

УДК 541.64:539.2

## МОРФОЛОГИЯ МНОГОФАЗНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ. ФОРМИРОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНЫХ ФАЗ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

© 2000 г. Ю. П. Мирошников\*, М. А. Летучий\*, Р. J. Lemstra\*\*,  
А. В. Govaert-Spoelstra\*\*, Y. M. T. Engelen\*\*\*

\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

\*\*Center for Polymers and Composites, Eindhoven University of Technology  
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

\*\*\*DSM Research  
P.O. Box 18, 6160 MD, Geleen, The Netherlands

Поступила в редакцию 07.07.1999 г.  
Принята в печать 13.01.2000 г.

Исследовано формирование морфологии в тройных несовместимых смесях на основе олигомеров и жидких полимеров, а также высокомолекулярных расплавов ПС, ПММА и ПП. Фазовую структуру систем анализировали с использованием методов оптической, сканирующей и трансмиссионной микроскопии, селективного растворения фаз и компьютерного анализа изображений. Обнаружен двойственный морфологический эффект, производимый малыми (1–5 мас. %) добавками фазы ПП в бинарную смесь 45/55 ПММА/ПС. Введение ПП сопровождается переходом дисперсной фазы ПММА в непрерывную и одновременным повышением степени дисперсности этой фазы. Подобное поведение свойственно только тем смесям, оба коэффициента растекания в которых меньше нуля, т.е. отсутствует капсулирование внутренних фаз. Обсуждается предполагаемый механизм этого явления и некоторые проблемы, связанные с обнаружением сонепрерывных фаз в тройных смесях полимеров.

В последние годы многофазные смеси полимеров привлекают все большее внимание исследователей. Это связано прежде всего с возможностью дальнейшего расширения комплекса свойств материалов при сохранении существующей промышленной базы. Кроме того, подобные системы в ряде случаев демонстрируют синергетические эффекты, не свойственные однофазным полимерным смесям.

Известно, что свойства любой гетерогенной системы в сильной степени зависят не только от свойств компонентов, но и от интенсивности взаимодействия их на границе раздела фаз и фазовой морфологии, характеризующей степень дисперсности, форму и взаимное расположение фаз в объеме смеси. Многолетний опыт работы с бинарными смесями несмешивающихся полимеров привел к разработке практических приемов, позволяющих целенаправленно получать многообразные фазовые структуры. Варьируя тип потока, соотношение компонентов, их вязкоупругие и

поверхностные свойства, можно создавать композиции, в которых домены дисперсной фазы имеют форму дискретных сфер, эллипсоидов, волокон, слоев различной формы или непрерывной сетки [1–4].

Введение в систему третьего несмешивающегося компонента существенно увеличивает число возможных фазовых структур [5, 6]. Так, если любой из трех компонентов формирует непрерывную фазу, то два других могут либо образовывать в ней две независимые дисперсии, либо одна из дисперсных фаз капсулирует другую. Если два из трех полимеров образуют взаимопроникающие непрерывные фазы, то домены третьего компонента могут локализоваться преимущественно в одной из фаз, одновременно в обеих фазах или в основном на границе раздела фаз. Наконец, каждый полимер может формировать собственную непрерывную структуру так, что морфология смеси будет представлена тремя взаимопроникающими непрерывными структурами.

Один из способов прогнозирования типа морфологии в бинарных смесях полимеров предложен Van Oene [7, 8]. Выделено два основных типа фазовых структур – дисперсная и слоистая. Первый представлен дисперсиями сферических или анизометрических (волокнистых) доменов. Ко второму относятся смеси, частицы дисперсной фазы в которых образуют ленты или слои. Прогнозирование конкретного типа структуры осуществляется на основе значений межфазного натяжения, соотношения главной разности нормальных напряжений компонентов и состав смеси.

Hobbs и соавторы [5], модифицировав уравнение Харкинса, предложили способ прогнозирования взаимного расположения фаз в трехфазных смесях полимеров. На основе значений межфазного натяжения для каждой из трех пар полимеров рассчитывают коэффициенты растекания

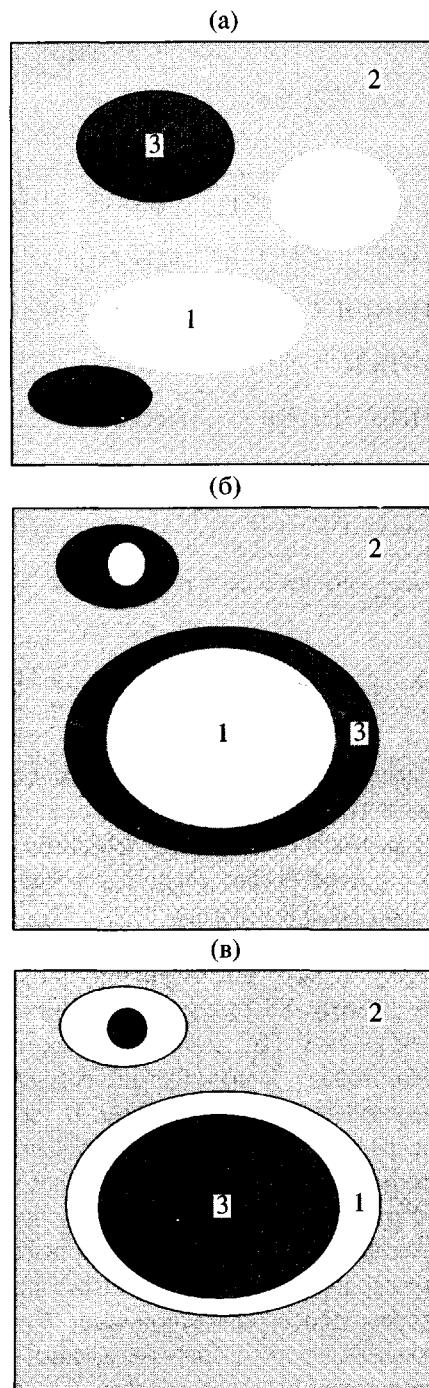
$$\begin{aligned}\theta_{31} &= \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13} \\ \theta_{13} &= \gamma_{32} - \gamma_{12} - \gamma_{31}\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь  $\theta_{31}$  и  $\theta_{13}$  – соответственно коэффициенты растекания компонента 3 по компоненту 1 и компонента 1 по компоненту 3 в матрице 2;  $\gamma_{ij}$  – межфазные натяжения между соответствующими полимерами. Растекание возможно при  $\theta_{31} > 0$  или  $\theta_{13} > 0$ . Если оба коэффициента отрицательны, компоненты 1 и 3 образуют в матрице 2 независимые дисперсии (рис. 1).

Близкий предыдущему способ прогнозирования распределения фаз в тройных полимерных системах с использованием концепции треугольника Ньюмена и основанный на взаимодействии межфазных натяжений рассмотрен в работе [6].

Подходы, предложенные в работах [5–8], предназначены для прогнозирования типа фазовых структур, характеризующего взаимное расположение внутренних фаз в смеси. В то же время каждый из типов фазовой структуры может быть представлен большим многообразием морфологий, которые, при данных поверхностных и вязкоупругих свойствах компонентов, зависят от типа потока при смешении и(или) переработке, состава и первоначального расположения компонентов смеси.

