

УДК 541(127+64):536.7

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

© 1993 г. А. Б. Бурдин, А. А. Тагер

Уральский государственный университет им. А. М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 23.12.92 г.

Изучено светорассеяние пленками смесей ПММА и ПВА разного состава, толщиной от 10 до 70 мкм. В области 393 - 403 К обнаружена бинодаль с НКТР, выше которой наблюдается фазовое разделение по синодальному механизму, удовлетворяющему критериям Кана. В области 323 - 360 К для пленок разного состава обнаружены обратимые структурные переходы в однофазной системе, связанные с различной жесткостью и подвижностью макромолекул смешиваемых полимеров и возможностью образования анизотропных структур ПММА в среде ПВА. При изменении толщины пленки температура этого перехода изменяется на 15 - 20 К, а температура НКТР - только на 4 - 5 К.

Имеется большое число работ, обобщенных в монографиях и обзорах [1 - 7], посвященных термодинамической совместимости полимеров. Фазовые диаграммы ряда бинарных систем полимер-полимер и трехкомпонентных систем полимер-полимер-растворитель приведены в справочнике [8]. В работах с бинарными системами образцы обычно получают в виде пленок, отлитых из растворов на различных субстратах. При этом авторы, как правило, не обращали внимания на влияние толщины пленки на процесс фазового разделения. Но полимерные смеси часто используются в тонких слоях в виде мембран, покрытий, двухслойных оптических волокон, материалов для голограмм и т.п., и толщина пленки может оказывать влияние на фазовое разделение.

Нам известны две системы, для которых этот вопрос был изучен. Одна из них является классической системой с НКТР - это смесь ПС-поливинилметиловый эфир. В работе [9] были изучены пленки, полученные из этой композиции и отлитые из растворов на стеклянную и золотую подложку. С помощью метода светорассеяния было установлено влияние на температуру фазового разделения $T_{\text{ф.р.}}$ толщины пленки, если последняя меньше 1 мкм, и показано, что эффект зависит от природы субстрата и состава композиции. ПС имел $M = 3.6 \times 10^4$. В работе [10] методом светорассеяния была изучена эта же система, но с использованием образцов ПС с различными ММ. Авторы показали, что для смесей, содержащих ПС с $M = 3.4 \times 10^4$ и 2×10^5 с изменением толщины пленки от 10 до 30 мкм НКТР изменяется на 20 - 30 К. В этой же работе была изучена система ПММА-АБС. Эта смесь также имеет НКТР, которая изменяется на 10 К при изменении толщины пленки от 10 до 40 мкм.

Цель настоящей работы - изучение влияния толщины пленки на фазовое разделение системы

ПММА-ПВА. Выбор композиции связан с тем, что для нее известна НКТР [11, 12], лежащая в удобной для исследования области температур, полимеры близки по химическому строению и существенно отличаются температурами стеклования T_c , а также с тем, что разными авторами для нее получены противоречивые данные. Так, в одних работах показано, что ниже НКТР полимеры полностью совместимы [11, 12], в других же приведены данные, свидетельствующие о гетерогенности системы [13] и наличии двух пиков механических потерь [14].

