

УДК 541.64:536.7

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ СМЕШЕНИЯ СОВМЕСТИМЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ С СИЛЬНО РАЗЛИЧАЮЩЕЙСЯ ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2002 г. Ю. М. Бойко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 18.06.2001 г.

Принята в печать 07.03.2002 г.

Изучен процесс эволюции границы раздела совместимых аморфных полимеров, ПС и 2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО), в области $T_c - 33^\circ\text{C} \leq T \leq T_c + 10^\circ\text{C}$, где $T_c = 103^\circ\text{C}$ – температура стеклования ПС. Этот температурный диапазон соответствует низкотемпературной области $T < T_c - 100^\circ\text{C}$ для ПФО ($T_c = 216^\circ\text{C}$). Сопоставление изменения прочности σ , измеренной при сдвиге, на асимметричной границе раздела ПС–ПФО и симметричных границах раздела ПС–ПС и ПФО–ПФО показало, что процесс смешения ПС с ПФО на начальных стадиях ($t \leq 2$ мин) контролируется быстро диффундирующими компонентом (ПС). При $t \geq 2$ мин кинетика процесса не контролируется диффузией ни одного компонента, так как значения коэффициента взаимодиффузии и кажущейся энергии активации этого процесса E_a на границе раздела ПС–ПФО оказываются промежуточными между значениями соответствующих коэффициентов для ПС и ПФО.

ВВЕДЕНИЕ

При смешении двух совместимых, но имеющих различное химическое строение полимеров, благодаря специальному (донорно-акцепторному) взаимодействию, формируется гомогенная на уровне статистического сегмента смесь [1]. Особенностью совместимых пар полимеров, таких как ПС и 2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО), ПС и ПВМЭ (поливинилметиловый эфир), является большая разница в температуре стеклования T_c , превышающая 100°C . Поэтому в одних и тех же условиях молекулярная подвижность двух полимеров сильно различается. К настоящему времени все еще не выясненным остается вопрос, быстро или медленно диффундирующими компонентом контролируется процесс смешения. Наряду с полярными точками зрения о доминантной роли “быстрого” [2–4] или “медленного” компонента при их смешении [5, 6] существует точка зрения о двухстадийном процессе [7, 8]. Согласно этим представлениям, процессу взаимодиффузии предшествует

набухание “медленного” компонента “быстрым” при временах, меньших времени рептации τ (или времени полного обновления трубы) медленного компонента.

В перечисленных выше работах анализировались глубины диффузии порядка радиуса инерции макромолекулы R_a и больше (десятки–сотни нанометров) и времена $t > \tau$. В то же время исследование начальных стадий процесса представляется важным, так как формирование гомогенной смеси в расплаве начинается именно с постепенного исчезновения границ раздела между контактирующими частицами полимеров. Для этих целей в данной работе исследована эволюция границы раздела ПС–ПФО в области T_c ПС, т.е. в условиях крайне низкой молекулярной подвижности ПФО (при $T < T_c - 100^\circ\text{C}$). Вклад каждого из компонентов в данный процесс оценивали путем сопоставления кинетики роста прочности на симметричных границах раздела ПС–ПС и ПФО–ПФО, с одной стороны, и на асимметричной границе раздела ПС–ПФО, – с другой.

E-mail: Yuri.Boiko@pop.ioffe.rssi.ru (Бойко Юрий Михайлович).

ЭВОЛЮЦИЯ ПРОЧНОСТИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА

Изменение прочности материала на границе раздела σ может быть выражено соотношением, которое было предложено Wool и O'Connор [9] выше T_c и подтверждено экспериментально для температур как выше [10, 11], так и ниже T_c [12]

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_d, \quad (1)$$

где σ_0 – прочность в начальный момент контакта, обусловленная вкладом смачивания и (весьма ограниченной) "быстрой" диффузии в процессе достижения выбранной температуры на границе раздела и при охлаждении по окончании эксперимента [12] ($t \leq 4$ мин). Величина σ_d – это вклад "регулярной" диффузии сегментов, который выражается как $\sigma_d = \alpha t^{1/4}$ при $t < \tau$, коэффициент α – скорость возрастания прочности. При $t < \tau$ обычно наблюдается линейная зависимость σ от $t^{1/4}$ [11–14], несмотря на то, что теории Doi и Edwards [15] и Wool [16] предсказывают четыре динамических режима в этом диапазоне времен с различной временной зависимостью σ (причины такого поведения проанализированы в недавней работе [17]). Таким образом, эволюция прочности при постоянной температуре T может быть представлена следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha t^{1/4} \quad (2)$$

Значения σ_0 и α будут использованы ниже для анализа экспериментальных данных.

