

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 5, с. 850 - 854

УДК 541.64:536.7

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И КРИСТАЛЛИЗУЩЕГОСЯ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА¹

© 1995 г. А. Б. Бурдин, А. А. Тагер

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

Поступила в редакцию 05.04.94 г.

Изучено фазовое разделение в тонких пленках смесей аморфного ПММА и кристаллического ПЭО. Пленки разных толщин смесей полимеров получали из 3%-ных растворов в хлороформе отливом на поверхность силикатного стекла и на гидрофобизированную стеклянную подложку. Фазовые диаграммы получали методом ДТА, определяя $T_{\text{пл}}$ ПЭО в смесях, и методом светопропускания. В зависимости от ММ обоих полимеров в разных областях состава композиции наблюдается аморфное (бинодали с ВКТР) или кристаллическое (кривые ликвидуса) фазовое разделение. Температура кристаллизации ПЭО в смеси, определенная методом малоуглового анизотропного светорассеяния, зависит от толщины пленки, ММ компонентов, состава композиции и природы подложки. Полученные данные обсуждены в свете современных представлений о структуре адсорбционных слоев полимера вблизи поверхности.

В последнее время все чаще применяют смеси кристаллических и аморфных полимеров, в частности, для создания малогабаритных и надежных химических источников тока, в которых подобные композиции используются как матрицы твердых электролитов. Большой частью это смеси на основе ПЭО. Для успешного решения практических задач необходимо изучение структуры и фазового состояния смесей, однако число работ, в которых описаны подобные исследования, ограничено [1 - 4].

Цель настоящей работы – изучение фазового разделения в тонких пленках смесей аморфного ПММА и кристаллизующегося ПЭО. Подобные системы были изучены методами ЯМР [5], ОГХ [6], ИК-спектроскопии [7]; при этом было показано, что в расплаве компоненты совмещаются при всех соотношениях. Из работы [8] следует, что системы, содержащие более 60 мас.% ПММА имеют одну температуру стеклования T_c , в то время как системы с содержанием ПММА 75 - 85 мас.% – две T_c .

Конкретные задачи данной работы сводились к получению фазовых диаграмм смесей ПЭО-ПММА в широкой области составов и ММ компонентов, изучению влияния толщины пленки на процессы кристаллизации ПЭО в исследуемых смесях и выяснению влияния природы подложки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования брали образцы ПЭО с $M = 6 \times 10^3$, 4×10^4 производства фирмы ISS, ПЭО с $M = 1 \times 10^6$ производства фирмы "Ferak Berlin" и образцы ПММА с $M = 5 \times 10^6$, 1×10^5 и 1×10^6 отечественного производства. ПММА очищали путем переосаждения из 3%-ных растворов его в хлороформе в большой избыток гексана, который служил осадителем. Осадденный полимер сушили в вакууме при остаточном давлении 0.1 атм и температуре 298 К до постоянной массы. Пленки смесей разного состава из 3%-ных растворов в общем растворителе – хлороформе – отливали на подложках из силикатного или гидрофобизированного стекла, которые получали обработкой стекла 7%-ным

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4703).

раствором диметилдихлорсилана в толуоле, с последующей сушкой в течение 2 ч при 423 К. Растворитель удаляли сушкой первоначально при атмосферном давлении и 298 К, затем в вакууме до постоянной массы. Характеристики исследуемых смесей приведены в табл. 1.

Для получения фазовых диаграмм использовали методы ДТА и светопропускания. Кривые ДТА получали на приборе, изготовленном НПО "Полипласт" (Дзержинск), позволяющем регистрировать зависимость разности температур образца и эталона ΔT , которую измеряли дифференциальной медью-константной термопарой. Абсолютные значения температуры определяли хромель-капелевой термопарой. Чувствительность измеряющих элементов составляла 0.1 К. Масса исследуемого образца 0.01 г. Скорость повышения температуры 3 град/мин.

Светопропускание измеряли с помощью сконструированного нами прибора, позволяющего вести автоматическую запись зависимости интенсивности прошедшего через образец света от температуры. Источником света служила лампа накаливания, фоточувствительным элементом – фотодиод ФД-7. Сигналы от фотодиода и хромель-капелевой термопары, с помощью которой измеряли температуру, регистрировали двухкоординатным самописцем Н-307. Интенсивность света, прошедшего через мутную пленку, условно принимали за нуль, а интенсивность, соответствующую визуально прозрачной пленке, – за 100% светопропускания. Скорость повышения температуры образца 3 - 5 град/мин.