Хорошо известно, что термодинамическая совместимость полимеров зависит не только от их химического строения, но определяется и другими факторами, например природой растворителя, из растворов в котором получена смесь. В работах Южлена и Дондоса [15], Земана и Паттерсона [16], Су и Праузница [17] было показано, что область гомогенного смешения полимеров зависит от разности между параметрами взаимодействия одного и другого полимера с растворителем, в среде которого они смешиваются ($\chi_{12} - \chi_{13}$). Она играет значительно большую роль, чем параметр взаимодействия полимеров друг с другом χ_{23} . Эти результаты получили название $\Delta\chi$ -концепции. То, что третий компонент влияет на взаимную растворимость данных двух веществ, было известно для растворов низкомолекулярных соединений [18]. Но интересно, что даже при полном удалении растворителя структура и свойства бинарных смесей полимер-полимер, полученных из разных растворителей, могут существенно отличаться друг от друга [1], т.е. система "помнит" свою историю. Это характерно не только для полимерных смесей, но и для индивидуальных полимеров, структура которых зависит от предыстории [19]. Системы с "памятью" в настоящее время активно изучаются [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленные образцы ПММА марки ЛСО-М с $M_w = 10^5$ и ПВА с $M_w = 10^5$, полученные супензионной полимеризацией. Пленки смесей ПММА и ПВА разного состава толщиной от 10 до 70 мкм отливали на стеклянной подложке из 3%-ных растворов в хлороформе с последующим испарением растворителя при атмосферном давлении и 298 К, затем в вакууме до постоянной массы. Хлороформ был взят, поскольку из работ [11, 12] следует, что при всех составах смеси ПММА-ПВА, полученные в среде этого растворителя, являются совместными. Полученные пленки отделяли от стекла, их толщину измеряли с помощью оптиметра ИКВ-4.

Объектами исследования служили пленки смесей ПММА-ПВА с массовой долей ПММА $\omega_1 = 0.15; 0.22; 0.26; 0.39; 0.44; 0.55; 0.68$. Все пленки при 298 - 423 К были визуально прозрачными.

Использовали метод рэлеевского светорассеяния, который дает информацию о таких важных элементах структуры, как флуктуации и связанные с ними неоднородности.

Светорассеяние измеряли на специально сконструированной установке, снабженной термостатом и позволяющей проводить измерения в интервале углов от 2° до 25°. Температура в области 298 - 353 К поддерживалась с точностью ± 0.03 К, в области 363 - 428 К с точностью ± 0.1 К. Источником света служил Ge-Ne-лазер с длиной волны излучения $\lambda = 638$ нм. Интенсивность рассеянного света регистрировали с помощью фотоумножителя и милливольтметра. Интенсивность падающего света контролировали по сопротивлению фоторезистора. Образцы нагревали со скоростью 7 - 10 град/ч от комнатной температуры до температуры фазового разделения. Погрешность определения угла составляла $\pm 0.1^\circ$, погрешность измерения интенсивности не превышала 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности рассеянного света I от угла рассеяния θ при разных температурах для пленки толщиной 70 мкм с $\omega_1 = 0.22$. Видно, что при температурах от 350 до 398 К индикаторы представляют собой плавные кривые, и общее светорассеяние с повышением температуры монотонно уменьшается. При 397.5 К наблюдается некоторое увеличение светорассеяния, и на кривой появляются небольшие максимумы. Аналогичные результаты были получены для пленок других составов. Эти максимумы наблюдаются в области углов 13° - 20°, температура их появления воспроизводилась с точностью ± 0.1 К, а величина всегда превышала погрешность измерения интенсивности светорассеяния в 2 - 4 раза. Поэтому наличие наблюдавшихся максимумов мы связывали с появлением не-

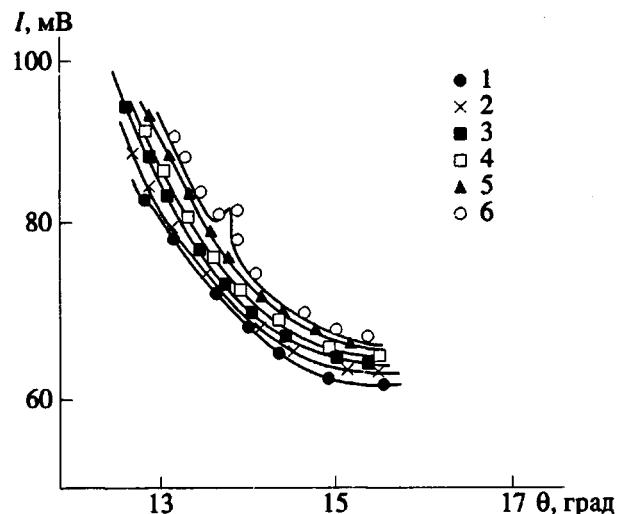


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света I от угла рассеяния θ для пленки смеси ПММА-ПВА толщиной 70 мкм с $\omega_{\text{ПММА}} = 0.22$ для температур 397.3 (1), 397 (2), 396.5 (3), 396 (4), 343 (5) и 397.5 К (6).

