

10. Reddi C. R. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 32.
11. Tsimpris C. W., Suryanaryan B., Mayham M. // J. Polymer. Sci. A-2. 1972. V. 10. № 9. P. 1837.
12. Коренман Н. М. Фотометрический анализ. М., 1975. С. 167.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.V 1987

УДК 541.64 : 536.7

СТЕКЛОВАНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ

Шибанов Ю. Д., Раджабов Т. М.

В смесях полимеров с сильно различающимися температурами стеклования T_g часто встречается ситуация, когда критическая температура смешения находится в интервале между T_c компонентов или вблизи нее. В таких системах стеклование может влиять на процесс расслаивания. Возможны две основные ситуации: смесь обладает либо ВКТС, либо НКТС. Первый случай обнаружен и исследовался в работах [1–4]. Настоящая работа посвящена исследованию наложения расслаивания с НКТС и стеклования.

Объектом исследования служила смесь полиариленсульфоноксида (ПАСО) с $M_n = 4,4 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 2,28$ и ПЭО с $M_n = 7,5 \cdot 10^4$. Содержание ПЭО в смеси составляло 40 вес. %. Смесь готовили смешением через общий растворитель (ТГФ) с последующим его выпариванием на воздухе и откачкой в вакууме при 340 К в течение 2 сут.

Границу расслаивания строили по точкам помутнения. Скорость изменения температуры составляла 0,05 град/мин (описание метода дано в работе [5]). Динамические механические свойства твердых пленочных образцов изучали методом акустического резонанса на продольных волнах (метод и устройство описаны в работе [6]). Вязкость расплава при различных температурах исследовали на ротационном вискозиметре ПИРСП-03 с рабочим узлом конус – плоскость при заданных скоростях сдвига в диапазоне $8,62 \cdot 10^{-2}$ – $0,116$ об/с. По кривым течения определяли значения наибольшей ньютоновой вязкости. Температуру плавления ($T_{пл}$) и T_c определяли методом ДСК при скорости нагревания 20 град/мин. Образцы для ДСК перед исследованием отжигали в однофазной области и затем долго выдерживали при комнатной температуре.

Фазовая диаграмма характеризуется наличием НКТС (рис. 1). В однофазной области смесь является жидкостью. При переходе из однофазной области в двухфазную смесь распадается на две фазы. В этой работе не исследован механизм распада, однако с большой вероятностью можно считать, что в смеси с 40 % ПЭО происходит спинодальное разделение. Если изображающая точка находится в двухфазной области ниже точки Г с координатами T_r , x_r (для данной смеси $T_r \approx 393$ К, $x_r \approx 7\%$ ПЭО), то вязкости фаз должны сильно различаться из-за различия T_c -компонентов. Если же система переводится из однофазной области в двухфазную выше T_r , одна из фаз, на которые распадается смесь при расслаивании, должна застеклиться уже в процессе распада, затормаживая тем самым фазовое разделение на определенной стадии. T_c этой фазы должна находиться (несколько выше) температуры отжига $T_{отж.}$.

Действительно, увеличение температуры в однофазной области приводит к обычному снижению вязкости (рис. 2). При пересечении границы расслаивания вязкость начинает быстро возрастать и достигает значений, характерных для вязкости расплава вблизи T_c . При температурах > 370 К вязкость увеличивается настолько, что ее невозможно измерить использованным методом, и образец превращается в хрупкое стекло белого цве-

та. Об отсутствии химического сшивания свидетельствует легкая растворимость стекла в ТГФ и размягчение его при повышении температуры. Таким образом, состояние смеси выше $T_{\text{пл}}$ можно разбить на четыре температурные области: однофазную (между $T_{\text{пл}}$ и температурой расслаивания T_p); двухфазную (между T_p и T_r); двухфазную с застеклованной фазой (между T_r и температурой стеклования этой фазы T_c'); двухфазную (выше T_c').

Механические свойства (рис. 3) смесей, закаленных из различных областей до комнатной температуры с последующей длительной выдержкой (в течение нескольких суток), в твердом состоянии различны. С уве-

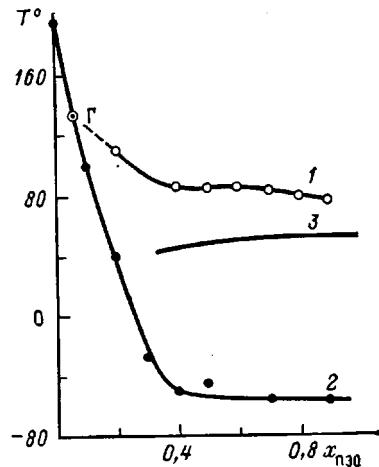


Рис. 1

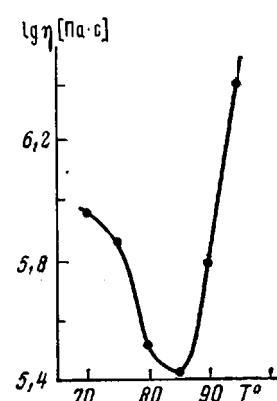


Рис. 2

Рис. 1. Фазовая диаграмма смеси ПАСО+ПЭО: 1 – кривая точек помутнения, 2 – T_c смеси, охлажденной из однофазного состояния, 3 – $T_{\text{пл}}$