Конечная морфология бинарных смесей после достаточно продолжительного смешения формируется в результате многократных актов дробления и коалесценции капель дисперсной фазы. Ситуация становится еще более сложной, если смешивают три несовместимых полимера. Введение в бинарную систему второй дисперсной фазы мо-



**Рис. 1.** Варианты распределения внутренних фаз 1 и 3 в матрице 2 в трехкомпонентных системах при разных значениях коэффициентов растекания  $\theta_{ij}$ : а – независимые дисперсии внутренних фаз ( $\theta_{31} < 0$ ;  $\theta_{13} < 0$ ); б – фаза 3 капсулирует фазу 1 ( $\theta_{31} > 0$ ;  $\theta_{13} < 0$ ); в – фаза 1 капсулирует фазу 3 ( $\theta_{31} < 0$ ;  $\theta_{13} > 0$ ).

жет сопровождаться не только формированием определенного типа фазовой структуры, о которых шла речь выше (рис. 1). Следует ожидать, что взаимодействие двух массивов разнородных

**Таблица 1.** Характеристики тройных систем на основе жидких полимеров при 20°C

Смесь, №	Система (1/2/3)	Состав (1/2/3)	$M_n \times 10^{-3}$ (1/2/3)	$\eta$ , Па с (1/2/3)	$\mu_{12}$	$\mu_{23}$	$\gamma_{12}$	$\gamma_{13}$	$\gamma_{23}$	$\theta_{31}$	$\theta_{13}$
							мН/м				
1	СКТНФ/ПБ/ПЭГ	10/60/30	21.1/1.1/0.4	9.6/1.0/0.1	10.0	0.1	2.0	4.2	2.0	-4.2	-4.2
2	ПБ/ПЭГ/СКТНФ	30/60/10	1.1/0.4/21.1	1.0/0.1/9.6	10.0	96	2.0	2.0	4.2	-4.2	+0.2
3	ПБ/ПЭГ/СКТНФ	10/60/30	1.1/0.4/21.1	1.0/0.1/9.6	10.0	96	2.0	2.0	4.2	-4.2	+0.2
4	ПИБ/ППГ/ПБ	5/65/30	2.2/2.7/1.1	9.2/92/1.0	10.2	0.01	1.5	0.1	0.3	+1.1	-1.3
5	ПИБ/ППГ/ПБ	30/50/20	2.2/2.7/1.1	9.2/92/1.0	10.2	0.01	1.5	0.1	0.3	+1.1	-1.3
6	ПБ/ПИБ/СКТНФ	5/75/20	2.7/2.2/1.1	1.1/9.2/9.6	0.12	1.0	0.1	2.0	0.7	-1.4	-2.6
7	СКТВ/ПИБ1/ПЭГ1	38/58/4	480/25/4.1	1880/2720/440	0.7	0.2	0.7	4.1	1.6	-5.0	-3.2

Примечание. 1 – основная дисперсная фаза, 2 – матрица, 3 – третий компонент–добавка.

капель может привести к появлению новых эффектов.

Цель настоящей работы – изучение процессов смешения и образующейся морфологии в тройных трехфазных системах, характеризующихся различными вариантами распределения двух дисперсных фаз 1 и 3 в матрице 2.

Проверку адекватности уравнения (1) осуществляли в работах [5, 6] с использованием систем на основе ПММА, ПС, полистиролакрилонитрила, поликарбоната и полибутилентерефталата и дала положительные результаты. В то же время смешение расплавов проводили при очень высокой температуре (270°C), когда можно ожидать термодеструкцию полимеров и образование привитых сополимеров. Возможное присутствие последних могло существенно изменить картину межфазных взаимодействий компонентов. Следует также учитывать, что в высоковязких системах установление равновесных межфазных взаимодействий требует достаточно длительного времени. В связи с этим представлялось оправданным провести дополнительную проверку уравнения (1) с использованием маловязких жидких полимеров и олигомеров, которые к тому же являются удобными моделями для изучения морфологии в многофазных полимерных системах. Поскольку все операции с компонентами проводили при комнатной (или умеренно высокой, 60°C) температуре, любое их химическое взаимодействие практически исключалось.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В результате опытов по расслаиванию в бинарных и тройных смесях жидких полимеров были выбраны семь несмешивающихся тройных систем, характеристики которых представлены в табл. 1. Они составлены на основе СКТВ-1Б (полиметилвинилсилоксан) и СКТНФ (полиметилфенилсилоксан), олигомеров изобутилена ПИБ и ПИБ-1 различной ММ, олигобутадиена СКДН-Н (ПБ) с содержанием 80 и 20% звеньев *цис*- и *транс*-1,4 соответственно, ПЭГ и полипропиленгликолей (ППГ) различной ММ. Критериями при выборе полимеров служили отсутствие химического взаимодействия; несмешиваемость компонентов в бинарных и тройных смесях при всех соотношениях; хороший контраст между фазами при анализе морфологии методом оптической микроскопии.

Все выбранные полимеры, представлявшие собой прозрачные или слабоокрашенные жидкости, использовали без предварительной очистки. ММ олигомерных образцов СКТНФ, ПЭГ, ППГ, ПИБ и ПБ определяли методом парофазной осмосметрии на приборе "Hitachi-115" с использованием МЭК в качестве растворителя. Молекулярные массы СКТВ-1Б и ПИБ-1 измеряли вискозиметрическим методом.

Межфазные натяжения  $\gamma_{ij}$  между низковязкими олигомерами измеряли методом самопроизвольного распада жидких цилиндров, предложенным Mason с соавторами [9] и широко использовавшимся впоследствии [10]. Межфазное натяжение между высоковязкими полимерами рассчитывали по уравнению гармонического среднего [11]. Значе-

**Таблица 2.** Характеристика индивидуальных полимеров при  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $g = 16 \text{ c}^{-1}$ 

Полимер	Фаза	$M_w \times 10^{-4}$	$\eta_{\text{эф}} \times 10^{-3}$ , Па с	$P \times 10^{-5}$ , Па	$\mu_{12}$	$\mu_{32}$	$\psi_{12}^*$	$\psi_{32}$
ПС	2	50.0	8.0	2.5	—	—	—	—
ПММА	1	5.8	18.0	4.0	2.25	—	1.60	—
ПП	3	30.0	4.3	1.5	—	0.54	—	0.60

\*  $\psi_{12} = P_i/P_j$  – соотношение первой разности нормальных напряжений фаз.

ния полярной и дисперсионной составляющих заимствованы из литературы [11, 12]. Коэффициенты растекания  $\theta_{ij}$  рассчитывали по формуле (1).

Вязкость  $\eta$  жидкких полимеров измеряли на ротационном реометре “Реотест-2” при  $25^\circ\text{C}$  (системы 1–6) или  $60^\circ\text{C}$  (система 7). При исследованных скоростях сдвига (до  $10 \text{ c}^{-1}$ ) все полимеры проявляли ньютоновский характер течения. На основании полученных данных рассчитывали соответствующие значения соотношения вязкостей фаз как  $\mu_{ij} = \eta_i/\eta_j$ , где числитель и знаменатель – вязкость дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Смешение жидкких полимеров проводили в микромиксере типа “Бенбери” при  $25^\circ\text{C}$  в течение 15 мин при скорости вращения роторов 30 об/мин (системы 1–6) или при  $60^\circ\text{C}$  на обогреваемых микровальцах (высоковязкая система 7) (табл. 1). По окончании смешения порцию полученной смеси быстро наносили на предметное стекло, накрывали другим стеклом и помещали под микроскоп МБИ-4, оснащенный фотокамерой.

