

УДК 541.64:536.7

А. Е. Чалых, В. П. Дмитренко, Г. С. Головкин, А. Е. Рубцов

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИКАПРОАМИД — АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ

Методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа изучены особенности взаимодиффузии и фазового равновесия в системах поликапроамид — поли-*m*-фениленизофталамид и поликапроамид — поли-*n*-амидобензимидазол при формировании переходного слоя в условиях переработки органопластиков. Показано влияние температуры, давления и времени термообработки на протяженность диффузионных зон и кинетику их формирования. Определены параметры растворимости и взаимодиффузии компонентов в системах и построены диаграммы фазового состояния.

Развитие методов аналитической электронной микроскопии позволяет исследовать процессы взаимодиффузии и фазового равновесия систем, близких по своему химическому строению и обладающих достаточно малой взаимной растворимостью, а главное, небольших по размерам и протяженности диффузионных зон [1]. Как показано в работах [2—4], анализ концентрационного распределения компонентов в зоне сопряжения полимеров позволяет получать достаточно полную информацию и о диффузионных константах, и о взаиморастворимости компонентов.

В настоящей работе приведены результаты исследования взаимодиффузии в системах, компоненты которых относятся к ароматическим и алифатическим ПА. Заметим, что данная информация имеет принципиальное значение для понимания процессов, развивающихся на границе раздела фаз в композиционных материалах на основе термоцластов, армированных высокомодульными органическими волокнами [5, 6]. Результатом взаимодиффузии компонентов органопластиков являются формирование протяженного переходного слоя, увеличение прочности сцепления матричной фазы с волокном вплоть до уровня, соответствующего когезионному характеру разрушения композиции, повышение трансверсальной прочности волокон наполнителя и материала в целом, изменение условий протекания релаксационных процессов в матричной и армирующей фазах [7—9].

Исследовали термоплавкие волокна из поликапроамида (ПКА) диаметром 200 мкм ($M=1,8 \cdot 10^4$, степень кристалличности $\alpha=36\%$, т. пл. 488 К, $T_c=313$ К), термостойкие волокна из кристаллизующегося поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИА) и поли-*n*-амидобензимидазола (ППАБИ) аморфной структуры.

Молекулярная масса ПМФИА и ППАБИ $3 \cdot 10^4$ и $3,5 \cdot 10^4$ соответственно (исходная с ПМФИА 20%), т. пл. 675 и 650 К, $T_c=545$ и 453 К соответственно [10, 11]. Изготовление образцов (контактирование полимеров) осуществляли горячим прессованием с использованием тканых полуфабрикатов при 503, 533 и 563 К и $p=0,5$; 5; 10 и 15 МПа по методике, описанной в работе [5]. Время термообработки (прессования) составляло от 5 до 50 мин. Для исследования зон сопряжения ПКА с ПМФИА и ППАБИ методами электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на ультрамикротоме получали срезы, поверхность которых в одной серии экспериментов подвергали травлению в плазме кислородного ВЧ-разряда и исследовали с помощью одноступенчатых углеродно-платиновых реплик, в другой — контрастировали в парах брома при нормальной температуре в течение 5—6 мин. В исследованных нами ПА бромом контрастирует преимущественно алифатические участки макромолекул.

На рис. 1 приведена калибровочная зависимость, демонстрирующая изменение интенсивности характеристического рентгеновского излучения L_{Br} -линии брома I_{Br} в зависимости от количества алифатических участков в цепях ПА. Можно видеть, что между I_{Br} и количеством алифатических участков соблюдается линейная зависимость. Для ароматических ПА в выбранном режиме контрастирования интенсив-

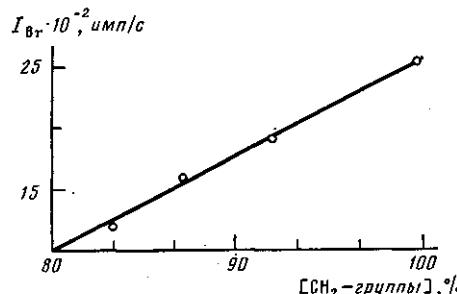


Рис. 1. Зависимость I_{Br} в алифатических ПА от содержания CH_2 -групп в пересчете на аморфную фазу



Рис. 2. Кривые распределения концентрации ПКА в системе ПКА - ПМФИА, $T=503$ (1), 533 (2) и 563 К (3); $\tau=35$ мин; $p=5$ МПа

ность I_{Br} находится на уровне фона. Данная зависимость была использована при построении концентрационных профилей в зонах сопряжения полимеров.