Для определения температуры кристаллизации ПЭО в смесях использовали метод малоуглового анизотропного светорассеяния [9, 10]. Величину вертикальной V_v и горизонтальной H_v составляющих рассеянного света (при вертикальной поляризации падающего пучка) измеряли на специально сконструированном нами приборе. Источником света в установке служил Не-Не-лазер с длиной волны излучения 638 мкм. Интенсивность рассеянного света определяли с помощью фотоумножителя ФЭУ-82 и милливольтметра Щ-1516, интенсивность падающего света контролировали с помощью фотодиода ФД-7 и милливольтметра В7-21. Относительная погрешность измерения интенсивности составляла 1%. Образцы выдерживали при 373 К в течение 20 - 30 мин, затем расплав помещали в термостат прибора и охлаждали со скоростью 7 - 10 град/ч. Одновременно фиксировали величины V_v и H_v . Температуру кристаллизации определяли по началу резкого возрастания H_v . Погрешность ее измерения этим методом не превышала 0.2 К.

Для исследования сферолитной структуры пленок использовали серийный поляризацион-

Таблица 1. Характеристики исследуемых систем

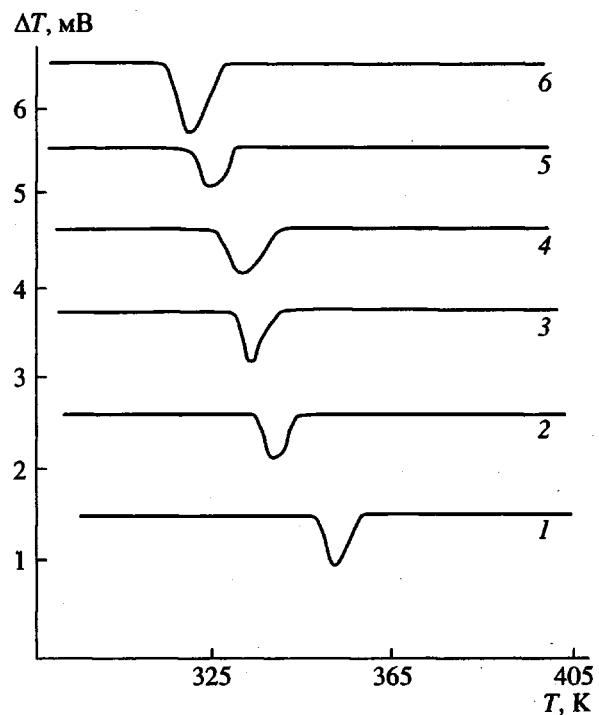
Система	M_w ПЭО	M_w ПММА
1	6×10^3	1×10^5
2	4×10^4	5×10^4
3	4×10^4	1×10^5
4	1×10^6	1×10^6

ный микроскоп ПОЛАМ. Опыты производили при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для пленок, обогащенных ПЭО, для всех ММ с помощью поляризационного микроскопа наблюдали наличие сферолитных структур. На рис. 1 представлены типичные данные ДТА для одной из систем. Аналогичные кривые с эндотермическими пиками плавления были получены для систем с другими соотношениями ММ компонентов. Из этих данных следует, что с ростом содержания ПММА в смесях $T_{\text{пп}}$ ПЭО снижается.

Для всех систем с большим содержанием аморфного ПММА с помощью поляризационного микроскопа анизотропных структур не было обнаружено, т.е. ПЭО в этих смесях не кристаллизуется. При этом системы 1 и 2 с низкими ММ компонентами были визуально прозрачны, а системы 3 и 4 с более высокими ММ компонентами – мутными.

Рис. 1. Кривые ДТА для системы 3 с $\omega_1 = 1.0$ (1), 0.90 (2), 0.85 (3), 0.80 (4), 0.75 (5) и 0.60 (6).

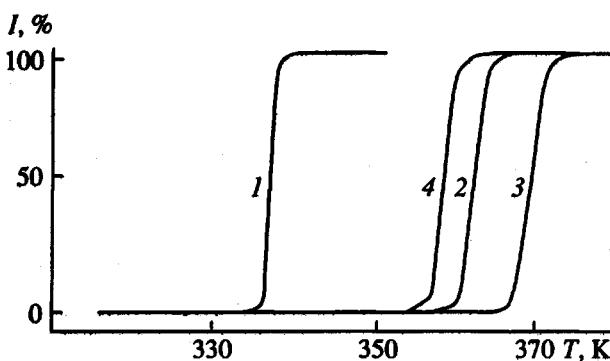


Рис. 2. Зависимость величины светопропускания от температуры для системы 3 с $\omega_1 = 0.50$ (1), 0.42 (2), 0.39 (3) и 0.30 (4).