Анализ кинетики фазового разделения в приготовленных таким образом эластомерных системах показал протекание во времени интенсивной коалесценции капель дисперсной фазы. Процессы фазовой сегрегации вплоть до разделения на два макрослоя шли тем быстрее, чем ниже вязкость компонентов смеси. Поэтому с целью унификации опытов фотографирование фазовой структуры проводили спустя 15 мин после смешения для маловязких систем 1–6 и спустя 30 мин – для более вязкой системы 7. Все эксперименты с жидкими полимерами (кроме смешения системы 7) осуществляли при комнатной температуре.

В качестве высокомолекулярных полимеров (табл. 2) использовали ПММА и ПС блочной полимеризации, синтезированные в лаборатории, а также изотактический ПП фирмы “Shell Research” (Canada). Вязкостные и вязкоупругие свойства расплавов полимеров измеряли при  $180^\circ\text{C}$  с помощью динамического механического анализатора типа

“Реометрикс” оснащенного рабочим узлом конус–плоскость.

Смешение высокомолекулярных полимеров осуществляли на обогреваемых малых вальцах в течение 25 мин при  $180^\circ\text{C}$  и скорости сдвига  $g = 16 \text{ c}^{-1}$ . Использовали три способа смешения: одновременное введение в матрицу двух дисперсных фаз; первой вводили основную дисперсную фазу; дисперсную фазу вводили после полимера-добавки. Различия в морфологии смесей, приготовленных этими способами, оказались незначительными. Однако лучшую воспроизводимость обеспечивал последний, поэтому он и был выбран для дальнейшей работы.

При расчете коэффициентов растекания пользовались табличными значениями межфазных напряжений [11, 12], приведенными к температуре смешения  $180^\circ\text{C}$ . Основные характеристики индивидуальных полимеров даны в табл. 2. Тройная смесь ПММА(1)/ПС(2)/ПП(3) характеризовалась следующими межфазными напряжениями и коэффициентами растекания:  $\gamma_{12} = 1.1$ ;  $\gamma_{32} = 4.8$ ;  $\gamma_{13} = 3.9$ ;  $\theta_{13} = -3.2$ ;  $\theta_{31} = -10.6 \text{ мН/м}$ .

Морфологию смесей термопластов анализировали с использованием методов трансмиссионной (ТЭМ) (“Tesla BS-242E”) и сканирующей (СЭМ) (“Cambridge Stereo Scan 200” и “Hitachi S-800”) электронной микроскопии. Микротомирование объектов осуществляли с помощью ультрамикротома фирмы LKB, снабженного криогенной приставкой.

Подготовка образцов для СЭМ включала несколько этапов. Участок криогенного скола полировали с помощью микротома до образования небольшой площадки, которую затем подвергали травлению в кислородной плазме 20 мин при 20 мВт и последующему напылению сплавом Au–Pd. Ко-

личественную обработку микроснимков осуществляли с использованием метода компьютерного анализа изображений [13].

Образование компонентом непрерывной фазы идентифицировали методом селективного растворения полимеров. Такими растворителями для фаз ПММА и ПС служил толуол, для фазы ПС–смесь  $\text{CCl}_4$  : нонан в соотношении 7 : 3.

Для трехфазной смеси, содержащей ПП, который не растворяется в обычных растворителях, опыты проводили в два этапа. Сначала убеждались в том, что ПП не образует непрерывной фазы. Для этого несколько кусочков смеси различной формы помещали в толуол для растворения фаз ПС и ПММА. Например, образцы 45/53/2 ПММА/ПС/ПП полностью “дезинтегрировались”, свидетельствуя об отсутствии непрерывной фазы ПП. Затем новые тройные смеси того же состава подвергали воздействию смеси  $\text{CCl}_4$ –нонан, являющейся селективным растворителем для фазы ПС, но не растворявшей ПММА. Параллельно ставили контрольные опыты с образцами исходной бинарной смеси 45/55 ПММА/ПС. Выделенные подобным образом непрерывные фазы ПП и ПММА анализировали методом СЭМ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Олигомерные системы*

Типичная морфология тройной смеси олигомеров 10/60/30 СКТНФ/ПБ/ПЭГ системы 1 представлена на рис. 2а. В ней находящийся в избытке ПБ образует дисперсионную среду, а СКТНФ и ПЭГ – дисперсные фазы. Данные табл. 1 свидетельствуют об отрицательных значениях обоих коэффициентов растекания, что диктует независимое распределение дисперсных фаз: на микрофотографии рис. 2а видны две независимые популяции капель СКТНФ (более светлые) и ПЭГ (более темные) в матрице ПБ.

Если при тех же полимерных компонентах изменить состав так, чтобы матрицей стал ПЭГ (система 2), то один из коэффициентов растекания ( $\theta_{13}$ ) станет положительным. Это означает, что фаза 1 (ПБ) должна капсулировать фазу 3 (СКТНФ). Микрофотография на рис. 2б подтверждает этот вывод. Более светлые капли СКТНФ окружены относительно тонкими слоями более темной (контрастирована техуглеродом) фазы ПБ, поскольку соотношение дисперсных фаз СКТНФ : ПБ составляет 3 : 1.

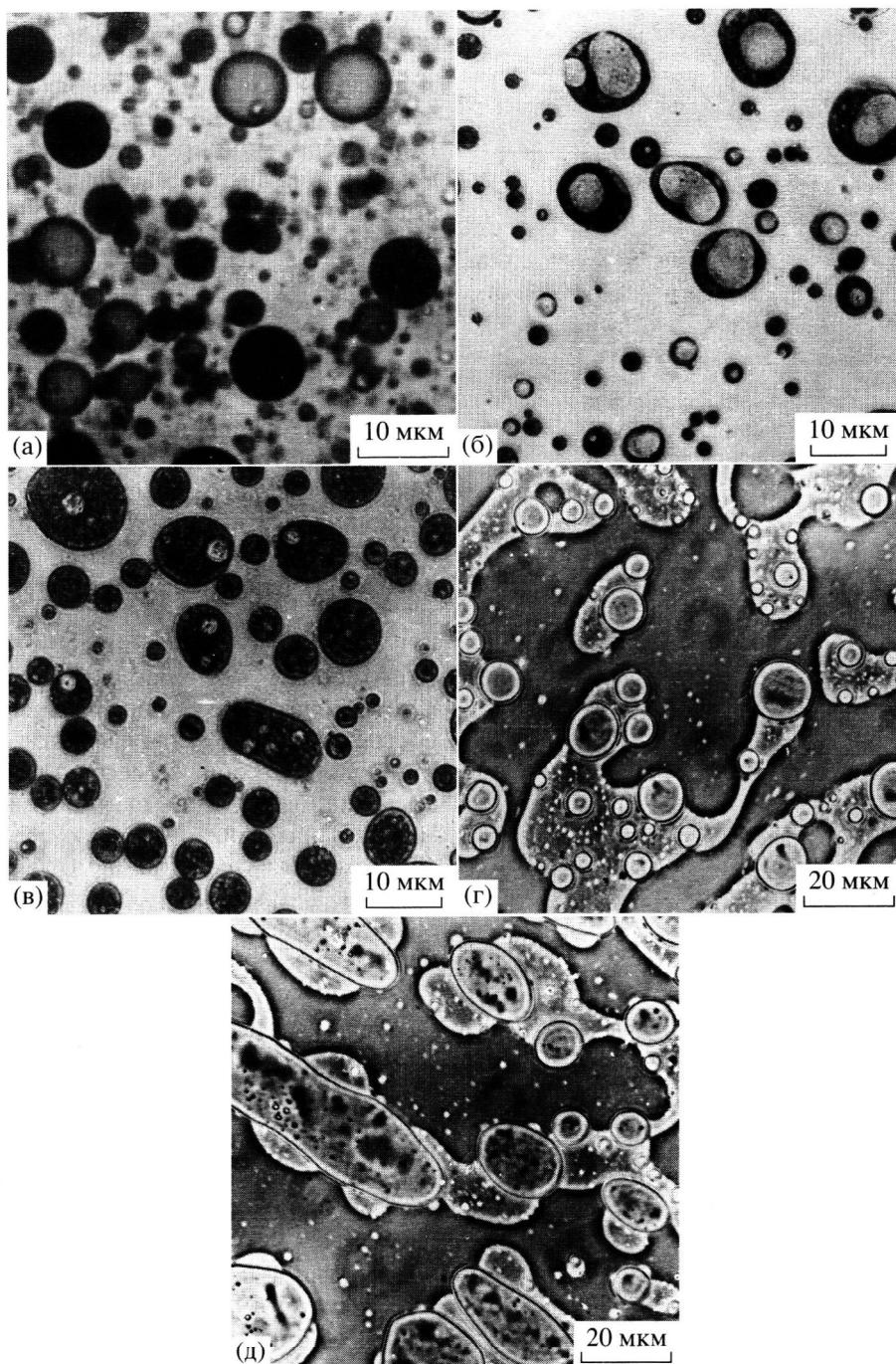
На рис. 2в представлена микрофотография системы 3 ПБ/ПЭГ/СКТНФ (30/60/10), отличающаяся от предыдущей тем, что в ней инвертировано соотношение дисперсных фаз. Капсулирующий темный слой ПБ стал гораздо толще, а капсулированные капли СКТНФ – мельче. Таким образом, состав смеси в данном случае не оказывает влияния на характер взаимного капсулирования внутренних фаз.