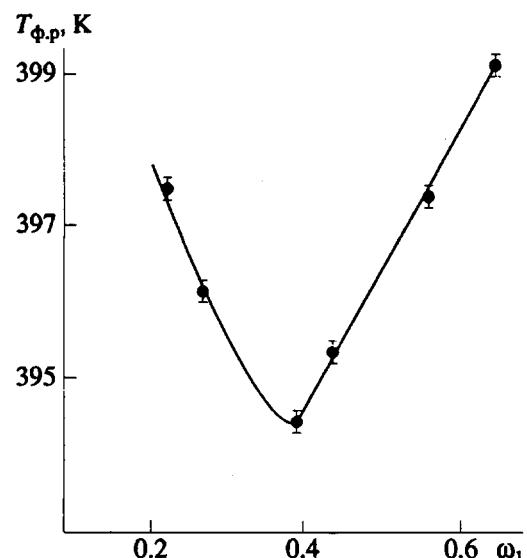


Рис. 2. Зависимость температуры фазового разделения от состава смеси ПММА-ПВА для пленок толщиной ≈ 70 мкм.

однородностей в системе, которые, по-видимому, обязаны флуктуациям концентрации, предшествующим фазовому распаду. Размер неоднородностей, рассчитанный по уравнению Вульфа-Брэггов, составляет 1.8 - 2.8 мкм. Зависимость температуры появления максимумов от состава смеси представлена на рис. 2. Кривая имеет вид бинодали с НКТР, что согласуется с работами [11, 12]. При значениях ММ исследуемых полимеров критическая температура равна 394.4 К, а критический состав - 0.39 мас. долей ПММА. Наблюдавшиеся небольшие пики не исчезали при охлажде-

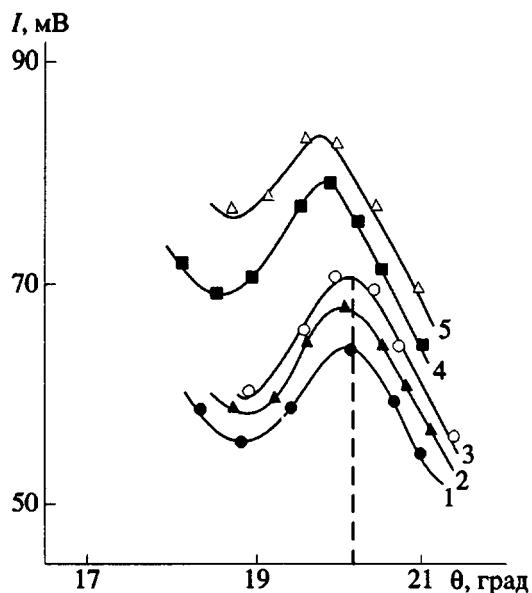


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния для пленки толщиной 70 мкм с $\omega_1 = 0.39$ при 433 К и временах термостатирования 10 (1), 15 (2), 20 (3), 30 (4) и 45 мин (5).