Константа α в формуле (2) выражается через коэффициент диффузии D выделенного участка цепи как [9]

$$\alpha = K D^{1/4}, \quad (3)$$

где K – постоянная.

Значение D зависит от температуры обычным образом [9]

$$D = K_1 T e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

Здесь E_a – энергия активации диффузии, R – универсальная газовая постоянная. После подстановки соотношения (4) в уравнение (3) значение α выражается как

$$\alpha = K(K_1)^{1/4} T^{1/4} e^{-E_a/4RT} \quad (5)$$

Логарифмическая форма этого уравнения имеет вид

$$\ln \alpha - 1/4 \ln T = -E_a/4RT + \ln K_2 \quad (6)$$

($K_2 = K(K_1)^{1/4}$).

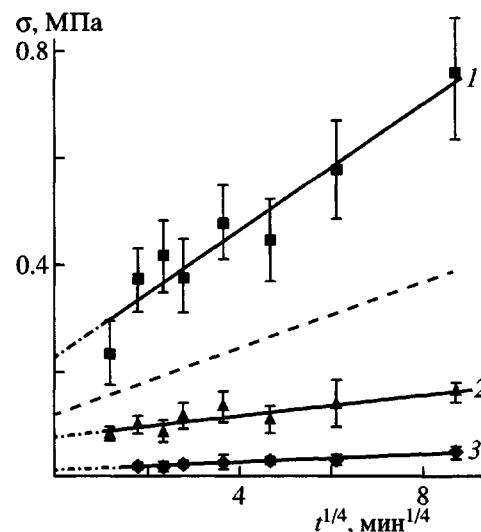


Рис. 1. Зависимость прочности от времени контакта для границ раздела ПС-ПС (1), ПС-ПФО (2) и ПФО-ПФО (3) после их выдержки при 90°C. Прямые соответствуют результатам анализа методом наименьших квадратов. Штриховая линия получена из экспериментальных значений σ для границ раздела ПС-ПС и ПФО-ПФО и соответствует $\sigma = 1/2(\sigma_{\text{пс-пс}} + \sigma_{\text{пфо-пфо}})$.

Подобный подход применялся ранее для ПЭЭК (полиэфирэфиркетон) [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали аморфные пленки атактического ПС ($M_w = 230 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.84$, $T_c = 103^\circ\text{C}$) и ПФО ($M_w = 44 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.91$, $T_c = 216^\circ\text{C}$) толщиной ~100 мкм. Адгезионные соединения формировали в диапазоне температур T от 55 до 156°C при длительности контакта t от 2 мин до 96 ч. Прочность сдвига на границе раздела измеряли при комнатной температуре. Подробнее методика эксперимента описана в работах [12, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости прочности по границе раздела ПС-ПС, ПФО-ПФО и ПС-ПФО от $t^{1/4}$ после контакта при 90°C. Как видно, для всех границ раздела наблюдали линейный рост прочности с $t^{1/4}$. Это указывает на диффузионный механизм процесса при $t \geq 2$ мин. Сам факт возможности ограниченной диффузии ниже T_c указанных полимеров был проанализирован в предыдущих работах [12, 18, 19]. Отметим лишь, что он объясняется повышенной молекулярной

Кинетические параметры кривых роста прочности при температуре залечивания 90°C (по данным рис. 1)

Граница раздела	$\alpha \times 10^3$, МПа/мин ^{1/4}	$\alpha/\alpha_{\text{ПС-ПС}}$	$D/D_{\text{ПС}}$	σ_0 , МПа	$\sigma_0/\sigma_0^{\text{ПС-ПС}}$
ПС–ПС	59.0	1	1	0.220	1
ПС–ПФО	$\frac{9.23}{31.24}$	$\frac{0.156}{0.53}$	$\frac{0.60 \times 10^{-3}}{0.79 \times 10^{-1}}$	$\frac{0.077}{0.117}$	$\frac{0.35}{0.53}$
ПФО–ПФО	3.47	0.059	1.2×10^{-5}	0.013	0.06

Примечание. В числителе – эксперимент, в знаменателе – расчет по уравнению (7).