В соответствии со знаком  $\theta_{ij}$  явления капсулирования должны наблюдаться и в системах 4, 5 ПИБ/ППГ/ПБ (табл. 1). Положительный знак коэффициента растекания  $\theta_{31} = +1.1$  свидетельствует о том, что фаза ПБ будет обволакивать фазу ПИБ. На микрофотографии, приведенной на рис. 2г, морфология этой смеси состава 5/65/30 представлена крупными, неправильной формы доменами ПБ, в которые вкраплены сферические частицы ПИБ.

С целью более четкой идентификации фаз в системе 5 (по сравнению с предыдущей) концентрация ПИБ повышена с 5 до 30 мас. %, а содержание ПБ снижено до 20 мас. %. Как следует из микрофотографии, приведенной на рис. 2д, снижение дозировки ПБ привело к тому, что наиболее крупные капли ПИБ капсулированы не полностью.

Тройные системы 6 и 7, для которых  $\theta_{31}$  и  $\theta_{13}$  меньше нуля, характеризуются, подобно рассмотренной ранее системе 1, независимыми дисперсиями двух внутренних фаз в матрице. Тем не менее, стоит подробнее проанализировать последнюю из них, отличающуюся от прочих существенно более высокой вязкостью компонентов. Скорость фазового разделения в сильновязкой среде системы 7 невысока, поэтому представлялось возможным не только проверить корректность уравнения (1), но и сравнить степень дисперсности в бинарной и тройной комбинациях олигомеров.

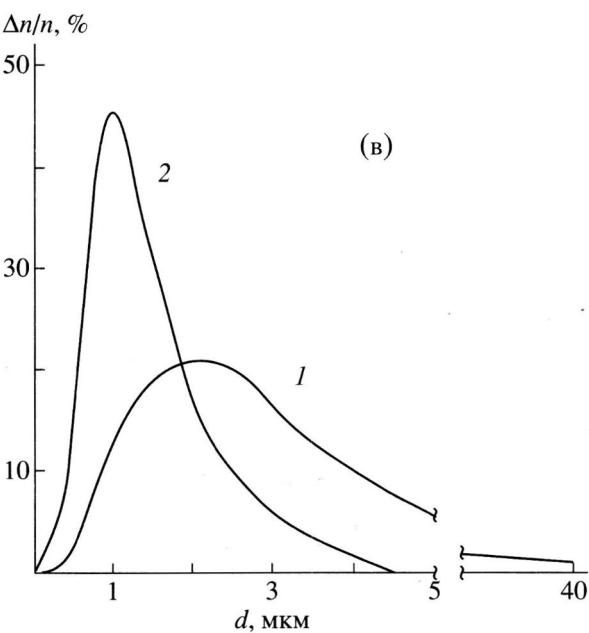
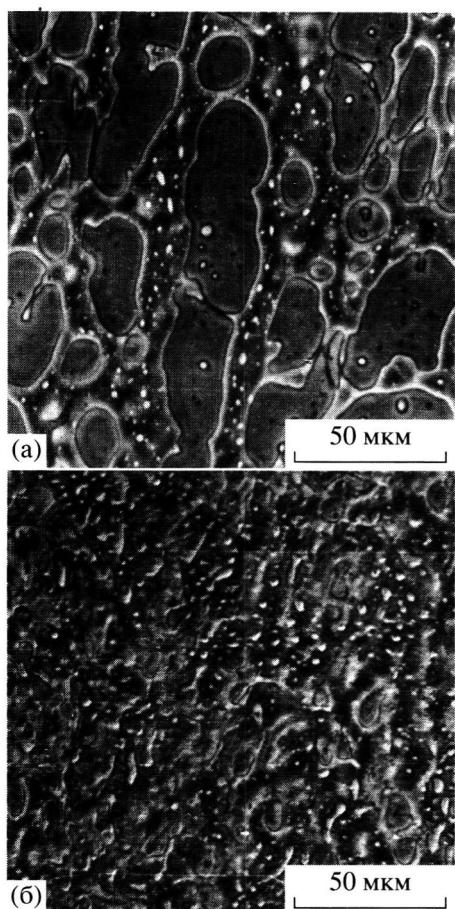
На рис. 3а и 3б представлены оптические микрофотографии соответственно бинарной 38/62 СКТВ/ПИБ-1 и тройной 38/58/4 СКТВ/ПИБ-1/ПЭГ-1 смесей, визуальный анализ которых приводит к следующим выводам. Во-первых, тройная композиция не несет следов капсулирования внутренних фаз. Во-вторых, явно просматривается эффект повышения степени дисперсности тройной смеси по сравнению с бинарной. Об этом же свидетельствуют кривые распределения частиц дисперской фазы по размерам (рис. 3в). Разумеется, процессы смешения и все последующие операции с бинарной и тройной смесями проводили в идентичных условиях.



**Рис. 2.** Типичные оптические микрофотографии морфологии тройных смесей олигомеров (табл. 1): а – система 1 СКТНФ/ПБ/ПЭГ 10/60/30 ( $\theta_{31} < 0$ ;  $\theta_{13} < 0$ ); дисперсные фазы ПЭГ (контрастирована чернилами) и СКТНФ представлены более темными и более светлыми каплями соответственно; б – система 2 ПБ/ПЭГ/СКТНФ 30/60/10 ( $\theta_{31} < 0$ ;  $\theta_{13} > 0$ ); участки фазы ПБ более темные (контрастированы техуглеродом); в – система 3 ПБ/ПЭГ/СКТНФ 10/60/30 ( $\theta_{31} < 0$ ,  $\theta_{13} > 0$ ); участки фазы ПБ более темные (контрастированы техуглеродом); г – система 4 ПИБ/ППГ/ПБ 5/65/30 ( $\theta_{31} > 0$ ,  $\theta_{13} < 0$ ); мелкие капли фазы ПИБ капсулированы крупными каплями фазы ПБ; д – система 5 ПИБ/ППГ/ПБ 30/50/20 ( $\theta_{31} > 0$ ,  $\theta_{13} < 0$ ); крупные капли фазы ПИБ капсулированы крупными каплями фазы ПБ.