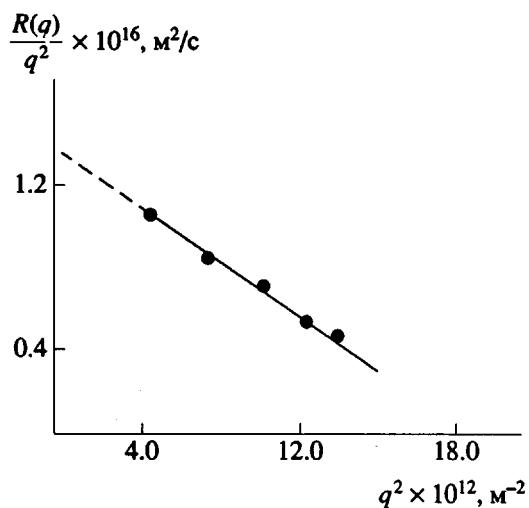


Рис. 4. Зависимость $R(q)/q^2$ от q^2 для пленки толщиной 70 мкм с $\omega_1 = 0.39$ при 433 К.

ни, т.е. процесс фазового разделения происходил необратимо. Это характерно для систем полимер–полимер [5] и связано с их большой макрорязкостью, благодаря которой микрорасчленение не переходит в макрорасчленение, т.е. образуются метастабильные системы с незавершенным разделением.

В работе [11] после обнаружения бинодали с НКТР был детально изучен механизм фазового разделения при температурах, на 20 - 30 К выше критической, и показано, что при этих условиях

соблюдаются все признаки спинодального распада, сформулированные Каном [21]. Известно, что спинодальный механизм можно наблюдать только на ранних стадиях фазового разделения, так как через более продолжительное время образуются фазы, состав которых отвечает точкам бинодали. Поэтому, как отмечают Мак-Мастер [22] и Прайс [23], установление истинного механизма фазового разделения возможно лишь на основе изучения кинетики процесса. В настоящей работе кинетика фазового разделения изучалась при температурах на 20 - 30 К выше полученной бинодали. При этом было обнаружено наличие экстремальной зависимости интенсивности рассеянного света I от угла рассеяния θ при разных временах термостатирования (рис. 3), прямолинейной зависимости логарифма интенсивности рассеянного света от времени для разных углов рассеяния и линейной зависимости $R(q)/q^2$ от q^2 , где $R(q)$ – фактор усиления, q – волновое число, равное $\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$ (рис. 4).

На рис. 3 приведена зависимость $I = f(\theta)$ для критического состава. Видно, что величина максимумов значительно превышает интенсивность пиков, представленных на рис. 1. В начальные отрезки времени положение максимума по оси углов не меняется, растет только его величина. При дальнейшем термостатировании наряду с ростом интенсивности светорассеяния наблюдается смещение пика в область меньших углов. Аналогичные результаты были получены для смесей с $\omega_1 = 0.22$ и 0.44.

Коэффициент диффузии D , рассчитанный по уравнению Кана

$$R(q)/q^2 = -D - (D/2q_m)q^2, \quad (1)$$

равен 10^{-13} см²/с, т.е. наблюдается восходящая диффузия, что является одним из существенных признаков спинодального распада.

Таким образом, полученный нами экспериментальный материал согласуется с опубликованными работами для системы ПММА–ПВА при нагревании, и ниже бинодали следует ожидать образования однофазных систем. Действительно, как отмечалось выше, индикаторы светорассеяния выражаются плавными кривыми. Но это наблюдается при охлаждении только до определенных температур, при которых вновь на кривых появляются небольшие пики в интервале углов 13° - 15°. Температура их появления зависит от состава композиции. На рис. 5 представлены результаты для смеси с $\omega_1 = 0.22$; для других составов наблюдается та же картина. Во всех случаях при нагревании пики исчезают, а при охлаждении вновь появляются, т.е. процесс происходит обратимо, причем температуры появления и исчезновения пики практически совпадают. Эти многократно воспроизводимые небольшие максимумы, как и на рис. 1, свидетельствуют о

неоднородностях, возникающих в системе, размеры которых, рассчитанные по уравнению Бульфа-Брэггов, совпадают с размерами, наблюдаемыми в области НКТР.