Информацию об изменении интенсивности характеристического излучения при переходе от одного компонента к другому получали, сканируя поверхность среза после контрастирования электронным зондом вдоль направления диффузии. Для регистрации I_{Br} использовали спектрометр «Кечех» энергетической дисперсии. Запись проводили при ускоряющем напряжении 9 кВ, токе 10^{-10} А.

Данный режим просмотра обеспечивал практическое неизменное состояние поверхности и компонентов в течение времени, на порядок превышающего время регистрации концентрационного профиля. Поскольку размеры зоны диффузии не превышают 3–6 мкм, а размер зоны генерации рентгеновского излучения составляет 1,5 мкм, в экспериментально найденные профили были внесены поправки, учитывающие их уширение за счет инструментальной функции по методике, описанной в работе [12]. О структуре ПКА и ПМФИА в композиции судили по результатам рентгеноструктурного анализа, который проводили на установке ДРОН-2 ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda=1,54$ Å). Поскольку дифракционные максимумы ПМФИА и ПКА хорошо разрешены, методом Германса – Вейдингера [13] рассчитывали α каждого из компонентов.

Типичные концентрационные профили, характеризующие распределение компонентов в зоне контактирования ПА, приведены на рис. 2, где одним штрихом обозначен ароматический ПА, а двумя – ПКА. Можно видеть, что они состоят из трех участков: двух крайних ($0 < \phi_i < \phi_i'$ и $\phi_i'' < \phi_i < 1$; ϕ_i – объемная доля ПКА), в пределах которых происходит плавное изменение состава, и среднего ($\phi_i' \leq \phi_i \leq \phi_i''$), на котором наблюдается практически скачкообразное изменение концентрации при переходе от ϕ_i' к ϕ_i'' . Сопоставление концентрационных профилей с морфологической картиной (рис. 3) показывает, что размеры фазовой границы, которая на микрофотографиях выявляется достаточно четко в виде ступени (ее прохождение связано с различными скоростями травления w ПКА, ППАБИ и ПМФИА в плазме кислородного ВЧ-разряда $w' = 0,09$; $w'' = 0,234$ мг/см²·мин), по морфологическим данным, составляют 50 нм, что существенно ниже протяженности области скачкообразного изменения концентрации (500 нм). Это различие объясняется тем разрешением, которое удается в настоящее время реализовать на массивных образцах методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа [1].

Дополнительная идентификация природы различных участков концентрационных профилей была проведена по результатам исследования их кинетической стабильности. Установлено, что при увеличении времени термического отжига при всех давлениях крайние области составов увеличивают свои размеры в соответствии с уравнением

$$\delta_i = \beta \sqrt{\tau D_i}, \quad (1)$$

где δ_i – координата; D_i – коэффициент диффузии; β – постоянная, равная двум и связанныя с концентрацией фигуративной точки, описывающей ки-