На первый взгляд происхождение диспергирующего эффекта можно отнести за счет того, что кривая распределения для тройной системы включает частицы обеих дисперсных фаз, по-

скольку они визуально не различимы на изображениях. Однако это предположение опровергается заметным сужением кривой 2 распределения для тройной смеси и исчезновением очень круп-



**Рис. 3.** Морфология бинарной 38/62 СКТВ/ПИБ-1 (а) и тройной 38/58/4 СКТВ/ПИБ-1//ПЭГ-1 ( $\theta_{31} < 0$ ,  $\theta_{13} < 0$ ) (б) смесей жидких полимеров, а также соответствующие кривые распределения капель дисперсной фазы по размерам (в).

ных капель СКТВ, присутствующих в бинарной смеси. Кроме того, наличие в общем массиве частиц всего 4.0 мас. % ПЭГ вряд ли может существенно повлиять на форму кривой распределения. Более вероятной представляется версия о взаимном влиянии дисперсных фаз, приводящим либо к повышению интенсивности дробления капель в процессе смешения, либо препятствующем их посткоалесценции.

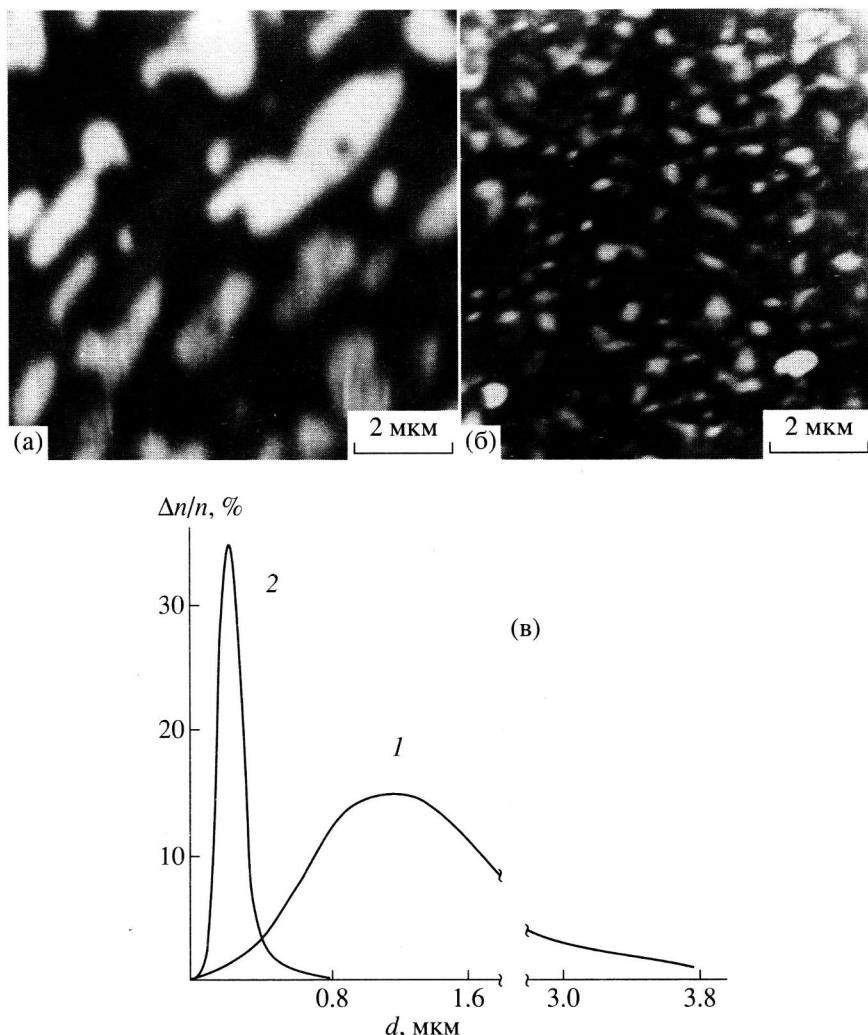
Аналогичные результаты были получены для ряда других олигомерных систем (в частности, при замере в рассматриваемой тройной смеси ПЭГ-1 на бутадиен-акрилонитрильный олигомер). Важно подчеркнуть, что диспергирующий эффект третьего компонента практически не фиксировался в случае капсулирования дисперсных фаз, т.е. при положительных значениях одного из коэффициентов растекания.

Результаты, полученные с использованием олигомерных несмешивающихся систем, позволяют сделать следующие выводы. Уравнение (1) обеспечивает уверенное прогнозирование типа морфологии тройных смесей полимеров. В процессе смешения в тройной гетерогенной смеси полимеров, характеризующейся отрицательными значениями обоих коэффициентов растекания, присутствие небольших добавок третьего полимера сопровождается явным повышением степени дисперсности композиции.

### Полимерные системы

Типичные микрофотографии ТЭМ ультратонких срезов с бинарных 45/55 ПММА/ПС и тройных 45/50/5 ПММА/ПС/ПП смесей, а также соответствующие кривые распределения приведены на рис. 4. Система ПММА/ПС отличается хорошим контрастом вследствие деструкции фазы ПММА в электронном пучке. Напротив, фаза ПП в матрице ПС является невидимой, поэтому на обеих фотографиях идентифицируются только частицы основной дисперсной фазы ПММА (светлые участки). В тройных смесях отсутствуют капсулированные частицы, поскольку  $\theta_{31}$  и  $\theta_{13}$  отрицательны, что еще раз подтверждает адекватность уравнения (1).

Морфология бинарной смеси 45/55 ПММА/ПС характеризуется присутствием достаточно крупных доменов ПММА (рис. 4а), а максимум на кривой 1 распределения приходится на размер частиц ПММА порядка 1.4 мкм (рис. 4в). Селективное растворение фазы ПС в смеси  $CCl_4$ /нонан приводило к дезинтеграции образцов, что свидетельст-



**Рис. 4.** Микрофотографии ТЭМ ультратонких срезов бинарной 45/55 ПММА/ПС (а) и тройной 45/50/5 ПММА/ПС/ПП  $\theta_{31} < 0$ ,  $\theta_{13} < 0$  смесей и соответствующие кривые 1, 2 распределения частиц ПММА по диаметрам (в).

вует о дискретности фазы ПММА в бинарной смеси указанного состава.