подвижностью на поверхности полимера [20–22] и ее (по крайней мере, частичным) сохранением на начальных стадиях исчезновения границы раздела [19]. Экстраполяция зависимостей $\sigma(t^{1/4})$ к $t = 0$ дает значение прочности σ_0 . Таким образом, рост прочности на рис. 1 описывается уравнением (2).

Из данных рис. 1 также следует, что значения σ для границы раздела ПС–ПФО оказываются промежуточными между значениями σ для симметричных границ раздела ПС и ПФО. Поэтому для наглядности сопоставления там же показано развитие прочности, соответствующее среднегарифметическому значению прочности границ раздела ПС–ПС и ПФО–ПФО (штриховая прямая)

$$\sigma_{\text{ПС-ПФО}} = 1/2(\sigma_{\text{ПС-ПС}} + \sigma_{\text{ПФО-ПФО}}) \quad (7)$$

Как видно, экспериментальные значения прочности для границы раздела ПС–ПФО меньше значений, рассчитанных по формуле (7). Для количественной оценки вклада каждого из полимеров в значения σ_0 и σ_d в таблице приведены кинетические параметры прочности, полученные из анализа на рис. 1. Для удобства сопоставления значения α и значения σ_0 пронормированы по соответствующим значениям α и σ_0 для границы раздела ПС–ПС. В таблице также приведены значения коэффициента диффузии, нормированные по значению коэффициента самодиффузии ПС $D_{\text{ПС}}$ в соответствии с соотношением (8) и на основании формулы (3):

$$\frac{D}{D_{\text{ПС}}} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\text{ПС-ПС}}} \right)^4 \quad (8)$$

Сопоставление значений α указывает на то, что прочность на границе раздела ПС–ПФО возрастает в 6.4 раза медленнее, чем на границе раздела ПС–ПС, но в 2.7 раза быстрее, чем на границе раздела ПФО–ПФО. Это соответствует тому, что значение D для ПФО на 5 десятичных порядков меньше значения D для ПС, а экспериментальное значение $D_{\text{ПС-ПФО}}$ равноудалено от них на логарифмической шкале. Кроме того, последнее на 2 десятичных порядка меньше соответствующего расчетного (по уравнению (7)) значения D . Это свидетельствует о существенном замедлении диффузии ПС в ПФО по сравнению с самодиффузией ПС. Такое поведение указывает на то, что рост прочности, обусловленный диффузией при 90°C, не контролируется преимущественно каким-либо из компонентов.

Что касается экспериментального значения σ_0 на границе раздела ПС–ПФО, то оно сопоставимо с расчетным значением σ_0 и равно 70% от последнего (таблица). Значение σ_0 на границе раздела ПФО–ПФО составляет лишь 6% от значения σ_0 на границе раздела ПС–ПС. Это означает, что σ_0 в большей степени определяется “быстрым” компонентом, т.е. ПС.

При 90°C значение α для ПФО также равно 6% от соответствующего значения для ПС (таблица), что указывает на очень низкую молекулярную подвижность в ПФО при данной температуре, т.е. при $T_c - 126^\circ\text{C}$. На этом основании вкладом ПФО в прочность на границе раздела ПС–ПФО при $T \leq 90^\circ\text{C}$ в процессе дальнейшего анализа можно пренебречь.

На рис. 2а приведена зависимость $\sigma(t^{1/4})$ для границы раздела ПС–ПФО после выдержки при 113°C (что соответствует $T_c + 10^\circ\text{C}$ для ПС или $T_c - 103^\circ\text{C}$ для ПФО). Как следует из рис. 2а, полученная зависимость может быть аппроксимирована прямой несмотря на существенный разброс экспериментальных данных. Тем не менее, полученная кривая аппроксимируется лучше двумя линейными участками с точкой излома при $t^{1/4} \sim 4 \text{ мин}^{1/4}$ (рис. 2б).

Сопоставим эту точку с временем рептации ПС, которое может быть определено по уравнению

$$\tau = \langle R^2 \rangle / 3\pi^2 D, \quad (9)$$

(вектор длины цепи $\langle R \rangle = \sqrt{6} R_n$).