На рис. 6 приведена зависимость температуры появления пиков от состава смеси (кривая 1). Кривая 2, взятая из работы [11], представляет собой зависимость температуры стеклования указанной системы от состава. Противоположный ход этих кривых не должен вызывать удивления. T_c отражает среднюю тепловую подвижность звеньев макромолекул, и ее монотонное изменение с составом обычно наблюдается у совместимых полимерных композиций. Кривая 1 отражает неоднородности, возникающие в системе и обязаны межцепным взаимодействиям. Из этого рисунка можно сделать вывод, что в данной области температур мы имеем дело с однофазной бинарной системой, в которой имеются структурные неоднородности.

Хорошо известно, что упорядоченные области (домены) наблюдаются во многих однокомпонентных полимерных системах, например в стеклообразных аморфных полимерах или в их расплавах [1]. Методом светорассеяния были обнаружены упорядоченные области в ПММА, синтезированном из специально очищенного мономера, вблизи T_c [24]. При этом на зависимости горизонтальной составляющей поляризованного рассеянного света H_v от температуры в области T_c ПММА наблюдался отчетливый максимум. На основании полученных результатов авторы приходят к выводу, что вблизи T_c полимера образуются флюктуации плотности и флюктуации анизотропии. Значение коэффициента анизотропной поляризуемости γ_0^2 , рассчитанного из данных по H_v , указывает на образование хаотически расположенных упорядоченных структур вблизи T_c .

В изученной нами системе полимеры существенно отличаются по температурам стеклования, т.е. по жесткости макромолекул, и это сказывается на поведении композиции. Можно предположить, что в однофазной бинарной системе более жесткие макромолекулы ПММА образуют упорядоченные структуры при температурах, на 20 К выше и ниже средних T_c системы (рис. 6). При этом с увеличением содержания гибкоцепного ПВА происходит пластификация более жесткого ПММА, что облегчает образование стабильных анизотропных структур этого полимера, разрушающихся при более высоких температурах.

Таким образом, нами обнаружено два типа структурных переходов в системе ПММА-ПВА, один из которых представляет собой фазовый переход, происходящий при более высокой температуре, т.е. при НКТР, а другой проявляется в области более низких температур в однофазной сис-

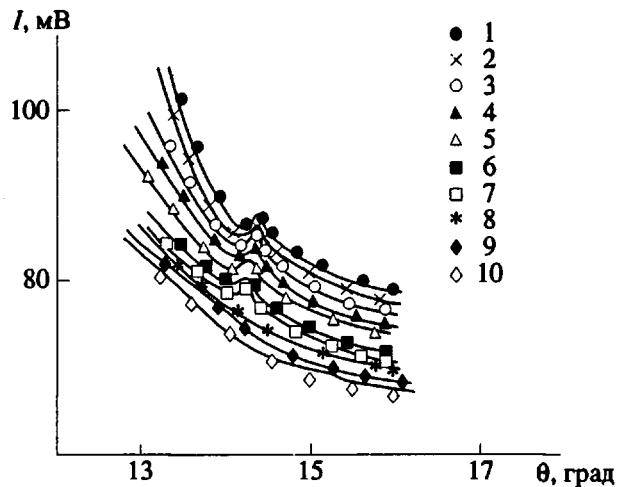


Рис. 5. Зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния для пленки смеси ПММА-ПВА толщиной 70 мкм с $\omega_1 = 0.22$ для температур 298 K (1), 316 (2), 333.5 (3), 340 (4), 343.3 (5), 345.1 (6), 346 (7), 347.4 (8), 350 (9) и 352 K (10).

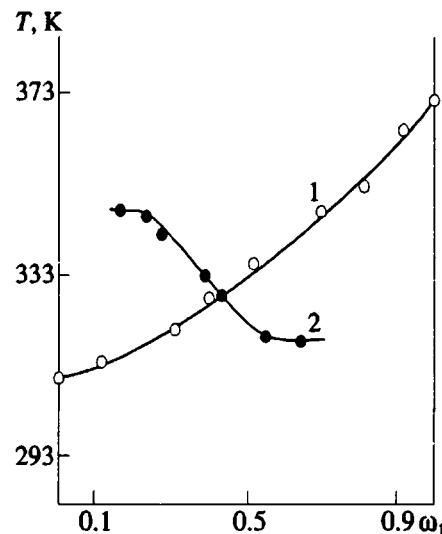


Рис. 6. Зависимость температуры структурного перехода в однофазной системе (1) и температуры стеклования смеси ПММА-ПВА (2) от состава.