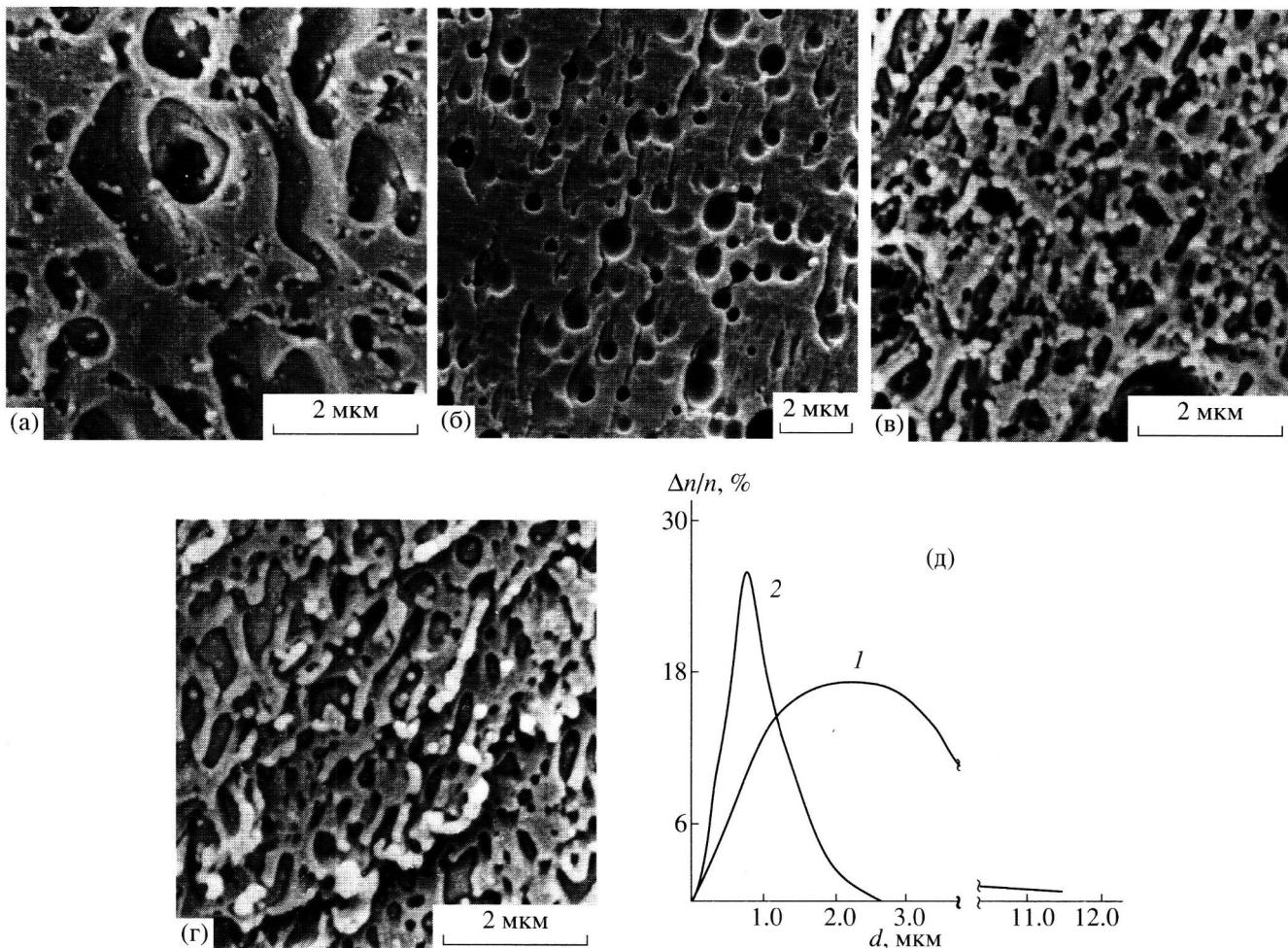
Введение в бинарную смесь 45/55 ПММА/ПС 5.0 мас. % ПП сопровождается кардинальными изменениями морфологии тройных смесей (рис. 4б, 4в). Кривая 2 распределения сужается почти в 10 раз, а размер видимых на микрофотографиях доменов ПММА уменьшается с 1.4 до 0.2 мкм.

Качественно аналогичные результаты получены и при использовании СЭМ. На рис. 5 приведены микрофотографии бинарных 45/55 ПММА/ПС, 5/95 ГП/ПС и тройных 45/50/5 и 45/53/2 ПММА/ПС/ПП смесей (фазы ПММА и ПП выглядят более темными). Здесь же на рис. 5д представлены соответствующие кривые распределения доменов ПММА по диаметрам. Полученные данные свидетельствуют о том, что даже очень

малая (2.0 мас. %) добавка ПП к бинарной смеси приводит к значительному диспергирующему эффекту.

Таким образом, диспергирующее влияние небольших добавок третьей фазы, обнаруженное для олигомерной системы 7 (рис. 3), не является случайным и воспроизводится также и в высокомолекулярных системах.

Судя по микрофотографиям, приведенным на рис. 4 и 5, частицы ПММА в тройных смесях имеют неправильную форму. В связи с этим была предпринята попытка проанализировать влияние температуры на форму частиц ПММА. Небольшие образцы тройных смесей заливали в оболочку из гипса для предотвращения течения и помещали в печь. Оказалось, что отжиг при 165°C в течение вплоть до 90 мин не сопровождался за-



**Рис. 5.** Микрофотографии СЭМ морфологии бинарных 45/55 ПММА/ПС (а), 5/95 ПП/ПС (б) и тройных 45/50/5 (в) и 45/52/2 (г) ПММА/ПС/ПП смесей а также кривые распределения по диаметрам (д) доменов ПММА в бинарной 45/55 ПММА/ПС (1) и тройной 45/50/5 ПММА/ПС/ПП (2) смесях.

метными изменениями морфологии. Лишь в результате дополнительного отжига этих же смесей при 180°C в течение более 30 мин контуры частиц начинали округляться при одновременном макрорасслаивании системы. Анизометричные и неправильной формы домены ПММА не разрушались на более мелкие фрагменты, хотя известно, что их устойчивость при данных условиях не превышает нескольких минут [14]. С другой стороны, отсутствовали явные признаки термической коалесценции частиц ПММА.

Высокая устойчивость морфологии рассматриваемых смесей к температурному воздействию наводит на мысль о том, что участки ПММА, видимые на микрофотографиях тройных смесей, не являются дискретными частицами, а принадлежат непрерывной фазе. Для проверки этого предположения использовали метод селективного растворе-

ния, способный четко зарегистрировать переход дискретной фазы в непрерывную.

Оказалось, что образцы бинарной смеси 45/55 ПММА/ПС, помещенные в растворитель  $CCl_4$ /нонан, быстро теряют целостность и полностью визуально “исчезают”, свидетельствуя об отсутствии непрерывной фазы ПММА. Напротив, образцы тройных смесей 40/59/1 и 45/53/2 ПММА/ПС/ПП, становясь со временем полупрозрачными, сохранили целостность в этом растворителе в течение длительного времени (более полугода). Типичная СЭМ микрофотография непрерывной фазы ПММА, выделенной из тройной смеси 40/59/1 ПММА/ПС/ПП селективным удалением ПС, показана на рис. 6а. Таким образом, можно считать доказанным, что участки ПММА, идентифицируемые на микрофотографиях тройных смесей (рис. 4а; рис. 5в, 5г)

как дискретные домены, на самом деле являются фрагментами его непрерывной фазы.

Более сложная морфология образуется в тройных смесях, содержащий 5 мас. % и более фазы ПП. Растворение фаз ПММА и ПС тройных смесей 45/50/5 ПММА/ПС/ПП в толуоле приводило к дезинтеграции образцов. Однако в растворе были обнаружены небольшие визуально фиксируемые нерастворимые фрагменты, принадлежащие фазе ПП. На полученных в этих опытах микрофотографиях, одна из которых приведена на рис. 6б, видны фрагменты коагуляционных структур, сформированные частично слившимися доменами ПП.