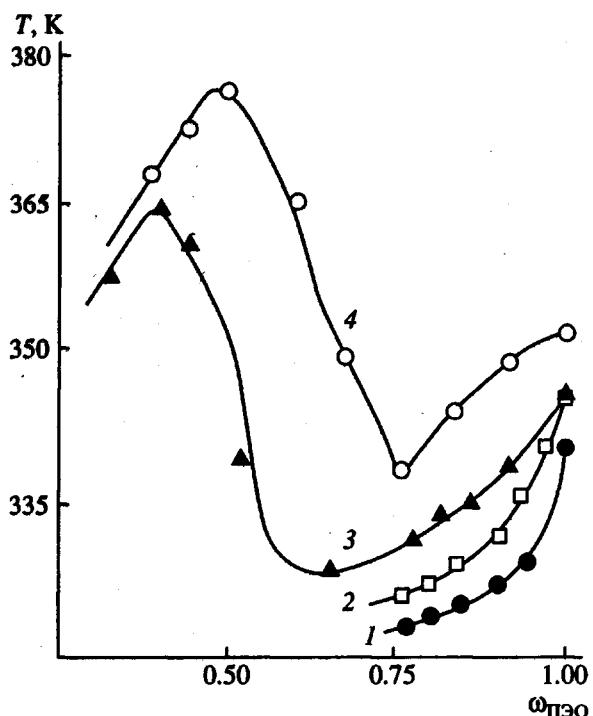


Рис. 3. Фазовые диаграммы для систем 1 - 4 (по табл. 1).

На рис. 2 приведены данные по светопропусканию для системы 3. Видно, что при температурах, характерных для каждого состава, наблюдается резкий переход от мутной к прозрачной пленке. Эти данные свидетельствуют о наличии аморфного фазового разделения в системе. Подобные результаты были получены для системы 4.

Данные по $T_{\text{пл}}$, найденные методом ДТА, и температурам аморфного фазового разделения $T_{\text{Ф.Р.}}$, определенные методом светопропускания, были использованы для построения фазовых диаграмм, представленных на рис. 3. Для смесей в области больших концентраций ПЭО наблюдаются типичные кривые ликвидуса, лежащие тем выше,

чем больше ММ компонентов. Для систем 3 и 4 с большим содержанием ПММА пограничные кривые имеют вид бинодали с верхней критической температурой растворения (ВКТР), значения которой увеличиваются с ростом ММ полимеров. Для композиций 1 и 2 аморфного фазового разделения не наблюдается, очевидно, ВКТР для этих систем лежит ниже их температуры стеклования.

Из полученных данных следует, что в разных областях состава в зависимости от ММ компонентов, для данной системы может наблюдаться как кристаллическое, так и аморфное фазовое разделение. Подобные результаты были получены в работе [11] для системы олигостирол-поли- ϵ -капrolактам.

Следующая часть работы посвящена определению температур кристаллизации $T_{\text{кр}}$ ПЭО в смесях с ПММА, которая, как известно из литературы [12], для полимеров может быть существенно ниже $T_{\text{пл}}$. На рис. 4 представлены зависимости $T_{\text{кр}}$, определенной методом анизотропного светорассеяния, от толщины пленок и обратной толщины, для смесей системы 3 разного состава, полученных на стеклянной и гидрофобизированной подложках. Из сопоставления рис. 3 и 4 видно, что $T_{\text{кр}}$ для всех составов ниже $T_{\text{пл}}$, т.е. кристаллизация, как обычно, происходит в метастабильной области.