Значение коэффициента диффузии D ПС может быть определено по эмпирическому уравнению Фогеля–Фульчера

$$\lg(D/T) = A - B/(T - T_\infty), \quad (10)$$

где A и $B = 710$ – эмпирические константы; $T_\infty = 49^\circ\text{C}$ [16]. Зависимость константы A от молекулярной массы M дается соотношением [16]

$$A = -9.49 - 2\lg(M/255\,000) \quad (11)$$

Следовательно, для ПС с $M_n = 81 \times 10^3$ $A = -8.49$. Использование этих значений при $T = 113^\circ\text{C}$ дает $D = 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$.

Для ПС с $M_n = 83 \times 10^3$ $R_i = 87 \text{ \AA}$ ([23], нейтронное рассеивание). Использование значений $R_i = 87 \text{ \AA}$ и $D = 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ дает $\tau = 4.3 \text{ ч}$, т.е. $\tau^{1/4} \sim 4 \text{ мин}^{1/4}$. Таким образом, точка излома на рис. 2б коррелирует с временем рептации ПС. Эта корреляция наблюдается несмотря на то, что прочность в точке излома на рис. 2б в 20 раз меньше значения $\sigma = 7.2 \text{ МПа}$, достигаемого при $t = \tau$ для полностью исчезнувшей границы раздела ПС–ПС с молекулярными характеристиками, близкими к изученному здесь ПС ($M_w = 2.62 \times 10^5$, $M_n = 1.43 \times 10^5$) [13]. Для участка $t < \tau$ ($t^{1/4} < 4 \text{ мин}^{1/4}$) $\sigma_0 = 0.205 \text{ МПа}$ и $\alpha = 0.0413 \text{ МПа}/\text{мин}^{1/4}$.

На рис. 3 показаны зависимости σ_0 от T . Видно, что для трех границ раздела наблюдается монотонный рост σ_0 с повышением T , наиболее резкий – для границы раздела ПС–ПС. При 90 – 120°C значение σ_0 для границы раздела ПФО–ПФО практически не зависит от T и составляет немногим более 0.01 МПа . Однако в этом же диапазоне температур наблюдается интенсивный рост σ_0 для границы раздела ПС–ПФО; полученные величины σ_0 в 8–20 раз больше значений σ_0 для границы раздела ПФО–ПФО. Кроме того, σ_0 для границы раздела ПС–ПФО при $T = 70$ – 90°C близки к значениям $1/2\sigma_0$ (ПС–ПС) (штриховая линия) и составляют 50–75% от них. Эти факты свидетельствуют о том, что термически активированный рост прочности при малых временах для области $T \leq T_c(\text{ПС}) + 10^\circ\text{C}$ на границе раздела ПС–ПФО преимущественно определяется более подвижным ПС.

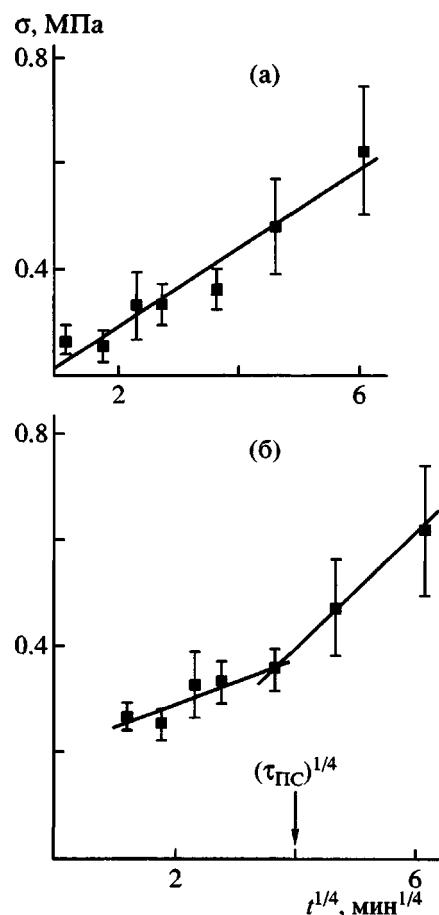


Рис. 2. Зависимость прочности от времени контакта для границ раздела ПС–ПФО после выдержки при 113°C , аппроксимированная одним (а) и двумя (б) линейными участками.