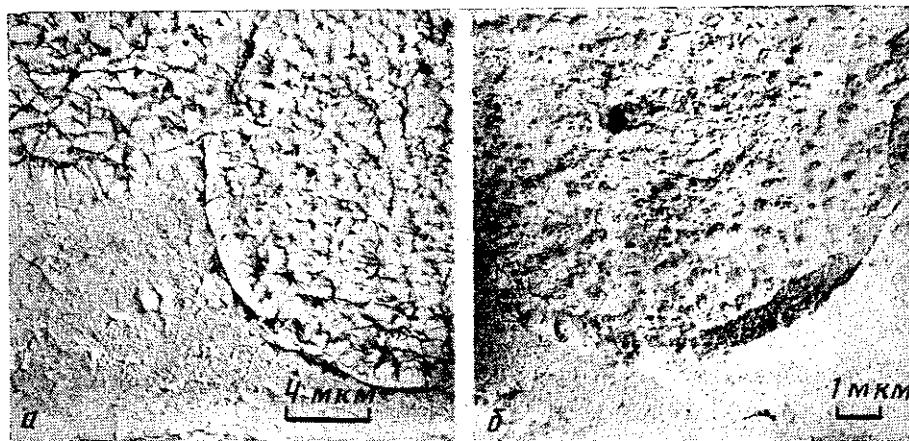


Рис. 3. Микрофотографии углеродно-платиновых реплик с поверхности поперечных срезов систем ПКА – ПМФИА (а) и ПКА – ППАБИ (б) после травления в плазме кислородного разряда

нетическую стабильность диффузионных участков зоны сопряжения полимеров. В отличие от них участки концентрационного профиля, относящиеся к фазовой границе, сохраняют свои размеры неизменными.

Концентрационные профили были использованы для получения информации о коэффициентах диффузии и составах существующих фаз (ϕ_1' , ϕ_1'') по методике, описанной в работах [2, 3]. Поскольку $T_{\text{пл}}$ ПМФИА после термического отжига смесей оставалась практически неизменной, как и степень кристалличности (20%), правомерен вывод о том, что диффузия расплава ПКА в ПМФИА происходила преимущественно в аморфную фазу жесткоцепного полимера. Типичные диаграммы состояния в исследованных системах приведены на рис. 4. При построении кривой растворимости ПКА в ПМФИА, соответствующей аморфному расслоению, экспериментально найденные значения составов существующих фаз (ϕ_1' – объемная доля ПКА, растворившегося в ПМФИА) пересчитывали на аморфную фазу ароматического ПА по уравнению [14]

$$\phi_1'_{\text{ам}}(1-\alpha)^{-1}, \quad (2)$$

где α – степень кристалличности ПМФИА. При этом предполагалось, что кристаллиты вносят лишь аддитивное изменение растворимости компонентов.

Можно видеть (рис. 4), что с повышением температуры взаиморастворимость в обеих исследованных системах увеличивается. Это позволяет нам отнести системы ПКА – ПМФИА и ПКА – ППАБИ в системах с ВКТС. Следует отметить, что изомерное положение амидных групп в макромолекулах ароматических ПА мало сказывается на их растворимости в расплавах ПКА. Так, если при 563 К для системы ПКА – ПМФИА составы существующих фаз равны $\phi_1'=0,23$, $\phi_1''=0,75$, то в системе ПКА – ППАБИ при той же температуре $\phi_1'=0,25$, $\phi_1''=0,75$. Давление

Значения параметров растворимости и взаимо

Система	Φ_{K1}	Температура совмещения, К					
		503		533		563	
		χ_{4a}	χ_{4b}	χ_{4a}	χ_{4b}	χ_{4a}	χ_{4b}
ПКА-ПМФИА	0,463	0,0179	0,0176	0,0165	0,0167	0,0156	0,0158
ПКА-ППАБИ	0,445	0,014	0,013	0,0125	0,0115	0,0108	0,0104

* Индексы 1 и 2 соответственно относятся к ПКА и ароматическому ПА.