Из рис. 4б следует, что зависимость $T_{\text{кр}}$ от обратной толщины пленки может быть описана уравнением прямой

$$T_{\text{кр}} = a - K/d, \quad (1)$$

где d – толщина пленки; константа a – это значение $T_{\text{кр}}$ при $1/d \rightarrow 0$ или $d \rightarrow \infty$, т.е. при бесконечно большой толщине пленки, что должно соответствовать $T_{\text{кр}}$ полимера в массе при заданной скорости охлаждения $T_{\text{кр}}^{\infty}$. Ее значение зависит как от процессов зародышебразования, так и от скорости роста зародышей. Параметр K показывает, насколько резко изменяется $T_{\text{кр}}$ с толщиной пленки. Из рисунка видно, что для пленок, полученных на гидрофобизированной поверхности, зависимость $T_{\text{кр}}$ от толщины значительно более резкая. С ростом содержания аморфного компонента $T_{\text{кр}}$ снижается, наклон прямых также уменьшается, т.е. эффект влияния толщины пленки на $T_{\text{кр}}$ тем более резко выражен, чем выше доля более гибкоцепного ПЭО в смеси. Подобные результаты получены также для системы 1.

Значения $T_{\text{кр}}^{\infty}$ и K для пленок всех исследованных систем, полученных на стеклянной подложке, с весовой долей ПЭО $\omega_1 = 0.85$ приведены в табл. 2, из которой видно, что с уменьшением ММ обоих компонентов величины $T_{\text{кр}}^{\infty}$ снижаются, а K – заметно возрастают. Понижение $T_{\text{кр}}^{\infty}$ с уменьшением ММ компонентов согласуется с подобными

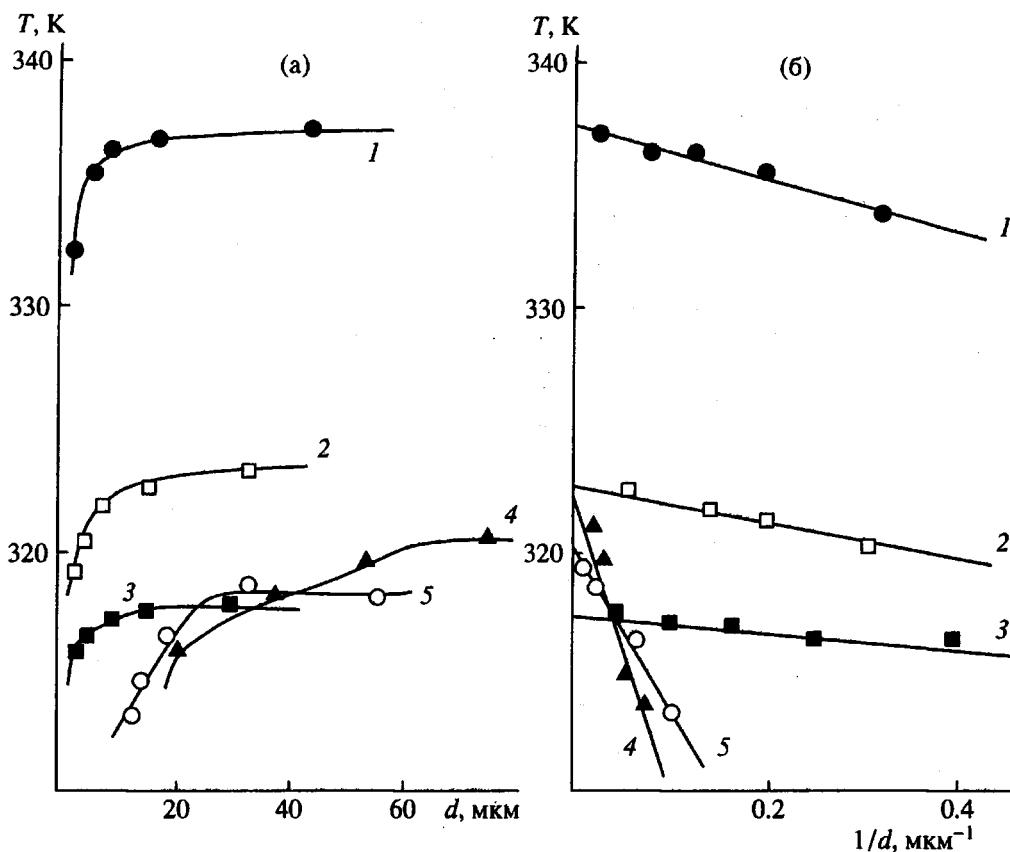


Рис. 4. Зависимость T_{kp} от толщины (а) и обратной толщины пленок (б) системы 3, полученных на стеклянной (1 - 3) и гидрофобизированной подложках (4, 5). $\omega_1 = 0.85$ (1, 4), 0.60 (2, 5) и 0.50 (3).

зависимостями для T_{kp} , полученных нами, а также с данными работы [13].