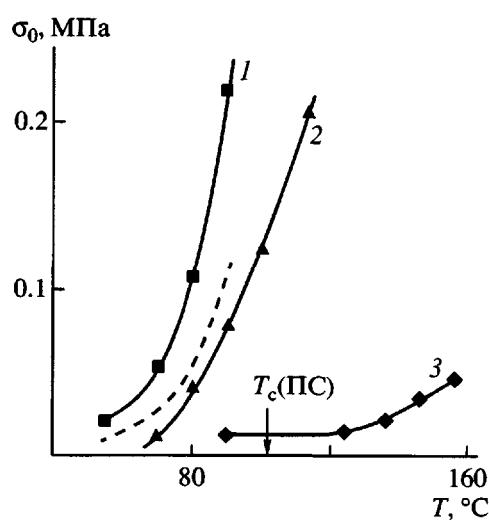


Рис. 3. Зависимости σ_0 от температуры контакта для границ раздела ПС–ПС (1), ПС–ПФО (2) и ПФО–ПФО (3), полученные экстраполяцией кривых $\sigma - t^{1/4}$ [12] к $t = 0$. Штриховая линия соответствует $\sigma_0 = 1/2\sigma_0(\text{ПС–ПС})$.

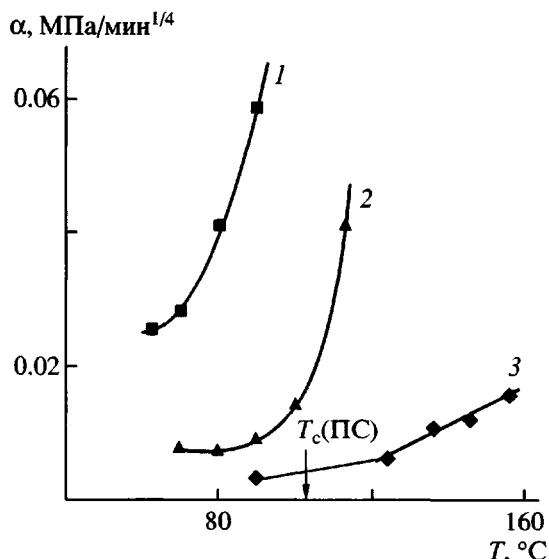


Рис. 4. Зависимости α (анализ кривых $\sigma - t^{1/4}$ из работы [12]) от температуры контакта для границ раздела ПС–ПС (1), ПС–ПФО (2) и ПФО–ПФО (3).

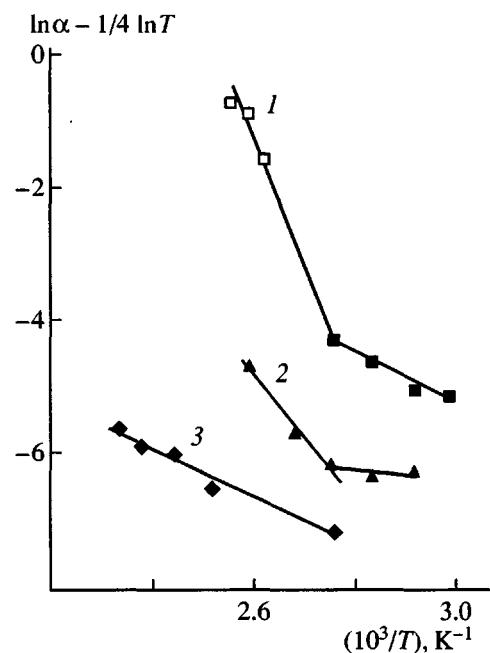


Рис. 5. Зависимости $\ln \alpha - 1/4 \ln T$ от обратной температуры контакта для границ раздела ПС–ПС (1), ПС–ПФО (2) и ПФО–ПФО (3). Светлые точки отвечают значениям $\ln \alpha - 1/4 \ln T$ для границ раздела ПС–ПС, полученным из анализа данных работы [13] для ПС с $M_n = 143 \times 10^3$ и $M_w = 262 \times 10^3$.