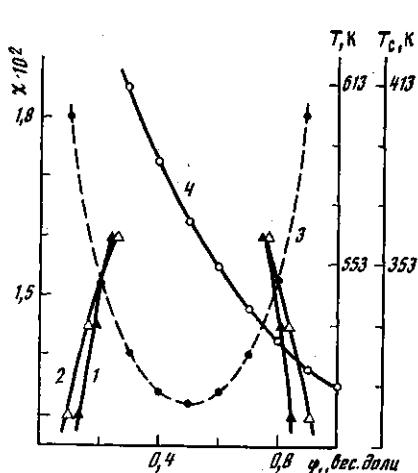


Рис. 4

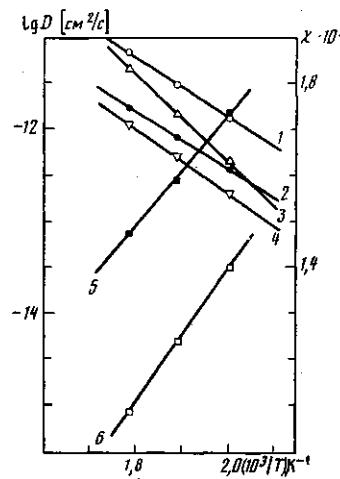


Рис. 5

Рис. 4. Диаграмма фазового состояния систем ПКА – ПМФИА (1), ПКА – ППАБИ (2); расчетная бинодаль в системе ПКА – ПМФИА (3), полученная с использованием уравнения (5); T_c смеси ПКА – ПМФИА (4)

Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ПКА в ПМФИА (1) и ППАБИ (2); ПМФИА (3) и ППАБИ (4) в ПКА; 5, 6 – параметры взаимодействия в системах ПКА – ПМФИА и ПКА – ППАБИ соответственно

в исследованном диапазоне практически не сказывалось на характере концентрационных профилей и взаимной растворимости компонентов.

Диаграммы фазового состояния (аморфного равновесия) исследованных систем симметричны. Критические концентрации смешения Φ_{k1} , полученные пересечением линий, соединяющих средние точки конод с осью абсцисс, близки 0,5. Такое определение Φ_{k1} вполне корректно, поскольку эта линия параллельна оси ординат. Заметим, что величины Φ_{k1} хорошо согласуются с расчетом по уравнению Флори – Хаггинса – Скотта (таблица)

$$\Phi_{k1} = \frac{x_1^{\frac{1}{2}}}{x_1^{\frac{1}{2}} + x_2^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

Здесь x_1 и x_2 – степени полимеризации компонентов в единицах сравнительного объема, равные $x_i = \frac{V_i}{V_s} X_i$, где V_i – мольный объем полимера,

равный соответственно для ПКА, ПМФИА и ППАБИ 107,2; 180,8 и 247,3 см³/моль; V_s – сравнительный объем (100 см³/моль); X_i – степень полимеризации полимеров, равная соответственно 159, 126 и 107.

Параметр взаимодействия «сегментов» ПКА и ароматических ПА (таблица) рассчитывали, используя уравнения бинодали [15],

диффузии в системах ПКА – ПМФИА и ПКА – ППАБИ

χ_k	ВКТС, К	E_D^{1-2} *, кДж/моль	E_D^{2-1} , кДж/моль	A^{1-2} , см²/с	A^{2-1} , см²/с
0,0102	713	64,8	94,4	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6,85 \cdot 10^{-5}$
0,0095	633	57,8	69,5	$4,75 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$

$$\ln \varphi_1' + (1-x_1/x_2)\varphi_2' + x_1\chi\varphi_2'^2 = \ln \varphi_1'' + (1-x_1/x_2)\varphi_2'' + x_1\chi\varphi_2''^2, \quad (4a)$$

$$\ln \varphi_2' + (1-x_2/x_1)\varphi_1' + x_2\chi\varphi_1'^2 = \ln \varphi_2'' + (1-x_2/x_1)\varphi_1'' + x_2\chi\varphi_1''^2, \quad (4b)$$

где χ — параметр взаимодействия полимеров. Оказалось, что исследованные системы подчиняются сравнительно простым закономерностям. Так, χ , рассчитанные по уравнениям (4a) и (4b), практически совпадают (таблица). Это означает, что $\chi \neq f(\varphi_i)$, т. е. не зависит от концентрации, — факт для полимерных систем сравнительно редкий [16]. Температурная зависимость χ в координатах $\chi - 1/T$ представляет собой прямую линию. Энтропийная составляющая $\chi(\chi_s)$, полученная экстраполяцией этой зависимости к $1/T \rightarrow 0$, по абсолютной величине чрезвычайно мала. Это в свою очередь означает, что за фазовое равновесие в системах ПКА — ПМФИА и ПКА — ППАБИ ответственно энергетическое взаимодействие фрагментов макромолекул алифатических и ароматических ПА. Поскольку диаграммы состояния симметричны, а χ является простой функцией температуры, для расчета бинодальных кривых, соответствующих аморфному расслоению, можно воспользоваться уравнением

$$\chi = \left(\ln \frac{1-\varphi_1'}{\varphi_1'} \right) \frac{1}{x_1(1-2\varphi_1')} - \frac{1-x_1/x_2}{x_1}, \quad (5)$$

