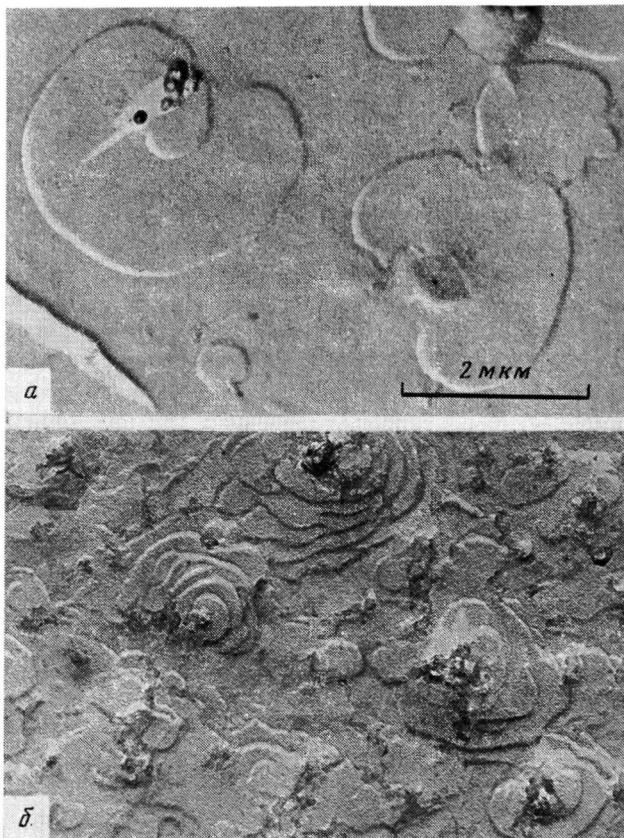


Рис. 5. Микрофотографии реплик с поверхности тройных смесей I (а) и II (б)

ходом на насыщение через  $\sim 15$  мин отжига. Для смеси II наблюдается первоначальное возрастание  $Q$  по такому же закону, причем более интенсивное, чем для смеси I. Затем экспоненциальный рост переходит в линейный, а выход на насыщение так и не наблюдается вплоть до 150 мин отжига.

Отмеченные особенности кинетики фазового разделения в тройных смесях разного состава связаны, по-видимому, с морфологическим фактором. На рис. 5 представлены микрофотографии реплик с поверхности образцов I и II. Надмолекулярная организация первого из них характеризуется наличием пластинчатых монокристаллов ПВДФ размером 2–7 мкм, а во втором случае имеются террасовидные микрокристаллы со средним размером  $\sim 1$  мкм. Различие, наблюдаемое в зависимостях  $Q(t)$ , для этих смесей можно попытаться связать с различиями в величине и форме микрокристаллов ПВДФ. Так, липкий участок на кривой  $Q(t)$  для образца II (отсутствующий на аналогичной зависимости для образца I) разумно связывать с образованием особой террасной морфологии. В этом случае происходит сравнительно продолжительное усовершенствование первоначально возникших микрокристаллов, заключающееся в парацивании новых ступеней при образовании террас. Напротив, рост более крупных пластинчатых кристаллов в образце I происходит с большим полуperiодом превращения, но без дополнительного этапа, связанного с совершенствованием кристаллической структуры.

Из рис. 4, б следует различный характер зависимостей  $l_c(t)$  в исследуемых тройных системах. В частности, для смеси II наблюдается возрастание  $l_c$  подобно тому, как это было установлено для бинарной смеси ПВДФ : ПММА = 1 : 1 [11]. В смеси I, напротив, происходит первоначальное уменьшение этого параметра в  $\sim 1,5$  раза, после чего он остается

неизменным в процессе отжига. Если исходить из того, что процесс фазового разделения в смеси II, как и в бинарной системе, является диффузионно-контролируемым, то кинетическую зависимость  $l_c(t)$ , наблюдавшую для образца I, следует связывать с реализацией иного механизма формирования микрообластей ПВДФ. Возможно, кристаллизация ПВДФ в последнем случае происходит в микрообластях, обогащенных ПВДФ и существующих в системе уже на стадии расплава. Уплотнение и изменение формы таких доменов с последующей кристаллизацией ПВДФ может приводить к наблюдаемому уменьшению среднего размера областей гетерогенности. Полученные результаты свидетельствуют о некоторой несовместимости компонентов в расплаве для образца I в отличие от образца II. Следует отметить, что существование отмеченных гетерогенных образований в расплаве образца I никак не проявляется на соответствующих рентгенограммах (рис. 1, 3). Можно поэтому предположить, что указанные домены имеют размер, превышающий разрешение малоуглового дифрактометра ( $>80$  нм) и аморфную природу.