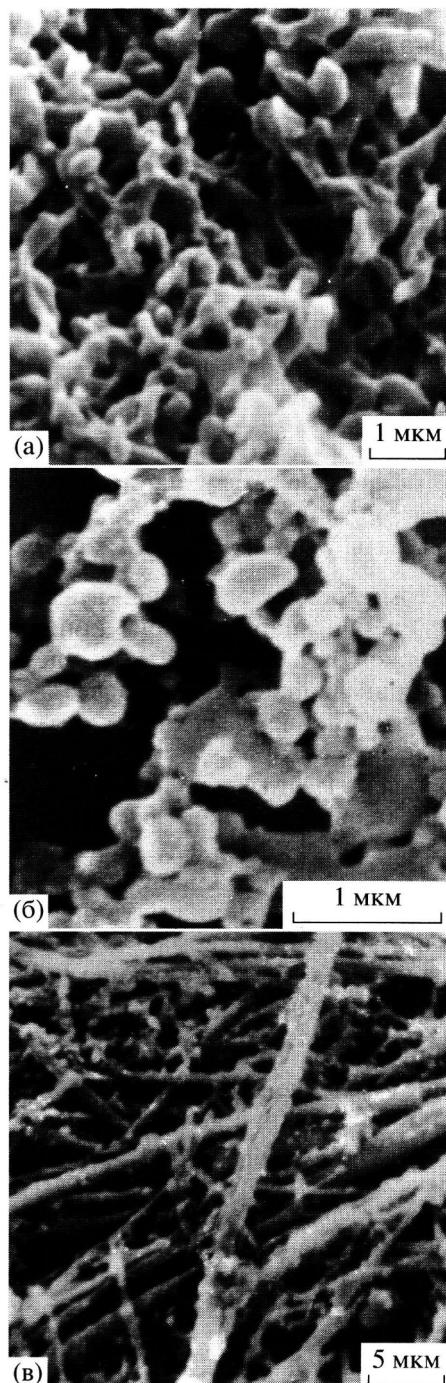
Образцы смеси 45/45/10 ПММА/ПС/ПП, подвергнутые действию толуола, полностью сохранили свою форму неограниченное время. Их нерастворившиеся "каркасы" были отделены от раствора, отмыты в избытке толуола, высушены и проанализированы с помощью СЭМ. На микрофотографии, представленной на рис. 6в, видна непрерывная фаза ПП в виде сетки с волокнообразными перемычками между ее узлами. Поскольку содержание ПММА в трех рассматриваемых смесях оставалось неизменным, можно полагать, что в образце 45/45/10 ПММА/ПС/ПП все три фазы являются непрерывными.

Представленные результаты анализа морфологии смесей свидетельствуют о том, что введение малых добавок ПП в смесь 45/55 ПММА/ПС приводит к двойному эффекту: повышению степени дисперсности и переходу фазы ПММА из дискретной в непрерывную.

#### *Механизм взаимного влияния фаз*

Для объяснения эффектов повышения степени дисперсности и образования второй непрерывной фазы в результате введения третьего компонента воспользуемся концепцией "свободного объема матрицы", суть которой состоит в следующем. При  $\theta_{31} < 0$  и  $\theta_{13} < 0$  ПММА и ПП не могут капсулировать друг друга, поэтому их домены располагаются только в микрообъемах матрицы, не занятых доменами альтернативной фазы. Тогда концентрация каждой из внутренних фаз в матрице окажется на самом деле выше, поскольку при ее расчете из объема матрицы следует вычесть объем, занятый доменами другой фазы.

Поясним эту мысль на конкретном примере. Предварительно обратим внимание на то, что соотношение компонентов в бинарной смеси 45/55 ПММА/ПС близко к критическому, поскольку, как было установлено, дальнейшее увеличение в



**Рис. 6.** Микрофотографии СЭМ фазовых структур тройных смесей полимеров, подвергнутых действию селективных растворителей: а – непрерывная фаза ПММА, выделенная из смеси 40/59/1 ПММА/ПС/ПП растворением матрицы ПС в смеси  $\text{Cl}_4/\text{нонан}$  7/3; б – фрагмент непрерывной фазы ПП (участок коагуляционной структуры) в смеси 45/55/5 ПММА/ПС/ПП; образец, помещенный в толуол, разрушился на несколько мелких фрагментов; в – непрерывная фаза ПП в смеси 45/45/10 ПММА/ПС/ПП; образец сохранял форму после полного растворения фаз ПММА и ПС в толуоле.

ней концентрации ПММА на 3–5 мас. % приводит к образованию им второй непрерывной фазы. Если в эту смесь ввести, например, 5% или 2% ПП так, чтобы сохранить неизменной дозировку ПММА (45%), то составы тройных композиций станут равными ПММА/ПС/ПП 45/50/5 или 45/53/2. Тогда с учетом объема матрицы, занятого доменами ПП, реальная концентрация ПММА в матрице ПС в этих смесях составит соответственно

$$c_1 \text{ ПММА} = 0.45 / \{0.45 + (0.50 - 0.05)\} = 0.5,$$

$$c_2 \text{ ПММА} = 0.45 / \{0.45 + (0.53 - 0.02)\} = 0.47$$

Представленные расчеты показывают, что введение даже 2 мас. % ПП делает концентрацию ПММА в тройной системе выше той, которая соответствует формированию им собственной непрерывной фазы в бинарных смесях с ПС.

Более того, объем матрицы, исключаемый при определении парциальной концентрации ПММА, должен быть, по-видимому, еще больше, чем дают приведенные выше расчеты. Дело в том, что соотношение межфазных напряжений в полимерных парах таково, что непосредственные контакты капель ПММА и ПП энергетически невыгодны по сравнению с контактами этих фаз с матрицей. Поэтому при распределении частиц ПММА и ПП в процессе смешения между ними должна оставаться прослойка матрицы ПС некоторого минимального объема, который также следует вычесть из объема матрицы (обозначим эту часть исключенного объема матрицы символом  $\phi_{ex}$ ).

Значение последней величины можно вычислить лишь в грубом приближении с использованием данных, накопленных при изучении процессов коалесценции. Известно [15–17], что сближение двух коалесцирующих капель приводит к прогрессивному уменьшению толщины разделяющей их прослойки матрицы. При достижении некой критической толщины  $h_c$  эта пленка под действием поверхностных волн, инициируемых ван-дер-ваальсовыми силами, самопроизвольно прорывается, позволяя каплям слиться. В зависимости от использованных теоретических моделей и характеристик исследуемых эмульсий значения  $h_c$ , полученные различными авторами, колеблются в значительном интервале от 5–10 [15, 16] до 150–250 нм [17].