которое следует из выражения (4a) и соотношения $\varphi_1' = 1 - \varphi_1''$ между составами сосуществующих фаз. Результаты расчетов представлены на рис. 4 в виде штриховых кривых. Используя температурную зависимость χ (рис. 5) и рассчитывая критическое значение χ_c по уравнению [15]

$$\chi_c = \frac{1}{2} [1/x_1'' + 1/x_2'']^2, \quad \text{оценели значения ВКТС (таблица). Можно видеть,}$$

что $\text{ВКТС} > T_{\text{пл}}$ ПМФИА и соизмерима с $T_{\text{пл}}$ ППАБИ. Наконец, по уравнению

$$T_{\text{пл}} - T_{\text{пл}} = -T_{\text{пл}} (V_2/\Delta H_2) RT (\chi/V_1) \varphi_1'^2, \quad (6)$$

заимствованному из работы [16], где ΔH_2 — теплота плавления ПМФИА, равная 74,9 кДж/моль, была рассчитана зависимость состав — температура плавления смеси ПКА — ПМФИА. Смещение полимеров должно приводить к сравнительно небольшому (3–5 К) понижению $T_{\text{пл}}$ ароматических ПА.

С использованием уравнения Келли — Бики [17] были рассчитаны зависимости T_c смесей в объеме диффузационной зоны от состава сосуществующих фаз. Результаты расчета для системы ПКА — ПМФИА представлены на рис. 4 и хорошо согласуются с результатами исследования релаксационных свойств композиций методами диэлектрической и механической спектроскопии [9]. Одновременно было отмечено пластифицирующее действие ПКА в процессе диффузии в ПМФИА, проявляющееся в понижении на 10 К температуры максимума дипольно-групповых потерь ароматического ПА (β -релаксация), равной 200 К. В соответствии с установленным мнением [18] сближение максимумов релаксационных переходов компонентов смеси является следствием истинного частичного взаиморастворения в объеме переходного слоя.

Информация о коэффициентах диффузии представлена на рис. 5. Анализируя эти данные, можно видеть, что D , как и в других полимер-полимерных системах, изменяются с изменением температуры от 10^{-11} до 10^{-13} см²/с по экспоненте. Значения энергии активации диффузии компонентов систем E_D , рассчитанные по экспериментальным данным, приведены в таблице. Следует отметить, что системы ПКА (расплав) — ароматические ПА на сегодняшний день — исключение из общего правила. Установлено, что для расплавов гибкоцепных полимеров E_D близки к энергиям активации вязкого течения E_η той матрицы, в которой осуществляется трансляционное перемещение молекул диффузанта. В нашем случае, с одной стороны, E_D ПКА, дифундирующего в ПМФИА или ППАБИ, в 6–7 раз меньше E_η течения ПМФИА ($E_\eta = 644,8$ кДж/моль), во столько же раз меньше энергии активации кооперативного процесса

сегментальной подвижности (α -переход) $E_a=644,8$ кДж/моль [10], но близка энергии активации низкотемпературного β -перехода ($E_b=62,4$ кДж/моль) [10]. С другой стороны, E_a ПМФИА, диффундирующего в расплав ПКА, близка E_b ПКА, равной 41,6 кДж/моль. При этом существенно, что предэкспоненциальные множители A (таблица), связанные с энтропией процесса активации, в том и другом случаях близки между собой. В совокупности эти результаты означают, что в элементарном акте диффузии принимают участие не сегменты жесткоцепных ПМФИА и ППАБИ, а небольшие участки молекулярных цепей, перемещение которых в пространстве требует сравнительно низких энергий активации.