На рис. 4 приведены зависимости α от температуры формирования смеси. Как видно, α возрастает с повышением T для любых границ раздела. При этом α для границы раздела ПС–ПФО при

70–90°C в 4–6 раз меньше соответствующих значений α для границы раздела ПС–ПС. Так как $\alpha \sim D^{1/4}$, это означает, что величина $D_{\text{ПС-ПФО}}$ на 2–3 десятичных порядка меньше $D_{\text{ПС}}$ в указанном диапазоне температур. С повышением температуры от 70 до 90°C α для границы раздела ПС–ПФО увеличивается всего на 15%, в то время как для границы раздела ПС–ПС рост составляет 100%. Это свидетельствует о том, что заметное ускорение диффузии сегментов ПС с температурой при $T < T_c - 13^\circ\text{C}$ в значительной (и практически одинаковой) мере блокируется малоподвижным ПФО. С дальнейшим повышением T наблюдается более интенсивный рост α для границы раздела ПС–ПФО. Так, с увеличением температуры от 100 до 113°C α возрастает в 3 раза.

Проанализируем данные рис. 4 с помощью уравнения (6). Для этого на рис. 5 представлены зависимости $(\ln \alpha - 1/4 \ln T)$ от $1/T$. По углу наклона зависимостей определим кажущуюся энергию активации E_a процесса развития прочности, обусловленного "регулярной диффузией" сегментов для трех границ раздела. Для границы раздела ПФО–ПФО $E_a = 117$ кДж/моль в диапазоне 90–156°C. Для границы раздела ПС–ПС $E_a = 121$ кДж/моль при $T \leq 90^\circ\text{C}$ ($T \leq T_c - 13^\circ\text{C}$) (темные квадраты). При $T_c - 13^\circ\text{C} \leq T \leq T_c + 18^\circ\text{C}$ (по результатам анализа данных Kline и Wool [13] (светлые квадраты)) $E_a = 586$ кДж/моль. Наконец, для границы раздела ПС–ПФО значения E_a при $T \geq 90^\circ\text{C}$ и $T \leq 90^\circ\text{C}$ составляют 301 и 25 кДж/моль соответственно. Более высокие значения E_a при $T \geq T_c - 13^\circ\text{C}$ для границ раздела ПС–ПФО и ПС–ПС указывают на вовлечение в процесс диффузии более протяженных участков цепи ПС, подвижность которых блокируется при $T \leq T_c - 13^\circ\text{C}$.

Для сопоставления роста прочности при малых и больших временах контакта на рис. 6 приведены температурные зависимости отношения экспериментальных значений σ при $t = 3$ и 24 ч к значению σ при $t = 2$ мин. Как следует из данных рис. 6а, отношение $\sigma_{3\text{ ч}}/\sigma_{2\text{ мин}}$ монотонно уменьшается с повышением температуры, вплоть до 1.3 при $T = 113^\circ\text{C}$, т.е. в этом случае σ увеличивается за 3 ч лишь на 30%, что указывает на возрастание вклада "быстрой диффузии" с повышением температуры. В рассматриваемом температурном диапазоне отношение $\sigma_{3\text{ ч}}/\sigma_{2\text{ мин}} < 2$, т.е. за начальные 2 мин контакта достигается более 50% от прочности после контакта в течение 3 ч. Отметим, что в таком диапазоне времен значение $\sigma_{3\text{ ч}}/\sigma_{2\text{ мин}}$ не чувствительно к T_c ПС. Из рис. 6б видно, что для большего диапазона времен величина $\sigma_{24\text{ ч}}/\sigma_{2\text{ мин}}$ также уменьшается с увеличением T до 100°C, по-

сле чего наблюдается рост этого отношения до 2.3 при 113°C. Следовательно, только при временах порядка τ (ПС) начинается заметный вклад диффузии ПС в прочность границы раздела ПС–ПФО.

ДИСКУССИЯ

Энергия разрушения G для симметричных границ раздела ПС и ПФО с прочностью 0.02 МПа составляет $\sim 2W_k$, где W_k – обратимая работа когезии, которая затрачивается только на преодоление сил физического притяжения между двумя контактирующими поверхностями ПС или ПФО [24]. Поэтому значения G для минимальных величин σ_0 (порядка 0.01 МПа) на рис. 3 близки по порядку W_k . Следовательно, эти значения могут характеризовать вклад смачивания, а область $\sigma_0 > 0.01$ МПа отвечает (весьма ограниченной) диффузии кинетических единиц в процессе достижения выбранной температуры при контакте на границе раздела после помещения образцов в пресс и последующего охлаждения (до комнатной температуры) по окончании эксперимента (суммарно 3–4 мин). Тот факт, что σ_0 на границе раздела ПС–ПФО сопоставимы с $1/2\sigma_0$ границы раздела ПС–ПС, указывает на то, что на самых ранних стадиях контакта скорость такой “быстрой” диффузии сегментов ПС замедляется малоподвижным ПФО незначительно. Кроме того, с повышением T от 70 до 90°C σ_0 на границе раздела ПС–ПФО возрастает больше (в 7 раз), чем на границе раздела ПС–ПС (в 4.2 раза) (рис. 3). Такому поведению способствует специфическое взаимодействие между сегментами ПС и ПФО.