Полученные зависимости T_{kp} от толщины пленки, и влияние на этот эффект ММ компонентов, состава композиции и природы подложки можно объяснить исходя из представлений о наличии вблизи поверхности подложки адсорбционного слоя, структура и свойства которого отличны от свойств полимера в массе. Это отчетливо было показано для индивидуальных полимеров еще Каргийным и Малинским [14], а затем в работах [15, 16].

Для смесей двух полимеров изменение конформации макромолекул при адсорбции их на поверхности может приводить к изменению средства между компонентами. Возможность влияния конформационного набора на параметры совместимости компонентов в смесях была предсказана в ряде теоретических работ [17 - 20].

По-видимому, более подвижные и гибкие макромолекулы с меньшей ММ способны образовывать более плотные поверхностные слои, вследствие чего толщина пленки для таких систем должна в большей степени сказываться на T_{kp} . Приведенные положения подтверждаются теоретическими выводами работы [17]. По этой же

причине наблюдаемый эффект более резко выражен для композиций, обогащенных гибким ПЭО.

С этой точки зрения понятно влияние природы подложки, на которой получены пленки. Так, на стекле могут быть центры кристаллизации, отсутствующие на гидрофобизированной подложке, в связи с чем T_{kp} ПЭО в смесях, полученных на гидрофобизированной подложке, в большей степени зависит от толщины пленки, а по абсолютной величине лежит ниже, чем для образцов, полученных на стекле.

Таблица 2. Значения T_{kp}^{∞} и тангенса угла наклона прямых $T_{kp} = f(1/d)$ для смесей с содержанием ПЭО $\omega_1 = 0.85$, полученных на стеклянной подложке

Система	M_w ПЭО	M_w ПММА	T_{kp} , К	$K \times 10^6$, К м
1	6×10^3	1×10^5	330.6	27.1
2	4×10^4	5×10^4	336.5	31.4
3	4×10^4	1×10^5	338.7	11.1
4	1×10^6	1×10^6	339.0	6.6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang C.H., Zhan X.A. // J. Polym. Sci. B. 1989. V. 27. № 9. P. 1781.
2. Привалко В.П., Рымаенко Н.Л. // Композит. полимерные материалы. 1990. № 47. С. 60.
3. Pormer J.F. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1078.
4. Wolf M., Wendorff J.H. // Polymer. 1989. V. 30. № 8. P. 1524.
5. Martusalli E., Demmar G., Rossi E., Segre A.L. // Polym. Commun. 1983. V. 24. № 9. P. 266.
6. Myrakami Y. // Polym. J. 1988. V. 20. № 7. P. 549.
7. Липатов Ю.С., Семенович Г.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48. № 4. С. 608.
8. Assman K., Schneider H.A. // J. Therm. Anal. 1989. V. 35. № 2. P. 459.
9. Chu W.H., Yoon D.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. V. 61. № 1. P. 17.
10. Андреева В.М., Тюкова И.С., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 526.
11. Tanaka H., Nishi T. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 10. P. 1102.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979.
13. Cartazar M.M., Calahara M.E., Guzman G.M. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 2. P. 165.
14. Малинский Ю.М., Эпельбаум И.В., Титова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 786.
15. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
16. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Наука, 1984.
17. Kumar S.K., Russel T.P. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 13. P. 3816.
18. Грищенко О.Т., Несторов А.Е., Храмова Т.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2269.
19. Takahashi A. // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 715.
20. Третинников О.Н., Жбанов Р.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 256.

Phase Transitions in Thin Films of Blends of Poly(methylmethacrylate) and Crystallizable Poly(ethylene Oxide)

A. B. Burdin and A. A. Tager

*Ural State University
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract – Phase separation in thin films of blends of amorphous PMMA and crystalline PEO was studied. Films of various thicknesses were prepared by casting 3% solutions in chloroform onto a silicate glass plate and a hydrophobic glass substrate. Phase diagrams were constructed by means of differential thermal analysis (by determining T_m of PEO in the blends) and light transmission. Phase separation occurs differently in different composition ranges of the system, depending on the molecular masses of the constituent polymers: either the second amorphous (the boundary curves are binodals with the upper critical point) or a crystalline phase (with liquidus curves) is formed. The crystallization temperature of PEO in the blend, as determined by small-angle anisotropic light scattering, is dependent on the film thickness, the molecular masses of the components, the composition of the blend, and the nature of the substrate. The results were discussed in terms of present-day views on the structure of surface adsorption layers in polymers.