Априори примем, по-видимому, минимальную для расплавов полимеров и близкую к теоретической ( $h_c = 5–10$  нм [15, 16]) толщину прослойки  $h = 20$  нм = 0.02 мкм. Рассчитаем суммарный объем исключенного слоя матрицы толщиной 0.02 мкм вокруг каждой капли ПММА, который явля-

ется функцией концентрации и размера частиц дисперской фазы. Воспользуемся кривой распределения 1 для бинарной смеси 45/55 ПММА/ПС (рис. 4в), свидетельствующей о наиболее вероятном диаметре частиц ПММА  $d = 1.4$  мкм. Для упрощения расчетов положим равенство плотностей компонентов и примем общий объем смеси равным 1.0 см<sup>3</sup>. Напомним также, что с учетом исключительного слоя матрицы радиус частиц ПММА увеличится с  $R = 0.70$  до  $R_1 = 0.72$  мкм. Тогда искомый объем сферического слоя вокруг одной такой частицы равен

$$v_{ex} = \frac{4}{3}\pi(R_1^3 - R^3) = \\ = 4.2\{(0.72 \times 10^{-4})^3 - (0.7 \times 10^{-4})^3\} = \\ = 0.13 \times 10^{-12} \text{ см}^3$$

При данной концентрации ПММА в смеси  $\phi_1 = 0.45$  см<sup>3</sup> число его частиц  $n$  и суммарный объем (или концентрация  $\phi_{ex}$ ) исключенного слоя матрицы составят соответственно

$$n = 3\phi_1 / 4\pi R^3 = 3.1 \times 10^{11}$$

$$\phi_{ex} = v_{ex}n = 0.13 \times 10^{-12} \times 3.1 \times 10^{11} = 0.04 \text{ см}^3$$

Как упоминалось ранее, эту долю объема также следует исключить из доли матрицы в тройной смеси как недоступную для размещения доменов ПММА. Тогда для рассматривавшихся ранее смесей двух составов имеем

$$c_1 \text{ ПММА} = 0.45 / \{0.45 + (0.50 - 0.05 - 0.04)\} = 0.52,$$

$$c_2 \text{ ПММА} = 0.45 / \{0.45 + (0.53 - 0.02 - 0.04)\} = 0.49$$

Даже при введении в бинарную смесь 45/55 ПММА/ПС только 1.0 мас. % ПП (состав 45/54/1) и учете предполагаемого исключенного объема матрицы реальная концентрация ПММА

$$C_3 \text{ ПММА} = 0.45 / \{0.45 + (0.54 - 0.01 - 0.04)\} = 0.48$$

становится сравнимой с той (0.48–0.50), при которой он формирует непрерывную фазу в бинарной смеси с ПС.

Приведенные выше элементарные расчеты подтверждаются экспериментально: всего 1.0 мас. % ПП, введенного в смесь 45/55 ПММА/ПС достаточно для перехода ПММА из дискретной в непрерывную фазу (рис. 6а).

Влияние двух дисперсных фаз при смешении является взаимным. Введение ПП инициирует переход ПММА в непрерывную фазу так же, как присутствие доменов ПММА способствует образованию ПП собственной непрерывной фазы.

В частности, в бинарной смеси ПП/ПС полипропилен формирует собственную сонепрерывную фазу при ~15 мас. %, тогда как в тройной – уже при 6–8 мас. %. Другими словами, две дисперсные фазы взаимно “вытесняют” друг друга в непрерывные фазы.

Увеличение содержания одной или обеих дисперсных фаз в тройной системе приводит к прогрессирующему недостатку свободного объема матрицы для их размещения в виде сферических частиц. Поэтому домены деформируются при смешении, оккупируя микрообъемы между частицами альтернативной фазы. Последнее приводит как к коалесценции доменов родственных фаз, так и повышению степени их дисперсности (увеличению удельной поверхности раздела фаз), фиксируемой на снимках.

В заключение следует обсудить способы количественной характеристики взаимонепрерывных фаз. В идеале компонент непрерывной фазы представляет собой одну частицу с весьма сложным изрезанным рельефом поверхности. Поэтому способы количественного описания подобной морфологии в терминах размера, формы и распределения по размерам доменов, как в случае дискретных структур, строго говоря, неприемлемы. Степень дисперсности сонепрерывных фаз можно было бы характеризовать с использованием универсального параметра, каким является удельная поверхность раздела фаз. Однако пока не предложены экспериментально измеряемые исходные данные для подобных расчетов. Дело в том, что исходным материалом для анализа фазовых структур являются микрофотографии ТЭМ или СЭМ, изображение на которых формируется в результате сечения объемной морфологии плоскостью. Как было показано выше, изображение непрерывной фазы при этом выглядит чаще всего как дисперсия дискретных частиц в матрице.

В связи с отсутствием специальных способов расчета параметров непрерывных структур было решено пользоваться известными. В частности, морфологию тройных смесей ПММА/ПС/ПП, которая выглядит на микрофотографиях как дисперсия частиц ПММА в матрице ПС, характеризовали традиционными параметрами, т.е. диаметром, фактором формы, распределением по диаметрам и т.п. Разумеется, они не дают полного представления о структуре непрерывной фазы. В то же время размеры видимых на фотографиях

фрагментов сетки, вероятно, могут быть использованы в качестве статистического параметра, отражающего степень дисперсности непрерывной фазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Utracki L.A. Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*, Munich: Hanser, 1989.
2. *Мирошников Ю.П., Виллиамс Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1594, 1606.
3. *Мирошников Ю.П.* // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 104.
4. *Лу Денчун, Мирошников Ю.П.* // Механика композит. материалов. 1994. № 2. С. 170.
5. *Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., Watkins V.H.* // *Polymer*. 1988. V. 29. № 9. P. 1598.
6. *Nakamura G., Inoue T.* // *Kobunshi Rombunshu*. 1990. V. 57. № 5. P. 409.
7. *Van Oene* // *J. Colloid Interface Sci.* 1972. V. 40. № 3. P. 448.
8. *Ван Оуэн Х.* // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
9. *Rumscheid F.D., Mason S.G.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1961. V. 16. № 2. P. 238.
10. *Meijer H.E.H., Lemstra P.J., Janssen J.M.H.* // *Macromol. Symp.* 1988. V. 16. № 1. P. 113.
11. *Wu S. Polymer Interface and Adhesion*. New York: Marcel Dekker, 1982. P. 80.
12. *Wu S.* // *Polymer Handbook* / Ed. By Brandrup J., Immergut E.N. New York: Wiley, 1989. P. VI/411.
13. *Летучий М.А., Клеппер Л.Я., Мирошников Ю.П.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 297.
14. *Мирошников Ю.П., Гольман А.М., Кулезнев В.Н.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1112.
15. *Chesters A.K.* // *Trans IChE*. А. 1991. V. 69. № 2. P. 259.
16. *Vinckier I., Moldenaers P., Terracciano A.M., Crizzuti N.* // *AIChE J.* 1998. V. 44. № 4. P. 951.
17. *Schoolenberg T.E., During F., Ingenbleek G.* // *Polymer*. 1998. V. 39. № 4. P. 765.

## Morphology of Multiphase Polymer Blends: Continuous Phase Formation in Ternary Systems

Yu. P. Miroshnikov\*, M. A. Letuchii\*, P. J. Lemstra\*\*, A. B. Govaert-Spoelstra\*\*,  
and Y. M. T. Engelen\*\*\*

\*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

\*\*Center for Polymers and Composites, Eindhoven University of Technology,  
PO Box 513, 5600 MB, Eindhoven, Netherlands

\*\*\*DSM Research,  
PO Box 18, 6160 MD, Geleen, Netherlands

**Abstract**—Morphology development in the immiscible ternary blends based on oligomers, liquid polymers, and high-molecular-mass PS, PMMA, and PP was studied. The phase structure of polymer systems was determined by methods of optical spectroscopy and electron (scanning and transmission) microscopy, in combination with selective phase dissolution (solvent leaching) and computer-aided image analysis. Small (1–5 wt %) PP additives produce a dual effect on a 45/55 PMMA–PS binary blend composition, leading to the transition from dispersed to continuous PMMA phase and increasing the degree of PMMA dispersion. This behavior is observed only for the blends where the spreading coefficients of both components are negative, which implies that no encapsulation of the inner phase takes place. A mechanism explaining this phenomenon is proposed and some problems pertaining to detection of the co-continuous phases in ternary polymer blends are discussed.