теме. Толщина пленки по-разному влияет на эти переходы, что следует из рис. 7.

В работах Липатова и сотр. [25, 26] было показано, что на границе раздела полимера с твердой поверхностью возникает межфазный граничный слой большой протяженности, свойства которого отличаются от свойств полимера в массе и зависят от толщины пленки и природы подложки. С уменьшением толщины пленки существенно изменяются T_c , степень кристалличности и т.д. Эти изменения, по мнению авторов, связаны с из-

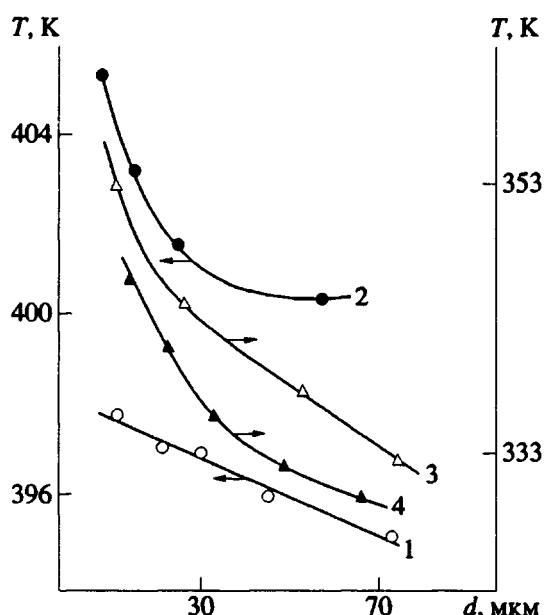


Рис. 7. Зависимость температур фазового разделения (1, 2) и структурного перехода в однодоменном состоянии (3, 4) от толщины пленки для смесей с $\omega_1 = 0.39$ (1, 3) и 0.68 (2, 4).

менением подвижности макромолекул и набора их конформаций [26]. При нанесении на твердую подложку смеси несовместимых полимеров может происходить избирательная адсорбция одного из компонентов [27], и это приводит к неравномерному их распределению в граничном слое по толщине, что должно влиять на температуру фазового разделения. Влияние толщины пленки на НКТР было обнаружено позднее в упомянутых нами работах [9, 10].

В настоящей работе пленки смесей полимеров были получены на стеклянной подложке и, как следует из рис. 7, влияние толщины пленки на НКТР зависит от состава композиции. При критическом составе температура фазового разделения с уменьшением толщины пленки возрастает линейно, при другом составе наблюдается более резкое возрастание $T_{\text{ф.р.}}$. Но в обоих случаях понижение НКТР с толщиной пленки происходит всего на 4 - 5 К.

Значительно сильнее толщина пленки влияет на структурный переход, происходящий в однодоменном состоянии: с уменьшением толщины пленки температура перехода увеличивается на 15 - 20 К. Эти результаты объясняются тем, что структура пленок формируется при их получении, которое происходит при температуре 298 К. Полимеры при этом совместимы, и возникающие структуры обязаны только разнице в молекулярной подвижности компонентов, т.е. в жесткости цепей, которая сохраняется до температур ≈ 340 К. Чем меньше толщина пленки, тем больше возможность образования анизотропных упорядоченных

доменов ПММА. При дальнейшем повышении температуры различие в молекулярной подвижности уменьшается. Оба полимера находятся в высокоэластическом состоянии, и начинает преувеличивать другой фактор - термодинамическое сродство между полимерами, которое ухудшается при нагревании, что приводит к НКТР. Величина сродства зависит от контактов между разнородными полимерами, число которых, благодаря разворачиванию макромолекул в тонких пленках, возрастает. В связи с этим с уменьшением толщины пленки сродство должно улучшаться, т.е. температура фазового разделения должна возрастать. Поскольку ПММА и ПВА близки по химическому строению, разница в энергии таких контактов невелика, и НКТР изменяется незначительно.