Полагаем, что уже за столь короткий период времени между слоями ПС и ПФО образуется переходный слой смеси, и последующий процесс исчезновения границы раздела ПС–ПФО может быть упрощенно рассмотрен как “рассасывание” двух границ раздела: ПС–смесь и ПФО–смесь. При выбранной температуре эффективнее исчезает граница раздела ПС–смесь, так как T_c (ПС) $< T_c$ (смесь) $< T_c$ (ПФО). В то же время прочность адгезионного соединения определяется прочностью более слабой из двух зон контакта, т.е. ПФО–смесь. Этим может объясняться наблюдаемый на рис. 1 более медленный рост σ_d на границе раздела ПС–ПФО по сравнению с увеличением $1/2\sigma_d$ на границе раздела ПС–ПС.

При $T \geq 90^\circ\text{C}$ значение $E_a = 301$ кДж/моль для границы раздела ПС–ПФО. Это – промежуточное значение между E_a для симметричных границ раздела (117 и 586 кДж/моль для ПФО и ПС соответственно). При $T \leq 90^\circ\text{C}$ значение E_a (ПС–ПФО) =

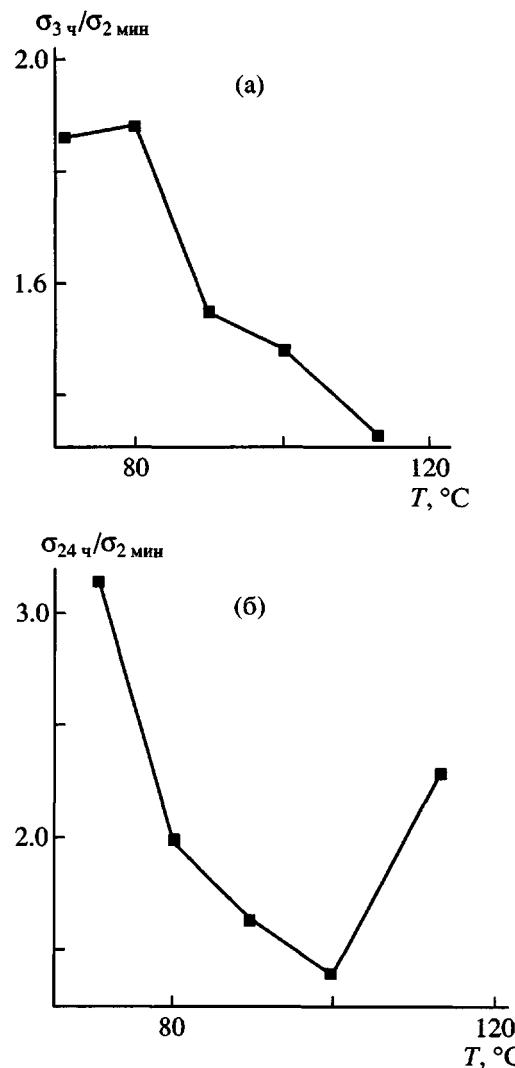


Рис. 6. Зависимости отношения прочности при $t = 3$ (а) и 24 ч (б) к прочности при $t = 2$ мин от температуры контакта ПС с ПФО.

$= 1/5 E_a$ (ПС–ПС), а при $T = 90^\circ\text{C}$ $D_{\text{ПС}} > D_{\text{ПС-ПФО}} > D_{\text{ПФО}}$. Поэтому можно полагать, что процесс диффузационного развития прочности на границе раздела ПС–ПФО при $t > 2$ мин не определяется только одним из компонентов. Такое же поведение наблюдали для совместимой пары ПС–ПВМЭ: $D_{\text{ПВМЭ}} > D_{\text{ПС-ПВМЭ}} > D_{\text{ПС}}$ (ослабленная ИК-спектроскопия полного внутреннего отражения), но в области T_c медленного компонента (ПС) [8].