Таким образом, в отличие от ситуации, когда в систему несовместимых полимеров добавляется третий, попарно совместимый с исходными, в данном случае введение небольших количеств полимера, совместимого лишь с одним из исходных, приводит к сужению области гомогенных составов на фазовой диаграмме. При этом даже составы, которые можно рассматривать как квазибинарные (т. е. с небольшим содержанием третьего полимера), проявляют существенные отличия от бинарных смесей и в отношении структуры и в плане кинетики ее эволюции при фазовом переходе из однодофазного состояния к двухфазному (в настоящей работе не рассматривался более сложный случай образования трехфазных смесей при одновременной кристаллизации ПВДФ и ПЭО). Особенность влияния ПЭО на кинетику фазового превращения (кристаллизации) в смесях (ПВДФ – ПММА) – ПЭО заключается в значительном ускорении процесса при небольшой вариации температуры стеклования, являющейся, как известно, фактором, лимитирующим подвижность полимерных цепей и, следовательно, скорость процесса разделения фаз. Такое отличие в поведении тройных смесей ПВДФ – ПММА – ПЭО по сравнению с бинарной смесью ПВДФ – ПММА объясняется нами как результат изменения типа зародышеобразования. Активными центрами нуклеации образования кристаллической фазы ПВДФ из квазигомогенной смеси ПВДФ – ПЭО – ПММА служат области аморфного ПЭО, присутствующие в системе как в жидким (расплавленном), так и в твердом состоянии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D'Orazio L., Greco R., Martuscelli E. // Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties. V. 2./Ed. by Martuscelli E. N. Y., L., 1984. P. 127.
2. Wang F. W., Loury R. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 2. P. 205.
3. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T. Polymer-Polymer Miscibility. L., 1979. P. 370.
4. Краузе С. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмана С. М., 1981. С. 26.
5. Nishi T., Wang T. T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 909.
6. Paul D. R., Barlow J. W., Bernstein R. E., Wahrmund D. C. // Polymer Engng and Sci. 1978. V. 18. № 16. P. 1225.
7. Martuscelli E., Canetti M., Vicini L., Seves A. // Polymer. 1982. V. 23. № 3. P. 331.
8. Martuscelli E. // Polymer Engng and Sci. 1984. V. 24. № 8. P. 563.
9. Могилевский Л. Ю., Дембо А. Т., Свергун Д. И., Фейгин Л. А. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 3. С. 587.
10. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. С. 296.
11. Близнюк В. Н., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 133.
12. Russell T. P., Warburton W., Hadzitoniou G. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 413.
13. Техника электронной микроскопии/Под ред. Кэя Д. М., 1965. С. 406.
14. Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Безрук Л. И. // Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975. С. 3.
15. Гальперин Е. Л., Космынин Б. П. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1432.

16. Hashimoto T., Tsukahara Y., Kawai H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 703.  
17. Binder K. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 12. P. 6387.  
18. Couchman P. R. // Phys. Letters A. 1979. V. 70. P. 155.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Институт кристаллографии  
им. А. В. Шубникова АН СССР

Поступила в редакцию  
14.X 1986

PHASE SEPARATION IN THE POLYVINYLDENE  
FLUORIDE — POLYETHYLENE OXIDE — POLYMETHYL  
METHACRYLATE SYSTEM

Shilov V. V., Bliznyuk V. N., Mogilevskii L. Yu.

S u m m a r y

The phase diagram of the triple PVDF — PEO — PMMA system has been derived using the wide-angle X-ray analysis method. The kinetic features of crystalline phase separation in the mixtures were studied for 293 and 373 K. The parameters characterizing the change of mixtures heterogeneity during phase separation (average size of heterogeneity regions  $l_c(t)$  and small-angle invariant  $Q(t)$ ) were calculated from the small-angle X-ray patterns obtained using the one-coordinate detector technique. The correlation between compositions morphology and compatibility of polymer components in melt and the type of nucleation in a system was found.