Рис. 2. Зависимость наибольшей ньютоновой вязкости η от температуры для смеси с содержанием ПЭО 40 вес.%

личением $T_{\text{отж}}$ (время отжига во всех случаях составляло 1 ч) модуль Юнга при температурах < 310 К уменьшается, что можно связать с увеличением рыхлости межмолекулярной упаковки. Жесткость образцов, отожженных ниже T_r , падает при $T_{\text{пл}}$ ПЭО (330 К). Наиболее важной особенностью образца, отожженного выше T_r , является сохранение жесткости до 360 К. При этой температуре образец рвется под действием небольшой растягивающей нагрузки [6]. Сохранение жесткости, по-видимому, связано с образованием при $T_{\text{отж}}$ спинодальной структуры типа взаимопроникающих сеток, одна из которых стекнуется на определенной стадии фазового разделения. Застеклованная сетка определяет сохранение жесткости образца выше $T_{\text{пл}}$ ПЭО. Заметим, что смесь, отожженную выше T_r , уже нельзя перевести в однофазное состояние изменением температуры.

Для всех трех образцов на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ наблюдается переход при ~ 260 К. Причиной его появления является торможение на определенной стадии кристаллизации ПЭО стеклованием аморфной фазы, которое происходит в результате ее обогащения компонентом с высокой T_c . Поскольку кристаллизацию осуществляли при комнатной температуре, переход, связанный с расстекловыванием аморфной фазы, окружающей кристаллиты, должен проявляться вблизи комнатной температуры. Тем не менее расстекловывание начинается при более низких температурах. Скачкообразное изменение температурного коэффициента модуля Юнга происходит при ~ 230 К. Поскольку образцы нагревали медленно (1–2 град/мин), после начала расстекловывания ПЭО может докристаллизовываться, увеличивая тем самым T_c аморфной фазы. Таким образом,

T_c аморфной фазы, из которой идет кристаллизация ПЭО, должна возрастать по мере нагревания образца и наблюдается только в области плавления ПЭО. Переход при 260 К, вероятно, обусловлен началом проявления сегментальной подвижности.

Пик при 330 К в образце, отожженном в области $>T_g$, связан с плавлением ПЭО. Рост $\tan \delta$ при >330 К связан с размягчением аморфной фазы, застекловавшейся во время отжига при 400 К.

Наложение расслаивания при НКТС со стеклованием обнаружено, по-видимому, пока только на смесях ПЭО с полиэфирсульфонами. Такое наложение приводит к стеклованию при повышении температуры. Так

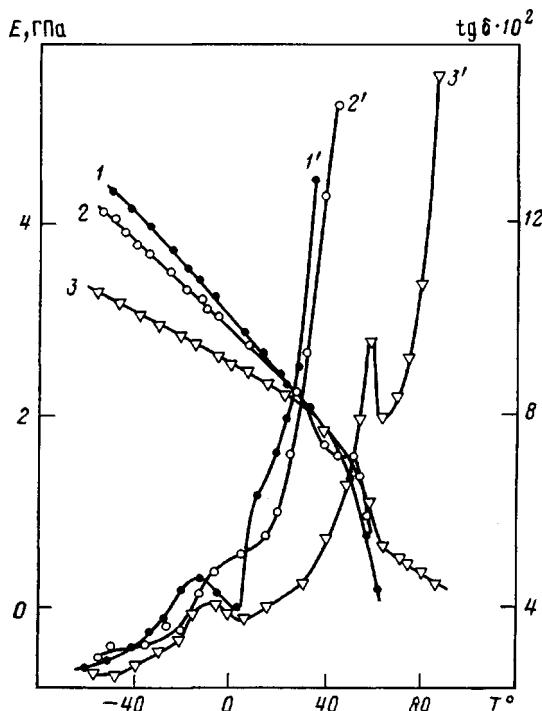


Рис. 3. Зависимость динамического модуля Юнга E (1–3) и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ ($1'$ – $3'$) от температуры после отжига образца при $T_{\text{отж}}=353$ ($1, 1'$), 373 ($2, 2'$) и 400 К ($3, 3'$). 1, $1'$ – однофазная область; 2, $2'$ – двухфазная область между T_p и T_g ; 3, $3'$ – двухфазная область выше T_g

как подобные смеси используют для получения ультрафильтрационных мембран [7], описанное явление можно использовать для управления их свойствами, в частности для увеличения теплостойкости.

Авторы благодарят Ю. К. Годовского за внимание и участие в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nojima S., Nose T. // Polymer J. 1982. V. 14. P. 269.
2. Шибанов Ю. Д. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982. 230 с.
3. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 339.
4. Shibanov Yu. D., Godovsky Yu. K. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 202.
5. Шибанов Ю. Д., Раджабов Т. М., Комаричева Л. И., Годовский Ю. К. // Композиционные полимерные материалы. 1987. Т. 32. С. 28.
6. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 464.
7. Walsh D. I., B. Singh V. // Makromolek. Chem. 1984. В. 185. № 9. С. 1979.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11.V 1987