Образование диффузионной зоны изменяет характер разрушения композиций. При низких температурах и небольших временах прессования возникающие после выдергивания волокон из матрицы ПКА кратеры имеют размеры, совпадающие с диаметром исходного волокна. При температурах и временах прессования, когда возникают достаточно протяженные диффузионные зоны, размер кратеров уменьшается и совпадает с положением фронта расплава ПКА, диффундирующего в объем волокна из ароматического ПА. Можно полагать, что макромолекулы ПКА, заполняя меж- и внутрифибрillярное пространство армирующих волокон, увеличивают межфибрillярное взаимодействие, понижают дефектность структуры, что, в конечном счете, повышает сдвиговую и трансверсальную прочность приповерхностного слоя [19].

Таким образом, в полимер-полимерных системах ПКА – ароматические ПА в условиях получения органопластиков формируются развитые диффузионные зоны, поскольку компоненты термодинамически совместимы и образуют растворы. По классификации фазовых равновесий в полимерных системах С. П. Папкова [20], эти растворы следует отнести к диаграммам восьмого типа: два кристаллизующихся полимера, развитая область аморфного расслоения, которая образуется при температурах, превышающих T_c ароматического ПА.

Особенностью исследованных систем является участие в элементарном акте диффузии небольших участков макромолекулярных цепей аморфной фазы ароматических ПА, размеры которых не достигают размеров термодинамического сегмента, и слабая зависимость растворимости в расплаве ПКА от изомерного положения амидных групп в макромолекулярных цепях ПМФИА и ППАБИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Количественный электронно-зондовый микроанализ/Под ред. Скотта В., Лава Г. М., 1986. 352 с.
2. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979. С. 212.
3. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1664.
4. Чалых А. Е., Запорожская Е. Л., Рубцов А. Е., Гинзбург Л. В., Донцов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1218.
5. Головкин Г. С., Дмитренко В. П. // Пласт. массы. 1981. № 6. С. 62.
6. Дмитренко В. П. // Всесоюз. конф. по композиц. материалам. Вып. 2. М., 1981. С. 128.
7. Головкин Г. С., Чалых А. Е., Дмитренко В. П., Рубцов А. Е. // Полимер-полимерные композиции в народном хозяйстве. М., 1981.
8. Чалых А. Е., Головкин Г. С., Дмитренко В. П., Рубцов А. Е. // Всесоюз. конф. по композиц. материалам. Вып. 2. М., 1981. С. 104.
9. Головкин Г. С., Дмитренко В. П. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 14. Киев, 1982. С. 24.
10. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М., 1975. С. 87.
11. Кузнецова Л. К., Бруслецова В. Г., Трифонова Н. П., Сорокин В. Е., Глазунов В. Б., Щетинин В. М. // Хим. волокна. 1986. № 2. С. 45.
12. Попова Е. Д., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 652.
13. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 15.
14. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердых органических веществ. М., 1968. С. 226.
15. Краузе С. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмана С. М., 1981. С. 26.
16. Вшивков С. А., Комолова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2780.

17. Макнайт В., Караб Ф., Фрид Д. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Нью-мена С. М., 1981, С. 219.
18. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980, С. 131.
19. Головкин Г. С., Чалых А. Е., Пиперов Н. Л., Дмитренко В. Н., Рубцов А. Е. Физико-химическая механика. Кн. 10. София, 1983, С. 33.
20. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971, С. 84.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
02.03.88

Московский авиационный технологический
институт им. К. Э. Циолковского

A. Ye. Chalykh, V. P. Dmitrenko, G. S. Golovkin, A. Ye. Rubtsov

PHASE EQUILIBRIUM AND MUTUAL DIFFUSION
IN POLYCAPRAMIDE — AROMATIC POLYAMIDES SYSTEMS

S u m m a r y

Features on mutual diffusion and phase equilibrium in polycapramide — poly-*m*-phenylene isophthalamide and polycapramide — poly-*p*-amidobenzimidazole systems during formation of a transitional layer in conditions of processing of organoplastics have been studied by electron-probe X-ray spectral microanalysis. The effect of temperature, pressure and time of thermal treatment on dimensions of diffusional zones and kinetics of their formation was shown. The parameters of solubility and mutual diffusion of components were determined and phase diagrams were obtained.