Значения E_a , полученные в данной работе и характеризующие вклад σ_d , меньше величин E_a для границ раздела ПС–ПС, ПФО–ПФО и ПС–ПФО, которые составляют соответственно 414 (при $T \leq T_c - 13^\circ\text{C}$), 339 (при $T \leq T_c - 70^\circ\text{C}$) и 602 кДж/моль ($T \leq T_c$ (ПС) – 3°C). Последние определены из тем-

пературных зависимостей фактора сдвига зависимостей $\sigma - \lg t$, которые характеризуют суммарный вклад σ_0 и σ_d [25]. Это указывает на существенный вклад в значение E_a "быстрой" диффузии на начальных стадиях контакта ($t \sim 0$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение развития прочности на границе раздела совместимых аморфных полимеров, ПС и ПФО, с резко отличающейся (на 113°C) T_c показало, что в области T_c "быстрого" компонента (ПС) при малых временах (<2 мин) данный процесс контролируется этим компонентом. Интенсивное межфазное смешение ПС и ПФО при столь малых временах, даже ниже T_c обоих полимеров, обеспечивает не менее 50% прочности, развивающейся при последующем контакте, который продолжается на 2 десятичных порядка дольше. Возрастание вклада быстро диффундирующего компонента наблюдается лишь при достижении его времени рептации. При $t > 2$ мин процесс смешения в области T_c ПС не контролируется диффузией какого-либо одного из компонентов.

Автор искренне благодарен профессору R.E. Prud'homme (Laval University, Quebec) за гостеприимство, возможность использования лабораторного оборудования и обсуждение результатов этой работы. Автор также благодарен the Natural Science and Engineering Research Council of Canada за финансовую поддержку работы (NATO Science Fellowship).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
2. Kramer E.J., Green P.F., Palstrom C.J. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P. 473.
3. Composto R.J., Kramer E.J., White D.M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2580.
4. Sillescu H. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 519.
5. Brochard F., Jouffroy J., Levinson P. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. P. 6387.
6. Binder K. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 12. P. 6387.
7. Brochard F., de Gennes P.-G. // Europhys. Lett. 1986. V. 1. № 5. P. 221.
8. Jabbari E., Peppas N.A. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 9. P. 2175.
9. Wool R.P., O'Connor K.M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 10. P. 5953.
10. Vorenkamp E.J., Ruiten van J., Kroesen F.A., Meyer J.G., Hoekstra J., Challa G. // Polym. Commun. 1989. V. 30. № 4. P. 116.
11. Cho B.-R., Kardos J.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. № 9. P. 1435.
12. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
13. Kline D.B., Wool R.P. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 1. P. 52.
14. Jud K., Kausch H.-H., Williams J.G. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 1. P. 204.
15. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986.
16. Wool R.P. Polymer Interfaces: Structure and Strength. New York: Hanser Press, 1995.
17. Бойко Ю.М. // Высокомолек. соед. (в печати).
18. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3708.
19. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1998. V. 36. № 4. P. 567.
20. Mayes A.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3114.
21. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
22. Zhang X., Tasaka S., Inagaki N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 2000. V. 38. № 5. P. 654.
23. Benoit H.J. // J. Macromol. Sci. Phys. 1976. V. 12. № 1. P. 27.
24. Бойко Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 542.
25. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 4. P. 825.

Initial Stages in Blending Compatible Amorphous Polymers with Strongly Different Glass Temperatures

Yu. M. Boiko

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—The evolution the interface between the compatible amorphous polymers polystyrene and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) was studied in the interval $T_g - 33^\circ\text{C} \leq T \leq T_g + 10^\circ\text{C}$, where $T_g = 103^\circ\text{C}$ is the glass transition temperature of polystyrene. This temperature range corresponds to the low-temperature region $T < T_g - 100^\circ\text{C}$ for PPO ($T_g = 216^\circ\text{C}$). By comparing the changes in the shear strength σ at the PS-PPO asymmetric interface and the PS- \bar{P} S and PPO-PPO symmetrical interfaces, it was shown that the process of PS mixing with PPO at the initial stages ($t \leq 2$ min) is controlled by the rapidly diffusing component (polystyrene). At $t \geq 2$ min, the kinetics of the process is not controlled by the diffusion of either component, because the values of the interdiffusion coefficient and the apparent activation energy E_a of this process at the PS-PPO interface turn out to be intermediate between the values of the corresponding coefficients for PS and PPO.