Таким образом, толщина пленки влияет не только на фазовое разделение, но и на структурные переходы, происходящие в однофазной бинарной смеси. Это влияние зависит от молекулярной подвижности цепей, возможности образования анизотропных структур, разницы в температурах стеклования полимеров и их химическом строении. Поэтому для разных систем влияние толщины пленки на любые структурные переходы должно сказываться по-разному.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tager A.A. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Krause S.J. // Macromol. Sci. C. 1972. V. 7. P. 251.
3. Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T. Polymer-polymer Miscibility. New York: Acad. Press, 1979.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
5. Tager A.A., Блиннов В.С. // Успехи химии. 1987. Т. 44. № 6. С. 1004.
6. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 2.
7. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
8. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое равновесие растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
9. Reich S., Cohen J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. No. 5. P. 1255.
10. Андреева В.М., Долинный А.И., Бурдин А.Б., Кожевникова Е.А. // Термодинамика и кинетика фазовых переходов. Екатеринбург: Наука, 1992. С. 144.
11. Guo Qipeng // Polymer Commun. 1990. V. 31. No. 6. P. 217.
12. Song Mo, Liang Hoaijun // Polym. Bull. 1990. V. 23. No. 6. P. 615.
13. Schenk W., Reichert D., Schneider H. // Polym. 1990. V. 31. No. 2. P. 329.
14. Ichihara S., Komatsu A., Hata T. // Polym. J. 1971. V. 2. No. 5. P. 640.

15. *Hugelin C., Dondos A.* // *Makromol. Chem.* 1969. B. 126. S. 206.
16. *Zeman L., Patterson D.* // *Macromolecules.* 1972. V. 5. No. 4. P. 513.
17. *Hsu C.C., Prausnitz J.M.* // *Macromolecules.* 1974. V. 2. No. 3. P. 320.
18. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1973.
19. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1347.
20. Дей У.А. Термодинамика простых сред с памятью. М.: Химия, 1974.
21. *Cahn J.W.* // *Trans. AIME.* 1968. V. 242. No. 2. P. 166.
22. *McMaster L.* // *Macromolecules.* 1973. V. 6. No. 5. P. 760.
23. *Price F.D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1978. No. 63. P. 13.
24. *Fujiki M., Kaino T., Oikawa S.* // *Polym. J.* 1983. V. 15. No. 10. P. 693.
25. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1977.
26. Липатов Ю.С., Несторов Л.М. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 10. С. 1075.
27. Семенович Г.М., Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2375.

Phase Equilibrium and Structure of Thin Films Based on Poly(methyl Methacrylate) and Poly(vinyl Acetate)

A. B. Burdin and A. A. Tager

Urals State University, pr. Lenina, 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

Abstract – The films based on PMMA–PVA blends with different compositions were studied by means of light-scattering technique. Film thickness was varied from 10 to 70 μm . In a temperature range of 393 - 403 K, the blends are characterized by the existence of binodal with a lower critical solution temperature (LCST), above which phase separation via spinodal mechanism according to Cahn's criterion occurs. In a temperature range from 323 to 360 K, the polymer blends with different compositions are shown to experience some reversible structural transitions in a single-phase system. These transitions are associated with different rigidity and mobility of the cross-linking macromolecules as well as with a possible formation of anisotropic PMMA structures in PVA matrix. Variations in film thickness are accompanied by changes in the temperature of the above transition by 15 - 20 K and in LCST – only by 4 - 5 K.